セメント化学専門委員会報告

REPORT OF THE TECHNICAL COMMITTEE ON CEMENT CHEMISTRY

C-13

JIS R 5202 セメントの化学分析方法への ICP 発光分光分析の適用に関する検討

Study on application of ICP atomic emission spectroscopy for chemical analysis of cements

2022 年 10 月

(Oct. 2022)

一般社団法人セメント協会

JAPAN CEMENT ASSOCIATION

序

2018 年に実施した JIS の定期見直し調査のためのアンケートにおいて、JIS R 5202（セメントの化学分析方法）への ICP 発光分光分析の適用に関して要望があったことから、セメント化学委員会では、ICP 発光分光分析による定量方法について検討を行った。さらに、検討した定量方法の妥当性および汎用性を確認するため、複数の試験所による共同試験を実施した。

本委員会報告は、それらの結果を取り纏めたものである。

一般社団法人　セメント協会　セメント化学専門委員会

委員長	髙橋　智彦	UBE 三菱セメント株式会社 （三菱マテリアル株式会社）	（2021 年 7 月就任）
	岡田　昌巳	宇部興産株式会社	（2021 年 7 月退任）
委　員	堀田　卓秀	株式会社トクヤマ	
	細川　佳史	太平洋セメント株式会社	
	殿河内　仁	UBE 三菱セメント株式会社 （宇部興産株式会社）	（2021 年 7 月就任） （2022 年 3 月退任）
	安藤　克美	デンカ株式会社	
	金井　謙介	住友大阪セメント株式会社	
事務局	早川　友幸	一般社団法人セメント協会	
	中曽　和弘	一般社団法人セメント協会	（2021 年 3 月退任）
	水野　哲成	一般社団法人セメント協会	

［目次］

1.　はじめに…… 1
2.　検量線および試料溶液の測定…… 2
2.1　実験方法…… 2
2.1.1　対象の化学成分…… 2
2.1.2　試料溶液…… 2
2.1.3　検量線…… 4
2.1.4　検量線溶液…… 4
2.1.5　試料溶液…… 5
2.1.6　測定条件…… 6
2.1.7　定量値の計算および判定…… 6
2.2　実験結果…… 7
2.2.1　酸化アルミニウム…… 7
2.2.2　酸化鉄(Ⅲ)…… 21
2.2.3　酸化カルシウム…… 32
2.2.4　酸化マグネシウム…… 36
2.2.5　三酸化硫黄…… 44
2.2.6　酸化ナトリウム…… 48
2.2.7　酸化カリウム…… 52
2.2.8　酸化チタン(Ⅳ)…… 57
2.2.9　酸化りん(Ⅴ)…… 65
2.2.10　酸化マンガン(Ⅱ)…… 69
2.2.11　まとめ…… 73
3.　混合標準液の適用の可否…… 74
3.1　検討対象…… 74
3.2　市販の標準液の組成…… 74
3.3　マトリックスの影響の確認…… 74
3.4　定量値の確認…… 79
4.　共同試験…… 82
4.1　共同試験の概要…… 82
4.2　共同試験の結果…… 85
4.3　まとめ…… 93
5.　総括…… 94

1.　はじめに

セメント関係における ICP 発光分光分析装置の適用としては、セメント協会標準試験方法 JCAS I-52（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）が 2000 年に制定されて以来、セメント中の微量成分の定量方法として汎用的に使用されている。また、ICP 発光分光分析装置は電気加熱式原子吸光装置と同様に極少量の化学成分の定量のために適用されたものであるが、装置の特性として検量線の直線範囲が広いことから、2010 年に制定されたセメント協会標準試験方法 JCAS I-14（セメント製造用原料の化学分析方法）においては、酸化鉄(Ⅲ)、酸化マグネシウム、酸化チタン(Ⅳ)、酸化りん(Ⅴ)、酸化マンガン(Ⅱ)および可溶性二酸化けい素の定量方法（標準添加法）として、ICP 発光分光分析が規定され、その適用の範囲が広がっている。なお、セメントの蛍光Ｘ線分析用標準物質は、完全分析による標準値が必要であることから、近年の当該の標準物質は、JCAS I-14 を用いて標準値が値付けされている。

そのような状況において、2018 年に実施した JIS の定期見直し調査のためのアンケートで、セメント関係の種々の定量方法として汎用的に使用されるようになった ICP 発光分光分析装置の適用に関する要望があった。そのため、JIS R 5202：2015（セメントの化学分析方法）への追加の定量方法となることから、試料溶液は従来の調製方法によって調製した試料溶液を用いて、従来の吸光光度法やフレーム原子吸光法で適用されている「検量線法」を検討し、日本産業規格としての妥当性・汎用性を確認するため、複数の試験所による共同試験を実施した。

2.　検量線および試料溶液の測定

2.1　実験方法

2.1.1　対象の化学成分

JIS R 5202 で規定されている 12 種類の化学成分の内、SiO_2 は酸性の溶液中ではけい酸イオンの一部が析出する可能性が高いため、Cl は一連の分析体系とは異なる試料溶液を用いた複数の定量方法として規定されているため、Al_2O_3、Fe_2O_3、CaO、MgO、SO_3、Na_2O、K_2O、TiO_2、P_2O_5 および MnO の 10 種類の化学成分について検討を行った。

なお、SO_3 は ICP 発光分光分析では三酸化硫黄と硫化物硫黄や低次の硫黄酸化物を分離して定量することができないため、実試料による検討は普通ポルトランドセメントのみで行った。

2.1.2　試料溶液

試料溶液は**図 2-1** に示す試料溶液(A)および試料溶液(F)を用いて検討を行った。JIS R 5202 では、試料溶液(A)は Al_2O_3、Fe_2O_3、CaO、MgO、Na_2O、K_2O、P_2O_5 および MnO の、試料溶液(F)は SO_3 および TiO_2 の測定に用いられている。

参考として、試料溶液(A)および試料溶液(F)の具体的な調製方法を次ページに示す。

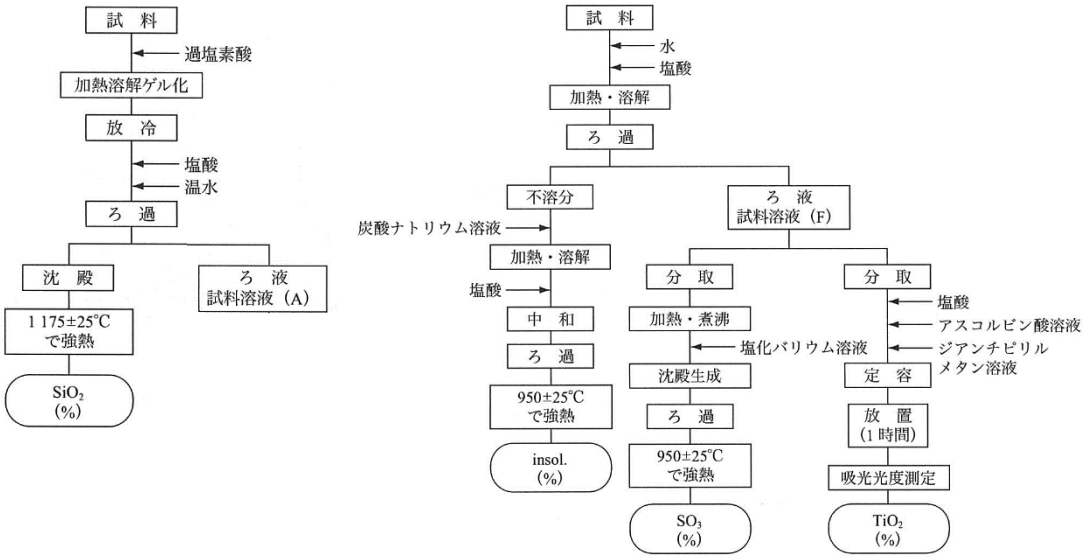


図 2-1　JIS R 5202 の分析フロー(一部抜粋)

【参考：試料溶液(A)の調製方法】

7.3　試料の量り採り量

試料は，約 1 g を 0.000 1 g まで量り採る。

7.4　操作

定量操作は，次の手順によって行う。

a) 試料を乾燥したビーカー100 mL に入れ，過塩素酸 (60 %) 10 mL を加え，ガラス棒でかき混ぜて溶解する。

b) 砂浴上[6] で加熱し，内容物がはね飛ばないように注意して水分を蒸発させ，過塩素酸の白煙が出始めたら時計皿でふたをして[7]，ビーカーの底を少し砂にうずめるようにして，更に，5 分間加熱を続ける。

c) ビーカーを砂浴から降ろして放冷した後，時計皿を水で洗って取り除き，塩酸 (1＋1) 5 mL 及び温水約 20 mL を加えてかき混ぜ，ゼリー状の大きな塊をガラス棒でよくつぶす。

d) **JIS P 3801** に適合したろ紙（5 種 B，110 mm）を用いてろ過し，温水で 10～12 回洗浄する。ろ液はビーカー500 mL に受け，室温まで冷却した後，全量フラスコ 250 mL に洗い移し，標線まで水を加えて振り混ぜる。この溶液を試料溶液 (A) とし，酸化アルミニウムなどの定量に用いる。

【参考：試料溶液(F)の調製方法】

6.3　試料の量り採り量

試料は，約 1 g[4] を 0.000 1 g まで量り採る。

注[4]　対応国際規格では，量り採り範囲を 1.00±0.05 g と規定している。

6.4　操作

定量操作は，次の手順によって行う。

a) 試料を乾燥したビーカー200 mL に入れ，水約 20 mL を加え，ガラス棒でかき混ぜて試料を分散させながら，塩酸 (1＋1) 10 mL を加えて溶かす。このとき，必要ならば溶液を少し温め，未溶解の塊は，ガラス棒の先でよくつぶし，可溶分を完全に溶かす。

b) 温水を加えて 50 mL とし，時計皿でふたをして水浴上で 10 分間加熱する。

c) **JIS P 3801** に適合したろ紙（5 種 B，110 mm）を用いてろ過し[5]，温水で 8 回洗浄する。ろ液及び洗液はビーカー500 mL に受け，室温まで冷却する。その後，全量フラスコ 250 mL に洗い移し，標線まで水を加えて振り混ぜる。この溶液を試料溶液 (F) とし，三酸化硫黄及び酸化チタン (IV) の定量に用いる。

なお，酸化チタン (IV) の定量を行わない場合には，ビーカーに受けたろ液及び洗液をそのまま保存して三酸化硫黄の定量に用いる。

2.1.3　検量線

JIS R 5202 の機器分析で採用されている検量線法を用い、一次回帰式で検量線を作成した。

また、具体的な検量線の範囲は、試料溶液をなるべく希釈しないで測定ができるように考慮し、含有率が高めの化学成分はポルトランドセメントおよび高炉セメントB種の含有率を踏まえた範囲、少量成分は 50mg/L までとした。ただし、Ca の影響の確認に用いる検量線の範囲は 100mg/L までとした。

2.1.4　検量線溶液

(1) 標準原液

標準原液は、**表 2-1** に示す市販の標準液(1000mg/L)を用い、酸化物として 1000mg/L の標準原液を調製した。

表 2-1　使用した市販の標準液

成分	市販の標準液の成分
Al	アルミニウム・硝酸(0.2mol/L)溶液
Fe	鉄・硝酸(0.2mol/L)溶液
Ca	炭酸カルシウム・硝酸(0.1mol/L)溶液
Mg	マグネシウム・硝酸(0.1mol/L)溶液
$SO_3(SO_4^{2-})$	硫酸ナトリウム水溶液
Na	塩化ナトリウム水溶液
K	塩化カリウム水溶液
Ti	チタン・塩酸(16w/w%)溶液
$P(PO_4^{3-})$	りん酸二水素カリウム水溶液
Mn	マンガン・硝酸(0.1mol/L)溶液

(2) マトリックス

検量線溶液は、目的の化学成分の濃度になるように標準原液、試料溶液と同等の酸濃度になるように酸（過塩素酸、塩酸)、Ca 濃度をセメントの CaO 含有率 60%と仮定した濃度になるようにマトリックス用カルシウム標準原液を用いて調製した。なお、Ca の影響を確認する場合には酸濃度のみを調整した検量線溶液を調製した。さらに、試料溶液を希釈して測定に用いる場合には、検量線溶液のマトリックス(酸濃度および Ca 濃度)は希釈した試料溶液の希釈率に合わせて調製した。

具体的なセメント試料溶液の酸濃度および Ca 濃度（60%仮定）を以下に示す。

[酸濃度]

・試料溶液(A)の場合

　過塩素酸(60%)：10mL/250mL　→　過塩素酸：0.37mol/L

　塩酸(1+1)：5mL/250mL　→　塩酸：0.12mol/L

・試料溶液(F)の場合

　塩酸(1+1)：10mL/250mL　→　塩酸：0.24mol/L

[Ca 濃度]

・試料溶液(A)、試料溶液(F)の調製方法：1.0g/250mL → 4.0g/L

・セメント中の CaO 量を 60%と仮定した場合の Ca 濃度：

$$4.0\text{g/L} \times 0.6 \times 40.08 / 56.08 = 1.7\text{g-Ca/L}$$

(3) マトリックス補正用カルシウム標準原液の調製方法

【試料溶液(A)用】

試薬の炭酸カルシウム（アルカリ分析用）42.83g を量り採り、塩酸(1+1) 200mL および過塩素酸(60%) 400mL を徐々に加えて溶かし、1000mL に定容した。

【試料溶液(F)用】

試薬の炭酸カルシウム（アルカリ分析用）42.83g を量り採り、塩酸(1+1) 400mL を徐々に加えて溶かし、1000mL に定容した。

2.1.5 試料溶液

(1) セメント試料

化学分析用標準物質 211S を用いて試料溶液(A)および試料溶液(F)を調製した。ただし、高炉セメント B 種は MgO の含有率が普通ポルトランドセメントに比べて高いが、化学分析用の高炉セメントの標準物質がないことから、蛍光Ｘ線分析用の認証標準物質 CRM-2（高炉セメント B 種）を用いて試料溶液を調製し、MgO の測定を行った。

[備考]

CRM-2 は蛍光Ｘ線分析用の標準物質であり、完全分析により認証値を値付けしているため、酸可溶分分析である JIS R 5202 により調製した試料溶液では、認証値に対して定量値が若干小さくなる可能性がある。

(2) 化学分析用標準物質 211S の亜鉛およびストロンチウムによる標準値の補正

蛍光Ｘ線分析用の標準物質の標準値を値付けする場合、湿式分析で求めた Al_2O_3 は同時に測定される Zn の補正、湿式分析で求めた CaO は同時に測定される Sr の補正を行っている。一方、211S は JIS R 5202 のための化学分析用標準物質であるため、標準値の値付けに際して、それらの補正は行っていない。ICP 発光分光分析の場合、Al と Zn、Ca と Sr はそれぞれ別々に測定されるため、補正した Al 量および Ca 量により検討する必要がある。

そのため、211S の Zn および Sr の含有量を求めて酸化物に換算した含有率を**表 2-2** に、それらを基に補正した 211S の Al_2O_3 と CaO の標準値を**表 2-3** に示す。

表 2-2 211S の ZnO および SrO の含有率

化学成分	含有率(%)
ZnO	0.11
SrO	0.08

表 2-3 補正した 211S の標準値

成分	標準値 (%)	補正した標準値 (%)
Al_2O_3	5.60	5.53
CaO	64.25	64.21

2.1.6　測定条件

(1) 分析装置および装置条件

ICP 発光分光分析装置は半導体検出器を備えた、同時に多元素の測定が可能な装置を、ネブライザーは標準の同軸型ネブライザーを使用した。また、装置条件を以下に示す。

[装置条件]

RF 出力：	1150 (W)
プラズマガス流量：	12 (L/min)
補助ガス流量：	1 (L/min)
キャリヤーガス流量：	0.7 (L/min)
観測方向：	アキシャル測光（軸方向）

(2) 検量線用溶液および試料溶液の測定

ICP 発光分光分析装置により各元素に対して複数の波長を用いて、検量線用溶液および試料溶液の測定（3 回繰り返し）を行った。

2.1.7　定量値の計算および判定

(1) 定量値の計算

各種セメントの化学成分の含有率から必要な検量線の範囲を推定して、その範囲で検量線(1 次回帰式)を作成し、試料溶液中の各化学成分の定量値を求めた。

(2) 定量値の判定

化学分析用セメント標準物質 211S および蛍光Ｘ線分析用認証標準物質 CRM-2 の標準値と検量線から求めた定量値との差を確認し、ICP 発光分光分析の適用が可能かを判定した。

2.2 実験結果

2.2.1　酸化アルミニウム

酸化アルミニウムの測定に用いた検量線溶液の濃度と測定波長、検量線溶液の直線性および実験結果を以下に示す。

(1) 検量線溶液の濃度と測定波長

「セメントの常識」(セメント協会編) に記載されている「セメントの化学分析結果の例」などを参考に検量線の範囲を決定した (**表 2-4** 参照)。なお、市販の標準液 Al 1000mg/L(Al_2O_3 1890mg/L) から高炉セメント B 種に対応できる範囲の検量線溶液を調製することは実用的でないため、試料溶液を希釈しない場合の検量線溶液の範囲は 0mg/L～250mg/L までとした。

【普通ポルトランドセメント】

	セメント中の Al_2O_3 の含有率	試料溶液中の Al_2O_3 の濃度
セメントの常識 (2013 年版)	5.28%	211.2mg/L
セメントの常識 (2020 年版)	5.33%	213.2mg/L
化学分析用標準物質 (211S)	5.60%	224.0mg/L

【高炉セメント B 種】

	セメント中の Al_2O_3 の含有率	試料溶液中の Al_2O_3 の濃度
セメントの常識 (2013 年版)	8.90%	356.0mg/L
セメントの常識 (2020 年版)	8.82%	352.8mg/L
蛍光Ｘ線分析用標準物質 (CRM-2)	8.94%	357.6mg/L

表 2-4　酸化アルミニウムの検量線溶液の濃度

設定濃度 (mg/L)	実際の濃度(mg/L)	
	(Al_2O_3 として)	(Al として)
0	0.00	0.00
10	9.51	5.04
20	19.03	10.07
40	38.06	20.14
60	57.08	30.21
80	76.11	40.28
100	95.14	50.35
120	114.17	60.42
160	152.22	80.56
200	190.28	100.70
250	237.85	125.88

※使用したアルミニウム標準液の濃度：1007mg/L

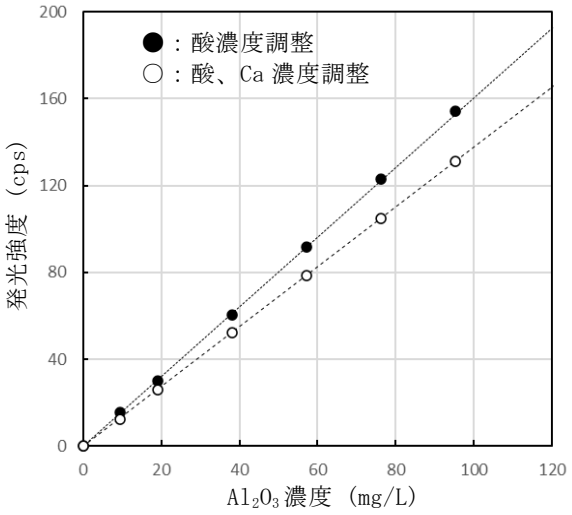
【測定波長】

185.593nm
220.462nm
236.705nm
237.312nm
266.039nm
308.215nm
309.271nm
394.401nm
396.152nm

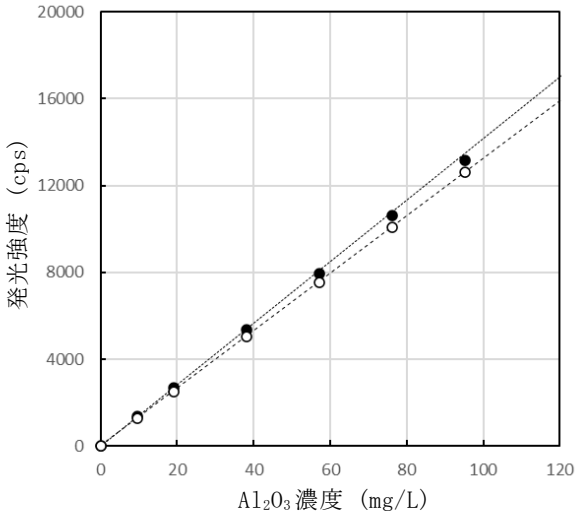
(2) 検量線溶液に対するカルシウムの影響

0～100mg/L の範囲における検量線用溶液に対するカルシウムの影響の結果を**図 2-2** に示す。カルシウムの有無で発光強度に差がある波長があったことから、酸濃度およびカルシウム濃度を調整した検量線溶液を用いることとした。

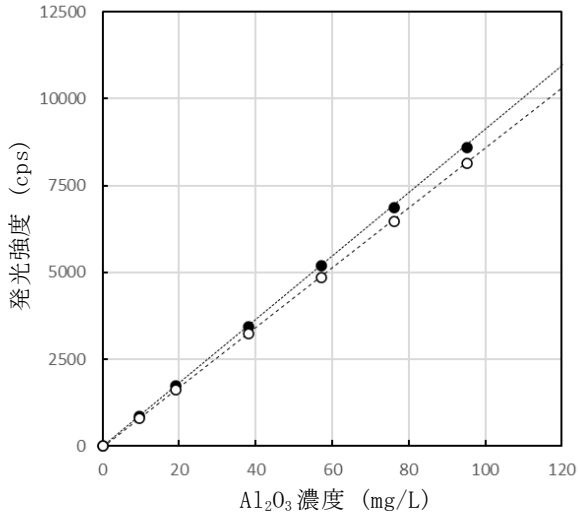
【波長：185.593nm】



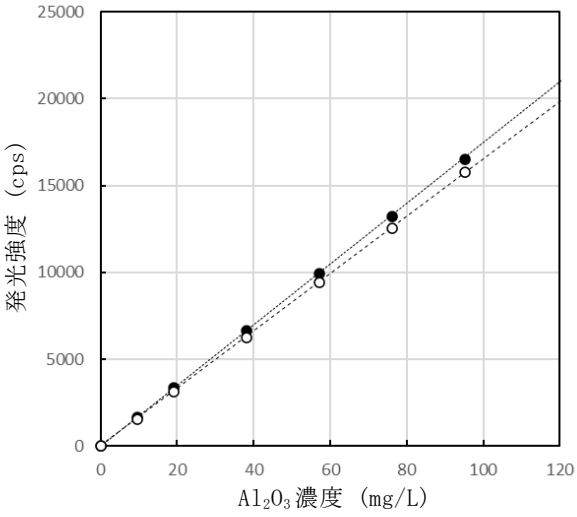
【波長：220.462nm】



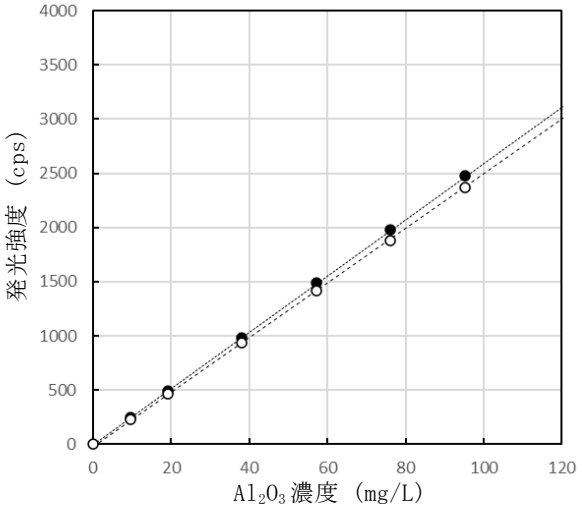
【波長：236.705nm】



【波長：237.312nm】



【波長：266.039nm】



【波長：308.215nm】

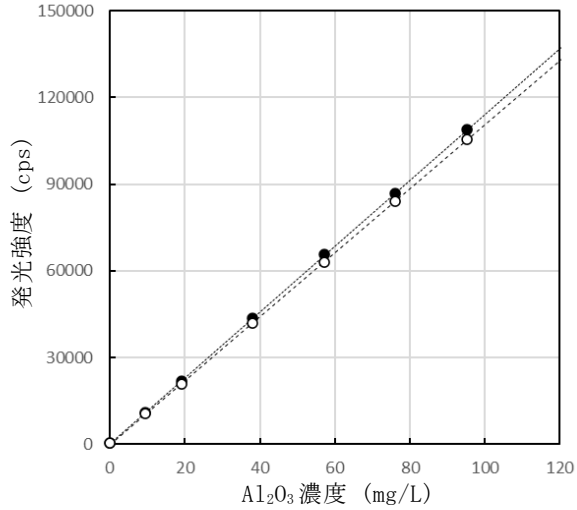
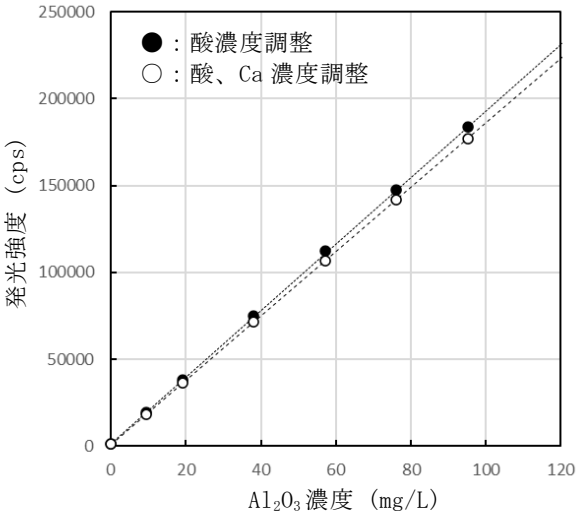
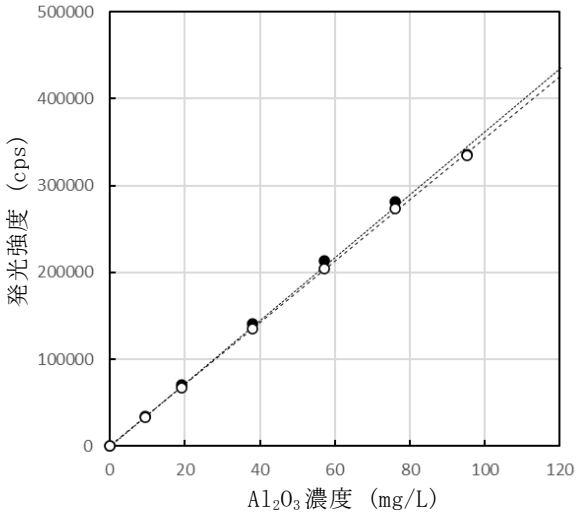


図 2-2　酸化アルミニウムの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

【波長：309.271nm】



【波長：394.401nm】



【波長：396.152nm】

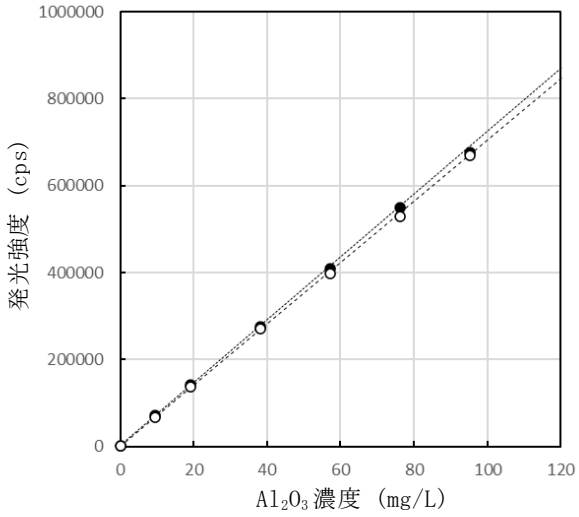


図 2-2(続き)　酸化アルミニウムの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

(3) 試料溶液の定量

0～250mg/L までの範囲で検量線に直線性が認められた測定波長（**表 2-5** 参照）を用いて、試料溶液（希釈なし）を測定した場合の酸化アルミニウムの定量値を**表 2-6** に示す。また、使用した検量線溶液の濃度と発光強度の関係を**図 2-3** に示す。

化学分析用標準物質 211S の標準値 5.53%（ZnO 分を補正）に対して、定量値は 5.48～5.52%となった。

表 2-5　検量線の傾き、切片および相関係数

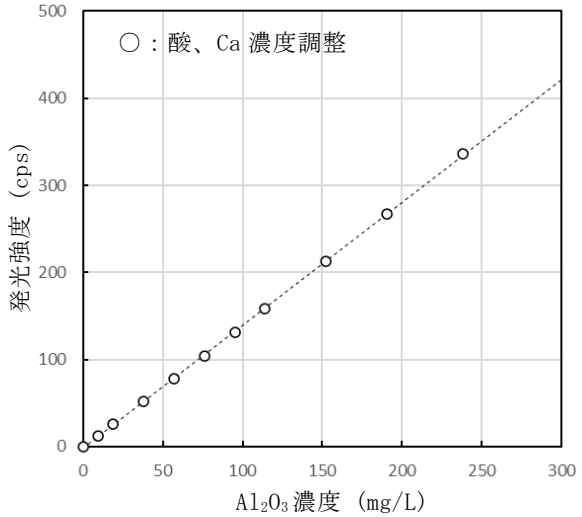
測定波長 (nm)	検量線		
	(傾き)	(切片)	(相関係数)
185.593	1.41	-1.5	0.9999
220.462	17.9	4.6	1.0000
236.705	86.1	-28.8	1.0000
237.312	164.9	23.1	1.0000
266.039	25.2	-16.8	1.0000
394.401	3540	774	0.9999

表 2-6　酸化アルミニウムの定量値

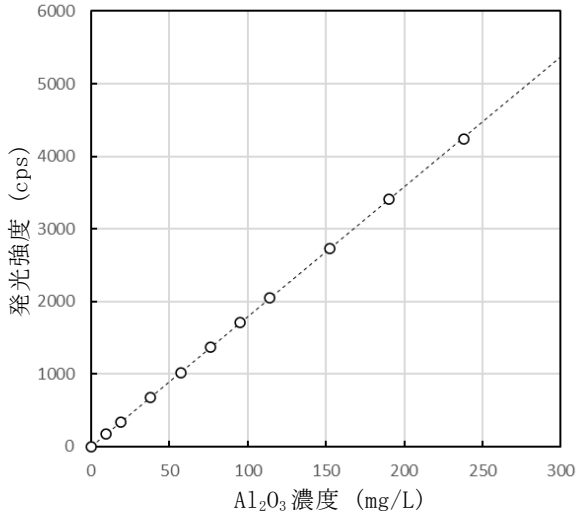
波長 (nm)	濃度 (mg/L)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準偏差 (%)	標準値※ (%)
185.593	219.0	5.474	5.48	0.026	5.53
	220.6	5.513			
	219.6	5.464			
220.462	221.0	5.524	5.48	0.051	
	216.9	5.422			
	219.1	5.477			
236.705	221.2	5.531	5.51	0.021	
	219.6	5.489			
	220.4	5.510			
237.312	219.9	5.496	5.49	0.017	
	218.6	5.465			
	219.8	5.495			
266.039	220.5	5.512	5.51	0.026	
	219.6	5.489			
	221.6	5.540			
394.401	221.5	5.536	5.52	0.047	
	218.8	5.471			
	221.5	5.562			

※JIS R 5202 による標準値 5.60%を ZnO 分で補正したもの

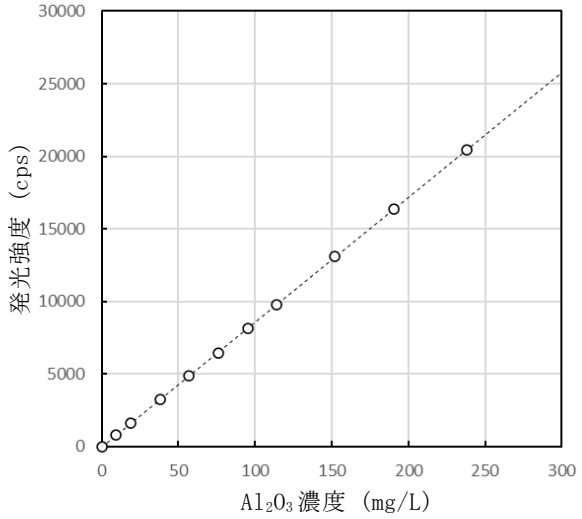
【波長：185.593nm】



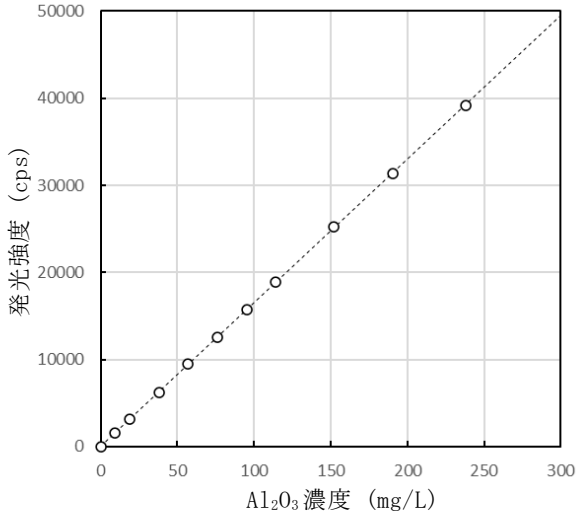
【波長：220.462nm】



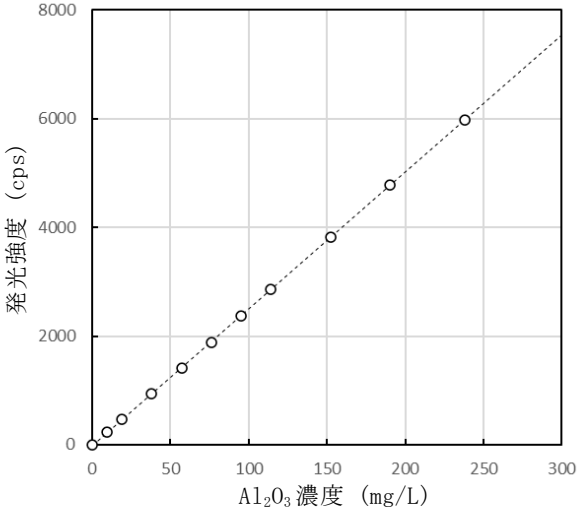
【波長：236.705nm】



【波長：237.312nm】



【波長：266.039nm】



【波長：308.215nm】

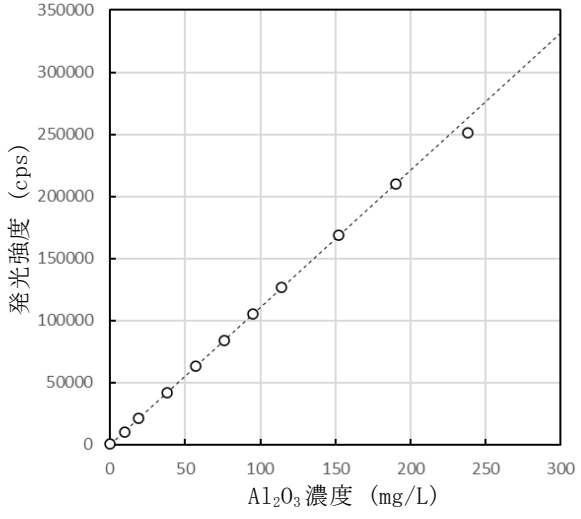
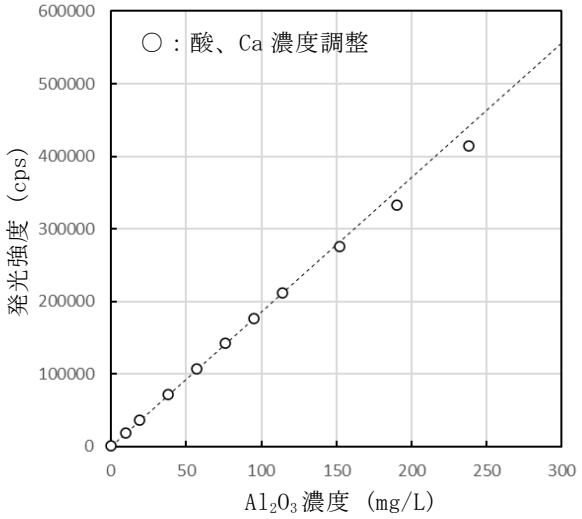
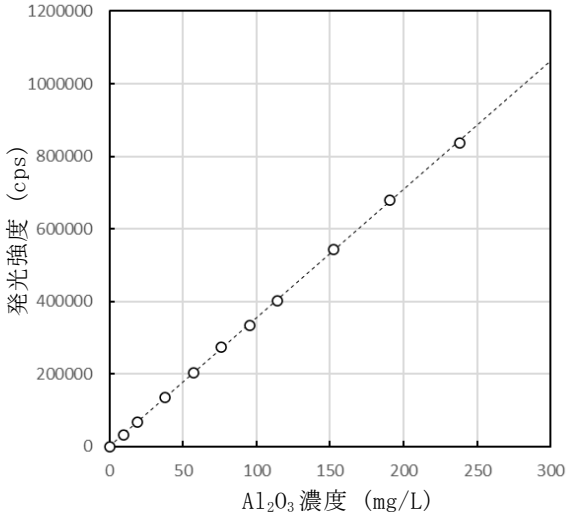


図 2-3　酸化アルミニウムの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

【波長：309.271nm】



【波長：394.401nm】



【波長：396.152nm】

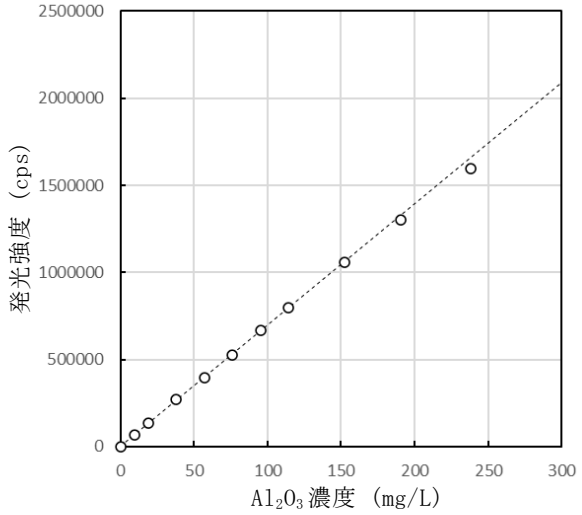


図 2-3(続き)　酸化アルミニウムの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

(4) 5倍希釈した試料溶液の定量

酸化アルミニウムは含有率が大きいため、希釈しない試料溶液の場合には検量線の濃度範囲が広いことから、5倍希釈した試料溶液を用いて、希釈の影響について検討した。

0～50mg/Lまでの範囲で検量線（**表 2-7** 参照）に直線性が認められた測定波長（**表 2-8** 参照）を用いて、5倍に希釈した試料溶液を測定した場合の酸化アルミニウムの定量値を**表 2-9** に示す。また、使用した検量線溶液の濃度と発光強度の関係を**図 2-4** に示す。

化学分析用標準物質211Sの標準値5.53%（ZnO分を補正）に対して、定量値は5.45～5.54%となった。

表 2-7　酸化アルミニウムの検量線溶液の濃度

設定濃度 (mg/L)	実際の濃度(mg/L)	
	(Al_2O_3として)	(Alとして)
0	0.00	0.00
8	7.61	4.03
16	15.22	8.06
24	22.83	12.08
32	30.44	16.11
40	38.06	20.14
50	47.57	25.18

※使用したアルミニウム標準液の濃度：1007mg/L

表 2-8　検量線の傾き、切片および相関係数

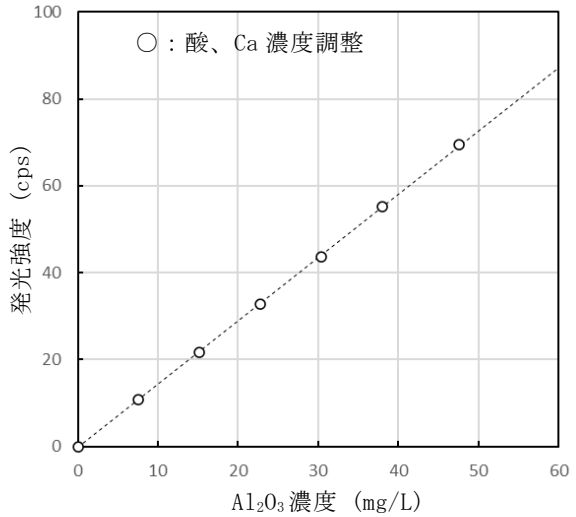
波長 (nm)	検量線			備考
	(傾き)	(切片)	(相関係数)	
185.593	1.456	-0.3	0.9999	
220.462	19.32	4.2	1.0000	
236.705	98.58	7.5	1.0000	
237.312	135.7	6.3	1.0000	
266.039	20.93	-2.7	1.0000	
308.215	962.8	119	1.0000	試料溶液は他の元素の妨害要因あり
309.271	1571	1586	1.0000	試料溶液は他の元素の妨害要因あり
394.401	4063	-311	1.0000	
396.152	7911	1602	1.0000	

表 2-9　酸化アルミニウムの定量値

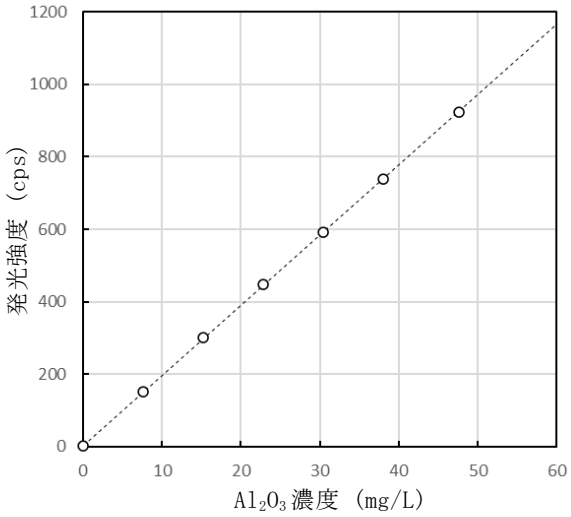
波長 (nm)	濃度 (mg/L)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準偏差 (%)	標準値※ (%)
185.593	43.71	5.464	5.45	0.044	5.53
	43.88	5.484			
	43.21	5.401			
220.462	44.53	5.567	5.53	0.034	
	44.00	5.500			
	44.20	5.525			
236.705	44.38	5.548	5.52	0.027	
	43.95	5.494			
	44.19	5.524			
237.312	44.20	5.525	5.51	0.017	
	43.94	5.492			
	44.07	5.509			
266.039	44.14	5.517	5.52	0.005	
	44.12	5.515			
	44.20	5.525			
394.401	44.41	5.551	5.54	0.011	
	44.23	5.529			
	44.29	5.537			
396.152	45.30	5.663	5.50	0.139	
	43.47	5.433			
	43.30	5.412			

※JIS R 5202 による標準値 5.60%を ZnO 分で補正したもの

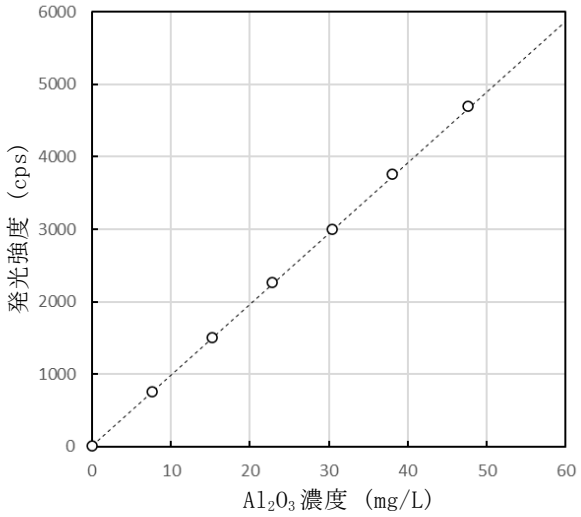
【波長：185.593nm】



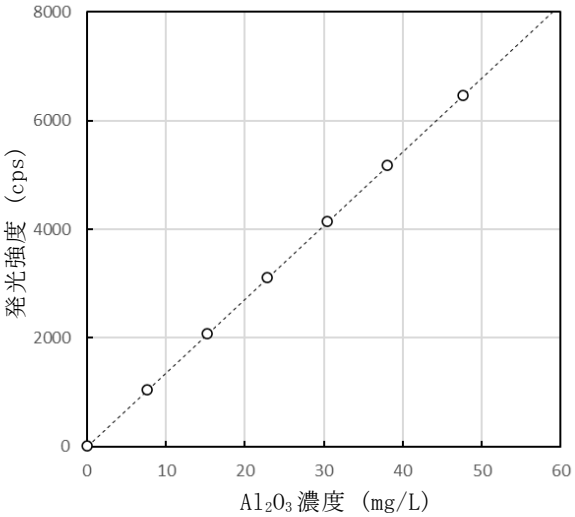
【波長：220.462nm】



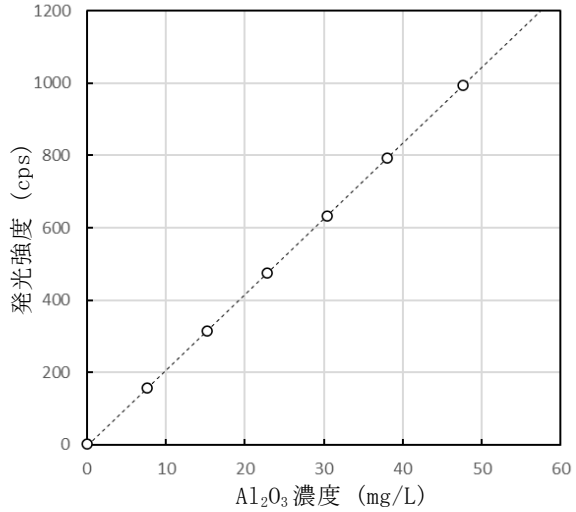
【波長：236.705nm】



【波長：237.312nm】



【波長：266. 039nm】



【波長：308.215nm】

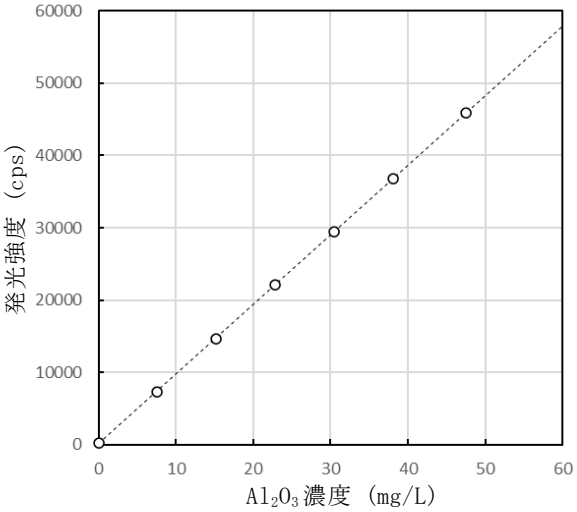
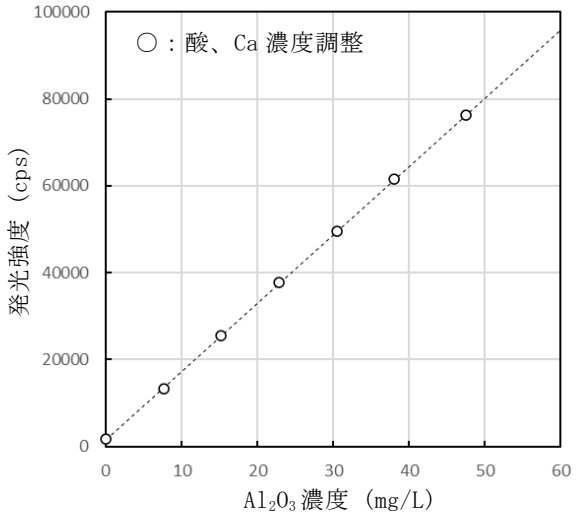
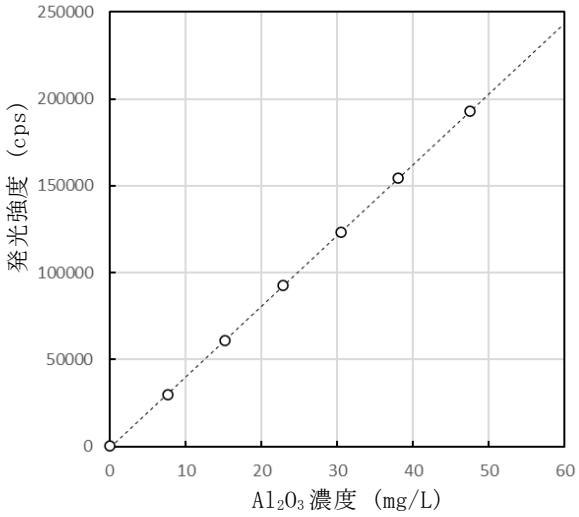


図 2-4　酸化アルミニウムの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

【波長：309.271nm】



【波長：394.401nm】



【波長：396.152nm】

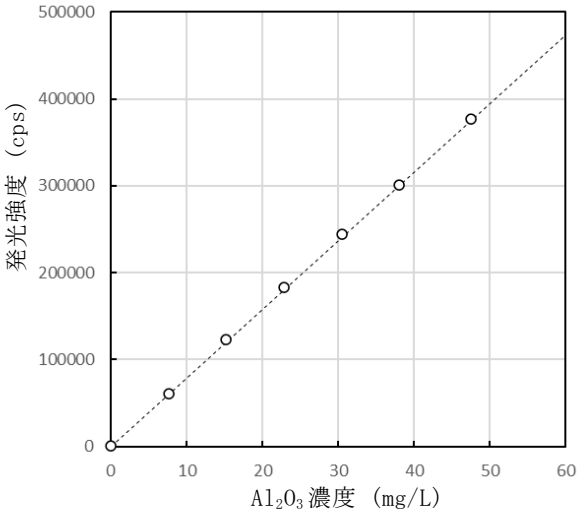


図 2-4(続き)　酸化アルミニウムの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

(5) 10 倍希釈した試料溶液の定量

酸化アルミニウムは含有率が大きいため、希釈しない試料溶液の場合には検量線の濃度範囲が広いことから、10 倍希釈した試料溶液を用いて、希釈の影響について検討した。

0～50mg/L までの範囲で検量線（**表 2-10** 参照）に直線性が認められた測定波長（**表 2-11** 参照）を用いて、10 倍に希釈した試料溶液を測定した場合の酸化アルミニウムの定量値を**表 2-12** に示す。また、使用した検量線溶液の濃度と発光強度の関係を**図 2-5** に示す。

化学分析用標準物質 211S の標準値 5.53%（ZnO 分を補正）に対して、定量値は 5.45～5.53%となった。

表 2-10　酸化アルミニウムの検量線溶液の濃度

設定濃度 (mg/L)	実際の濃度(mg/L)	
	(Al_2O_3 として)	(Al として)
0	0.00	0.00
5	4.79	2.53
10	9.57	5.07
20	19.14	10.13
30	28.71	15.20
40	38.28	20.26
50	47.85	25.33

※使用したアルミニウム標準液の濃度：1013mg/L

表 2-11　検量線の傾き、切片および相関係数

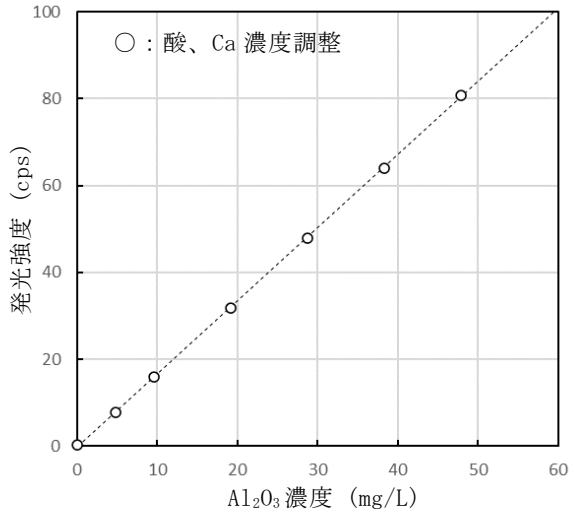
波長 (nm)	検量線			備考
	(傾き)	(切片)	(相関係数)	
185.593	1.679	-0.1	0.9999	
220.462	13.58	2.8	1.0000	
236.705	80.09	7.6	1.0000	
237.312	114.2	18.7	1.0000	
266.039	18.42	0.1	1.0000	
308.215	891.3	248	1.0000	試料溶液は他の元素の妨害要因あり
309.271	1434	1564	1.0000	試料溶液は他の元素の妨害要因あり
394.401	3810	579	1.0000	
396.152	7671	1540	1.0000	

表 2-12　酸化アルミニウムの定量値

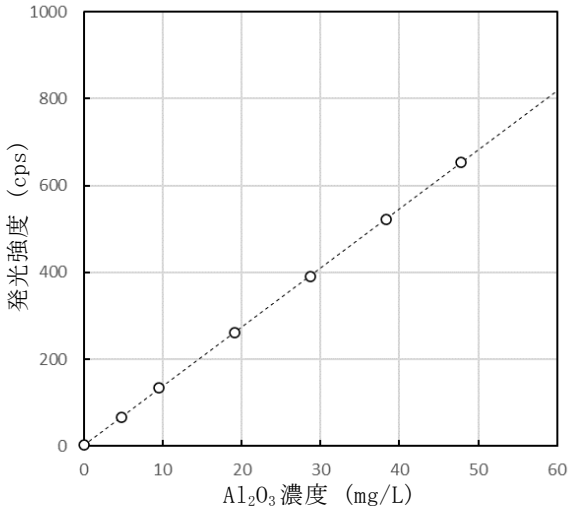
波長 (nm)	濃度 (mg/L)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準偏差 (%)	標準値※ (%)
185.593	21.66	5.415	5.49	0.068	5.53
	22.10	5.528			
	22.15	5.533			
220.462	22.21	5.552	5.50	0.055	
	21.77	5.443			
	22.03	5.509			
236.705	22.28	5.569	5.53	0.035	
	22.00	5.499			
	22.10	5.524			
237.312	22.21	5.552	5.52	0.024	
	22.04	5.509			
	22.05	5.512			
266.039	22.16	5.539	5.51	0.027	
	21.97	5.494			
	21.97	5.491			
394.401	21.97	5.492	5.45	0.047	
	21.84	5.453			
	21.59	5.399			
396.152	21.93	5.484	5.47	0.035	
	21.97	5.492			
	21.71	5.427			

※JIS R 5202 による標準値 5.60%を ZnO 分で補正したもの

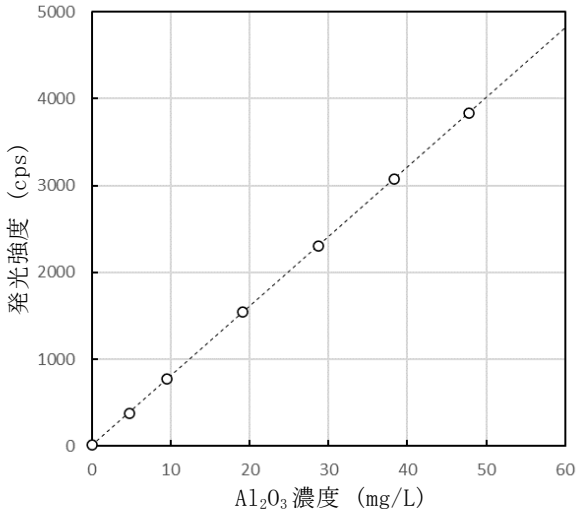
【波長：185.593nm】



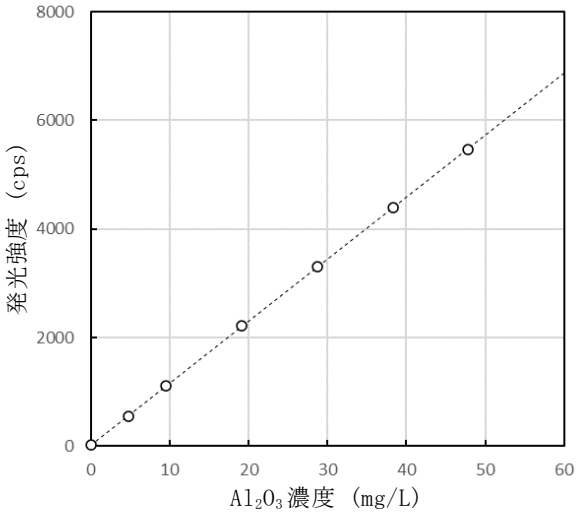
【波長：220.462nm】



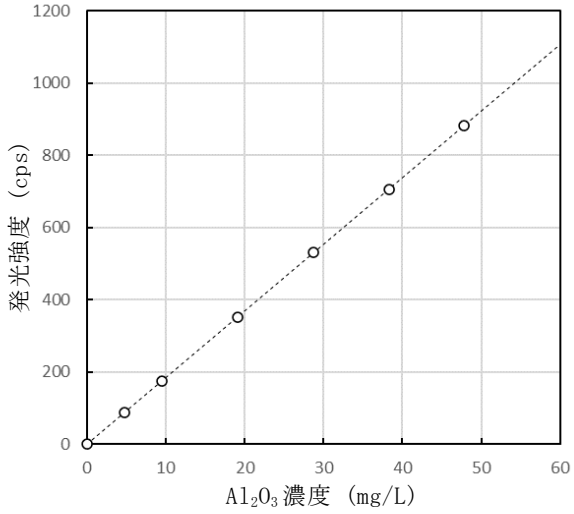
【波長：236.705nm】



【波長：237.312nm】



【波長：266.039nm】



【波長：308.215nm】

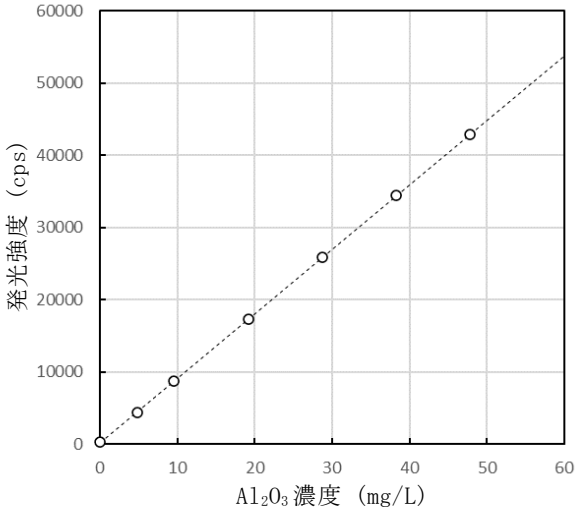
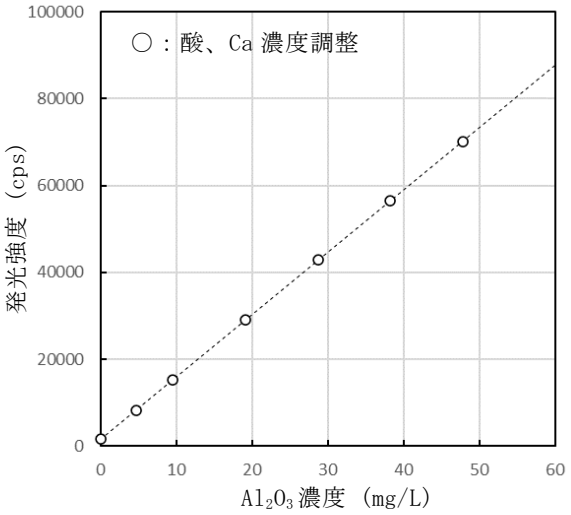
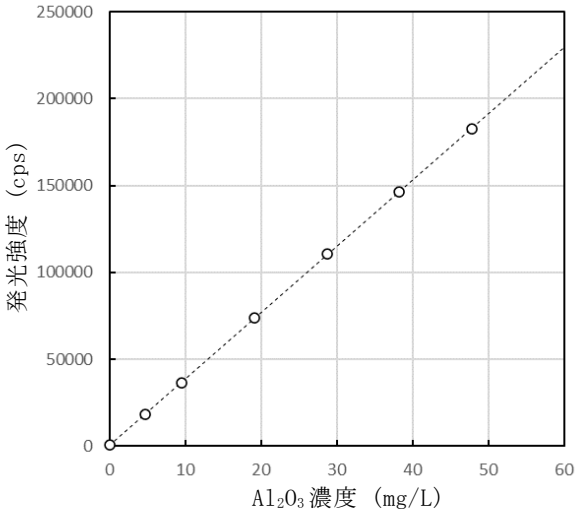


図 2-5　酸化アルミニウムの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

【波長：309.271nm】



【波長：394.401nm】



【波長：396.152nm】

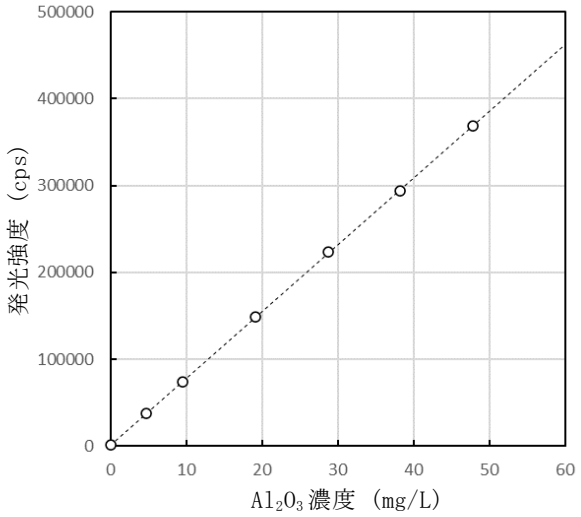


図 2-5(続き)　酸化アルミニウムの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

(6) 結果

実験結果より、以下のことが分かった。

・希釈しない試料溶液を用いた場合、適切な波長を用いることにより化学分析用標準物質 211S の標準値と定量値に差はないことから、ICP 発光分光分析の適用は可能である。

・希釈しない試料溶液の場合には検量線の濃度範囲が広いことから、5 倍希釈および 10 倍希釈した試料溶液を用いた場合、希釈しない試料溶液を用いた場合と同様に適切な波長を用いることにより良好な結果が得られた。

2.2.2　酸化鉄(Ⅲ)

酸化鉄(Ⅲ)の測定に用いた検量線溶液の濃度と測定波長、検量線溶液の直線性および実験結果を以下に示す。

(1) 検量線溶液の濃度と測定波長

「セメントの常識」(セメント協会編)に記載されている「セメントの化学分析結果の例」などを参考に検量線の範囲を決定した(**表 2-13** 参照)。

【普通ポルトランドセメント】

	セメント中の Fe_2O_3 の含有率	試料溶液中の Fe_2O_3 の濃度
セメントの常識 (2013 年版)	2.91%	116.4mg/L
セメントの常識 (2020 年版)	2.96%	118.4mg/L
化学分析用標準物質 (211S)	2.51%	100.4mg/L

【中庸熱ポルトランドセメント】

	セメント中の Fe_2O_3 の含有率	試料溶液中の Fe_2O_3 の濃度
セメントの常識 (2013 年版)	3.88%	155.2mg/L
セメントの常識 (2020 年版)	3.79%	151.6mg/L

【高炉セメント B 種】

	セメント中の Fe_2O_3 の含有率	試料溶液中の Fe_2O_3 の濃度
セメントの常識 (2013 年版)	1.94%	77.6mg/L
セメントの常識 (2020 年版)	1.98%	79.2mg/L
蛍光Ｘ線分析用標準物質 (CRM-2)	2.08%	83.2mg/L

表 2-13　酸化鉄の検量線溶液の濃度

設定濃度 (mg/L)	実際の濃度(mg/L)	
	(Fe_2O_3 として)	(Fe として)
0	0	0
10	10.06	7.04
20	20.12	14.07
40	40.23	28.14
60	60.35	42.21
80	80.46	56.28
100	100.6	70.35
120	120.7	84.42
160	160.9	112.6
200	201.2	140.7

※使用した鉄標準液の濃度：1000mg/L

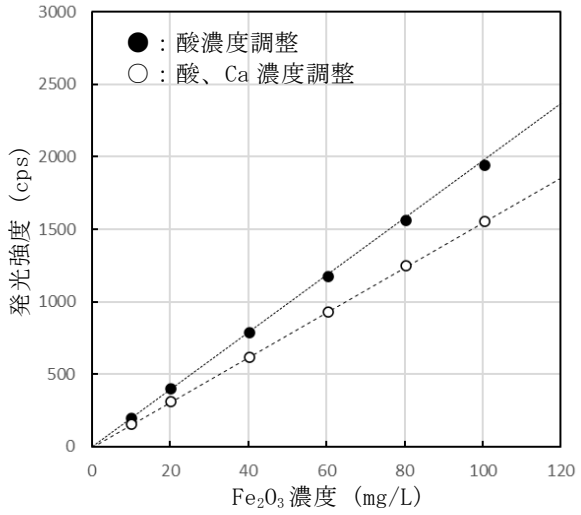
【測定波長】

218.719nm
233.280nm
234.349nm
238.204nm
239.562nm
240.488nm
259.837nm
259.940nm
261.187nm
271.441nm
273.074nm
322.775nm

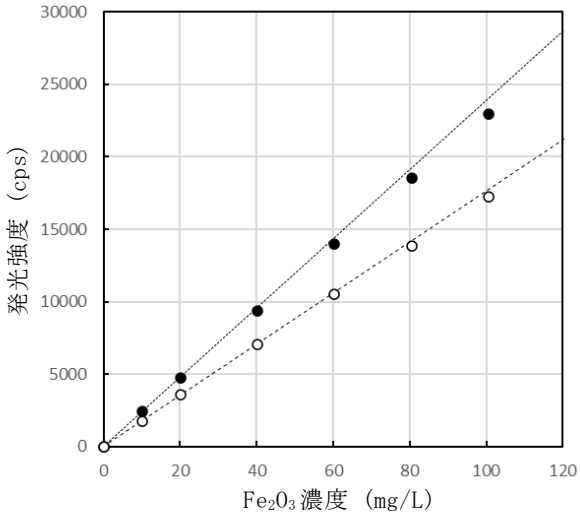
(2) 検量線溶液に対するカルシウムの影響

0～100mg/L の範囲における検量線用溶液に対するカルシウムの影響の結果を**図 2-6** に示す。カルシウムの有無で発光強度に差がある波長があったことから、酸濃度およびカルシウム濃度を調整した検量線溶液を用いることとした。

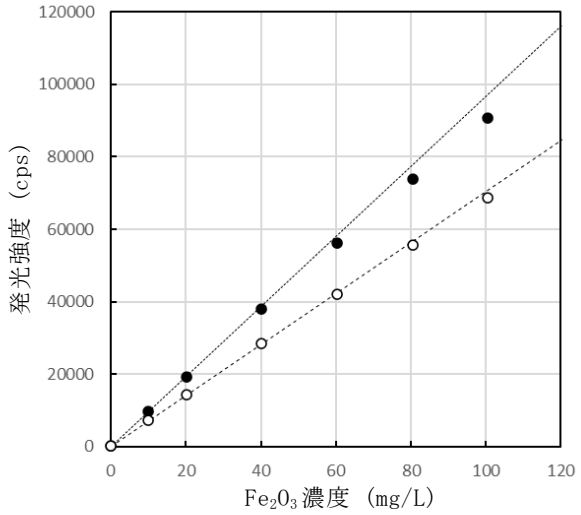
【波長：218.719nm】



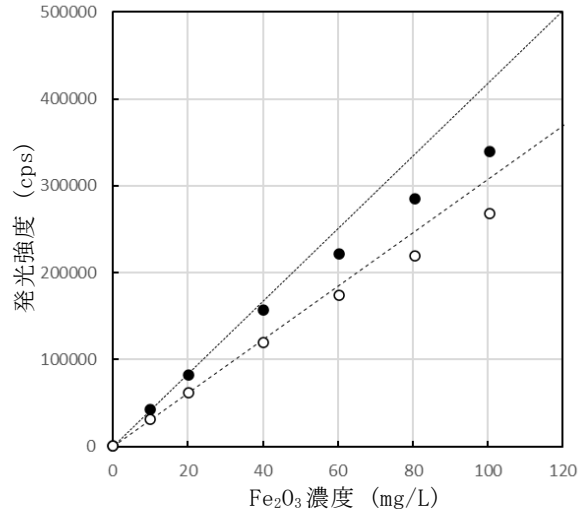
【波長：233.280nm】



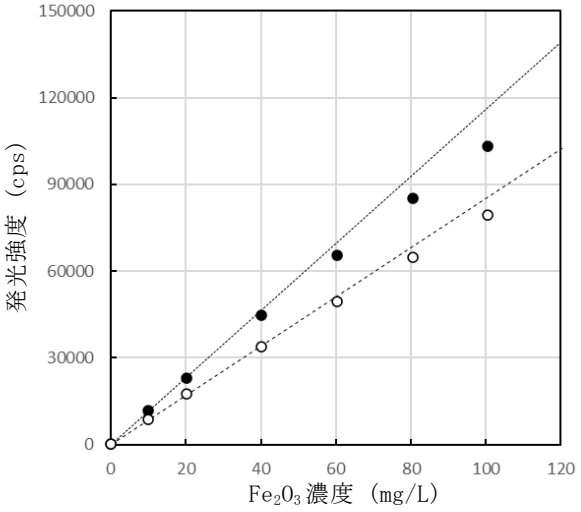
【波長：234.349nm】



【波長：238.204nm】



【波長：239.562nm】



【波長：240.488nm】

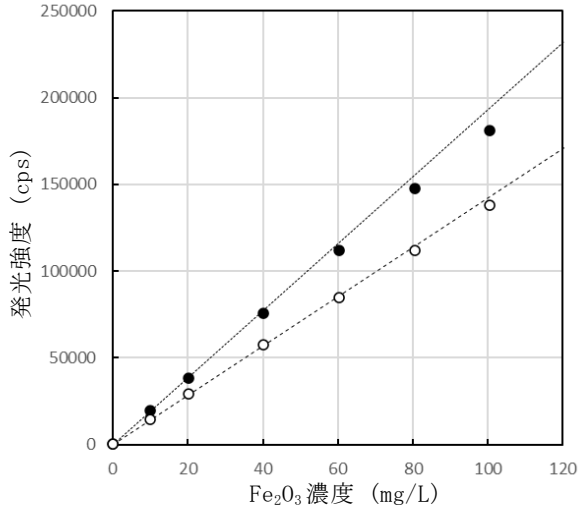
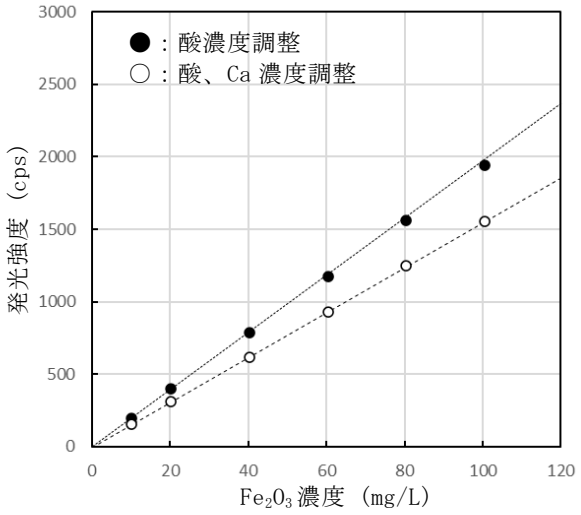
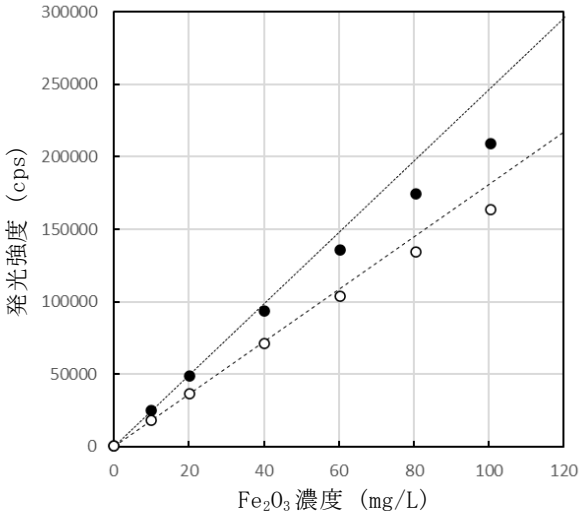


図 2-6　酸化鉄の検量線溶液の濃度と発光強度の関係

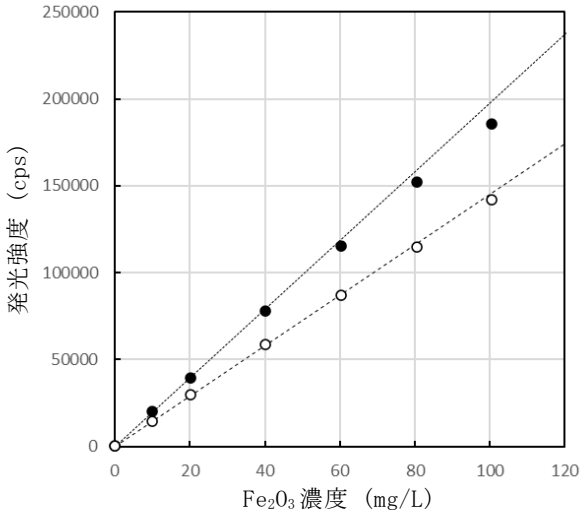
【波長：259.837nm】



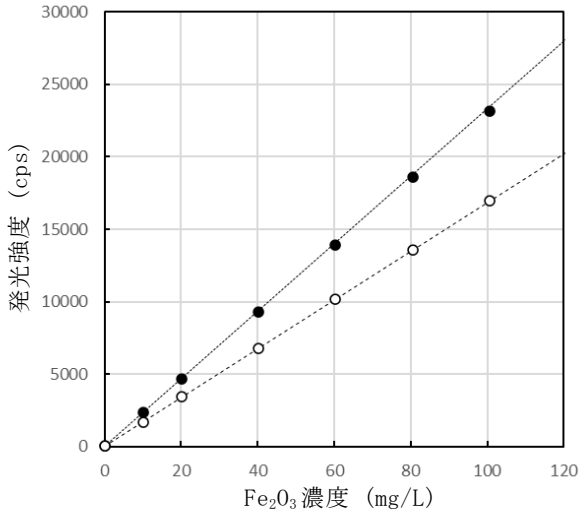
【波長：259.940nm】



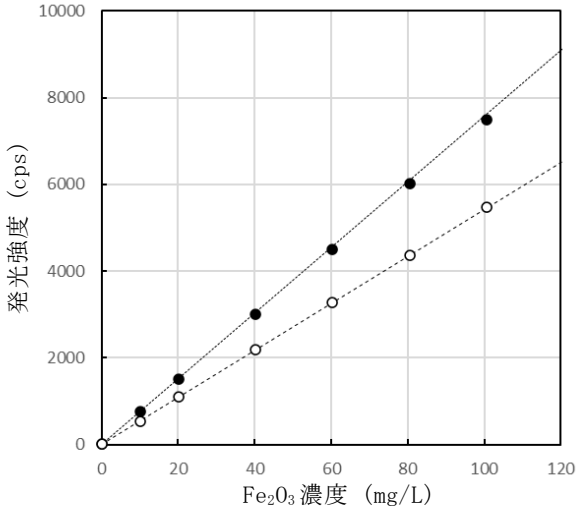
【波長：261.187nm】



【波長：271.441nm】



【波長：273.074nm】



【波長：322.775nm】

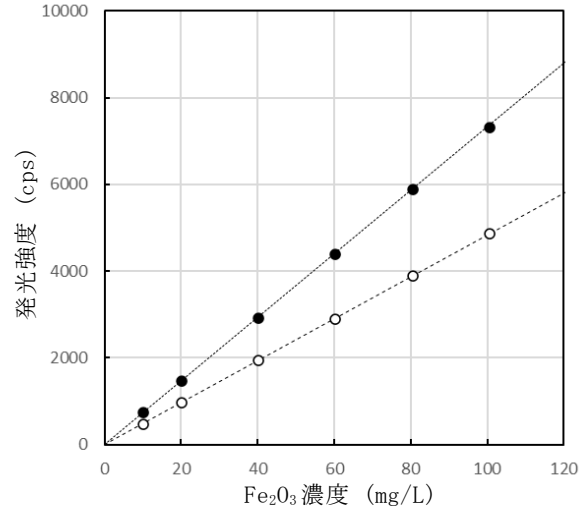


図 2-6（続き）　酸化鉄の検量線溶液の濃度と発光強度の関係

(3) 試料溶液の定量

0～200mg/L までの範囲で検量線に直線性が認められた測定波長（**表 2-14** 参照）を用いて、試料溶液（希釈なし）を測定した場合の酸化鉄の定量値を**表 2-15** に示す。また、使用した検量線溶液の濃度と発光強度の関係を**図 2-7** に示す。

化学分析用標準物質 211S の標準値 2.51%に対して、定量値は 2.40～2.51%となった。

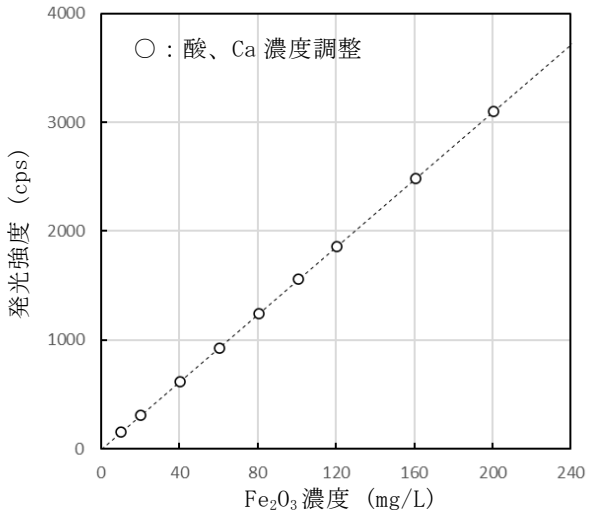
表 2-14　検量線の傾き、切片および相関係数

波長 (nm)	検量線		
	(傾き)	(切片)	(相関係数)
218.719	15.48	-2.6	1.0000
271.441	168.4	11.8	1.0000
273.074	54.20	8.2	1.0000
322.775	48.46	-13.1	1.0000

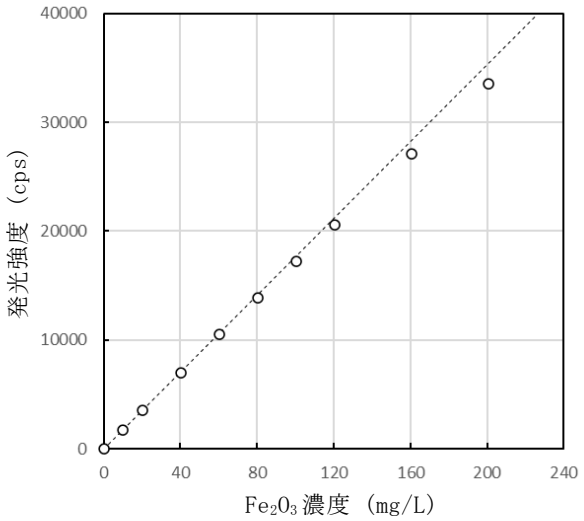
表 2-15　酸化鉄の定量値

波長 (nm)	濃度 (mg/L)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準偏差 (%)	211S 標準値 (%)
218.719	100.2	2.506	2.51	0.009	2.51
	100.4	2.512			
	101.0	2.524			
271.441	96.23	2.406	2.40	0.009	
	96.00	2.400			
	95.52	2.388			
273.074	96.41	2.410	2.40	0.011	
	96.11	2.403			
	95.54	2.388			
322.775	96.91	2.423	2.42	0.009	
	96.69	2.417			
	96.21	2.405			

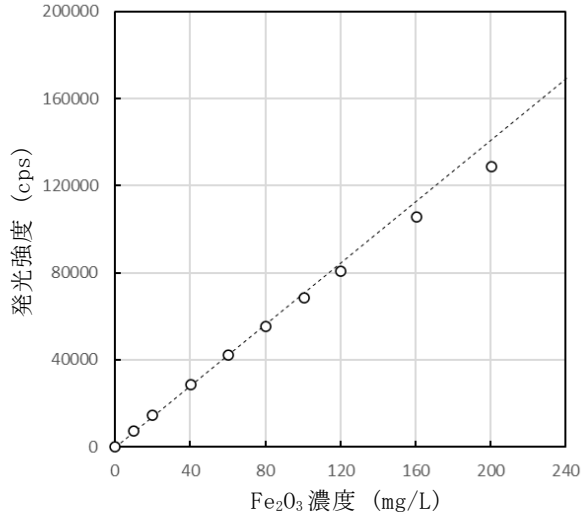
【波長：218.719nm】



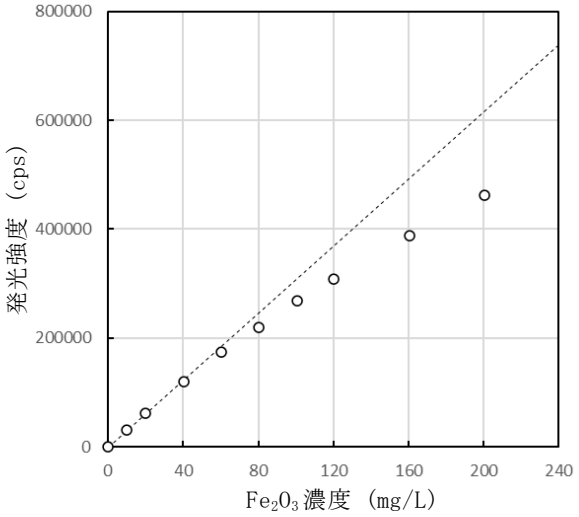
【波長：233.280nm】



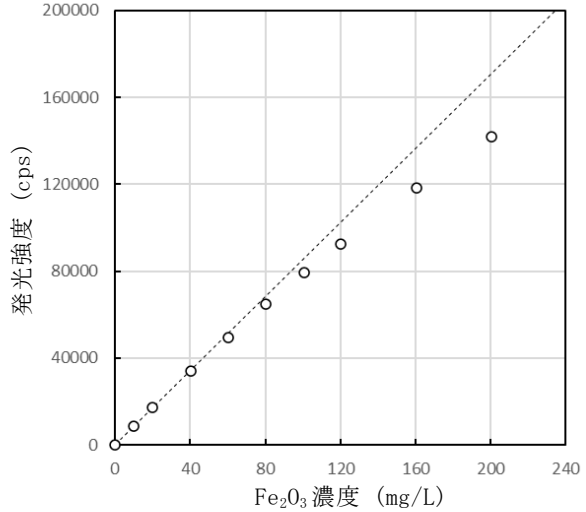
【波長：234.349nm】



【波長：238.204nm】



【波長：239.562nm】



【波長：240.488nm】

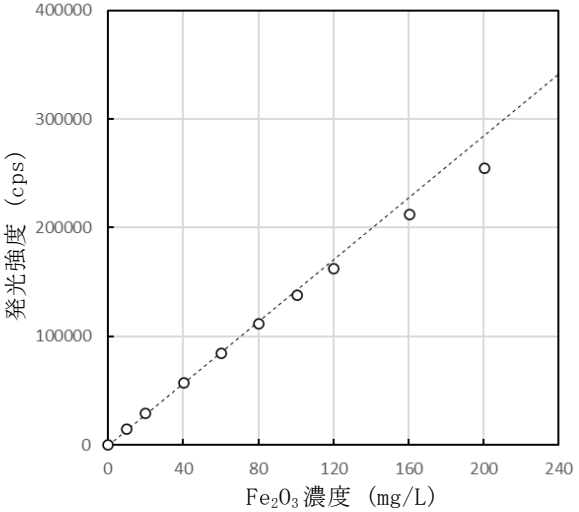
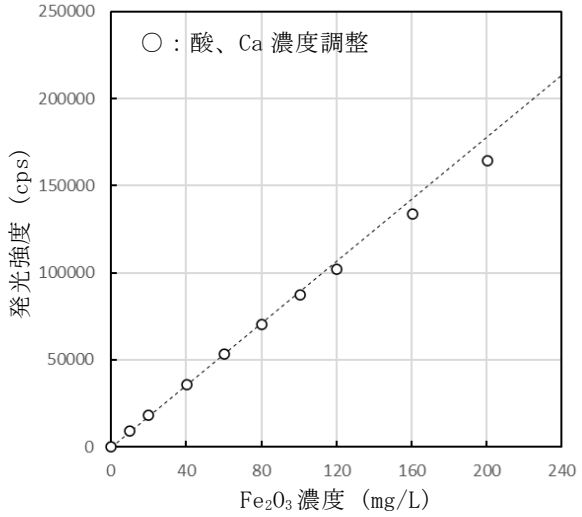
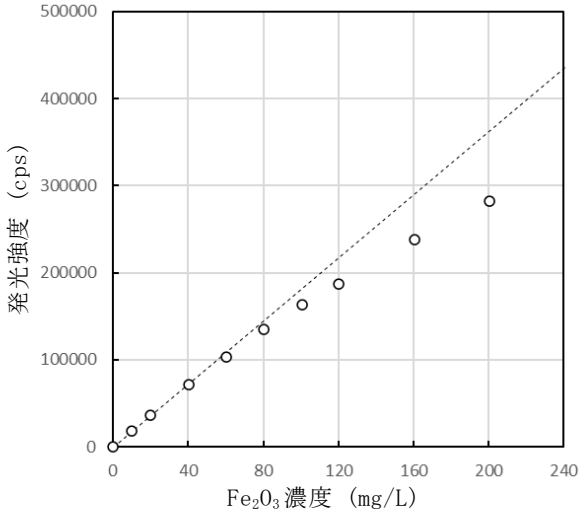


図 2-7　酸化鉄の検量線溶液の濃度と発光強度の関係

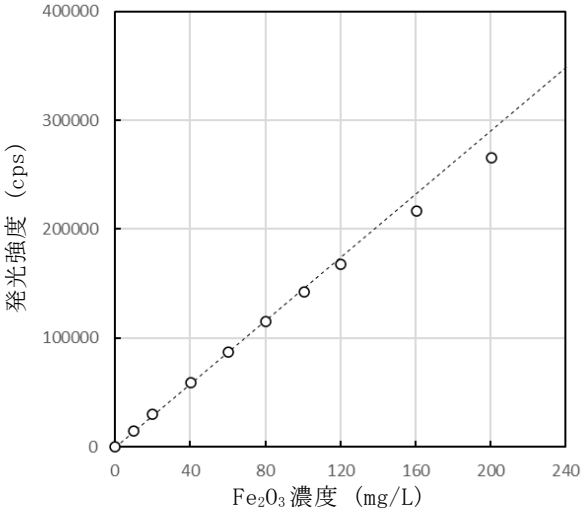
【波長：259.837nm】



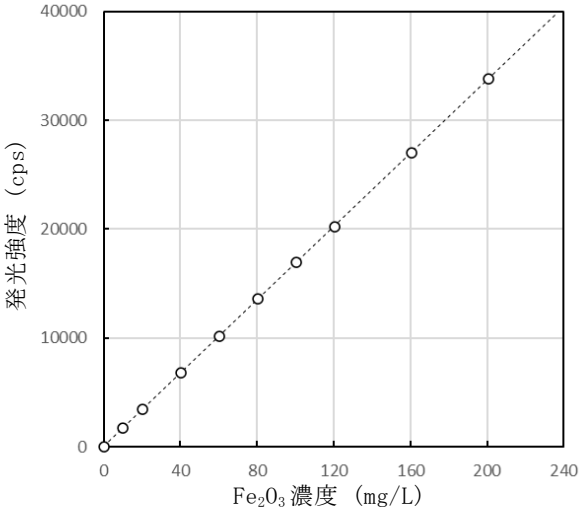
【波長：259.940nm】



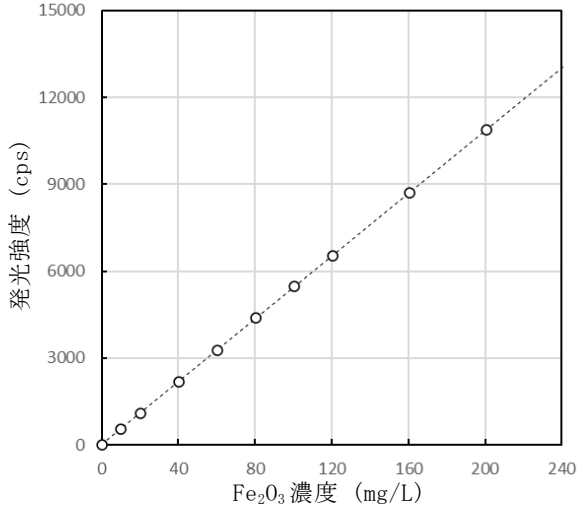
【波長：261.187nm】



【波長：271.441nm】



【波長：273.074nm】



【波長：322.775nm】

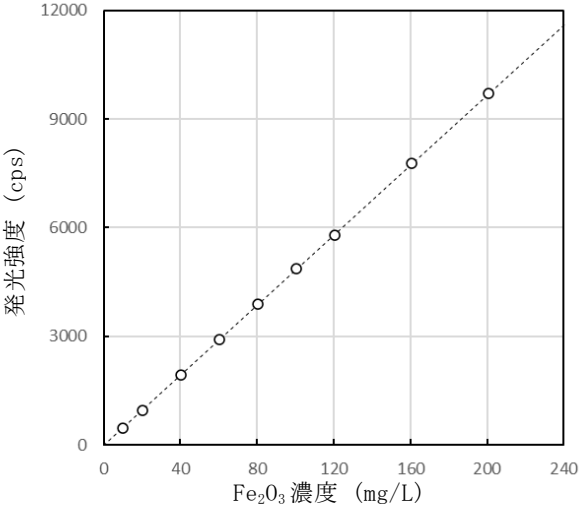


図 2-7（続き）　酸化鉄の検量線溶液の濃度と発光強度の関係

(4) 10 倍希釈した試料溶液の定量

酸化鉄は含有率が大きいため、希釈しない試料溶液の場合には検量線の濃度範囲が広いことから、10 倍希釈した試料溶液を用いて、希釈の影響について検討した。

0～20mg/L までの範囲で検量線（**表 2-16** 参照）に直線性が認められた測定波長（**表 2-17** 参照）を用いて、10 倍に希釈した試料溶液を測定した場合の酸化鉄の定量値を**表 2-18** に示す。また、使用した検量線溶液の濃度と発光強度の関係を**図 2-8** に示す。

化学分析用標準物質 211S の標準値 2.51%に対して、定量値は 2.48～2.50%となった。

表 2-16　酸化鉄の検量線溶液の濃度

設定濃度 (mg/L)	実際の濃度(mg/L)	
	(Fe_2O_3 として)	(Fe として)
0	0.00	0.00
4	4.02	2.82
8	8.05	5.63
12	12.07	8.45
16	16.09	11.27
20	20.12	14.08

※使用した鉄標準液の濃度：1006mg/L

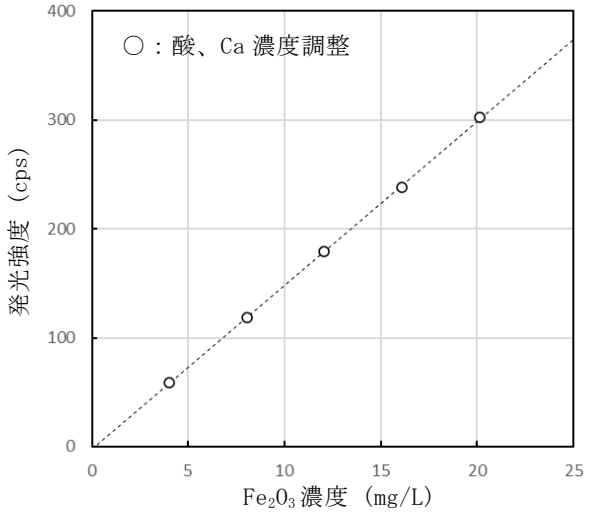
表 2-17　検量線の傾き、切片および相関係数

波長 (nm)	検量線		
	(傾き)	(切片)	(相関係数)
218.719	15.05	-2.1	1.0000
233.280	184.6	-3.1	1.0000
234.349	736.4	8.7	1.0000
238.204	3207	192	1.0000
239.562	899.7	29.9	1.0000
240.488	1471	-20.6	1.0000
259.837	911.2	-0.4	1.0000
259.940	2370	176	1.0000
261.187	1934	21.9	1.0000
271.441	180.8	-1.4	1.0000
273.074	58.98	-0.2	1.0000
322.775	51.11	-4.1	1.0000

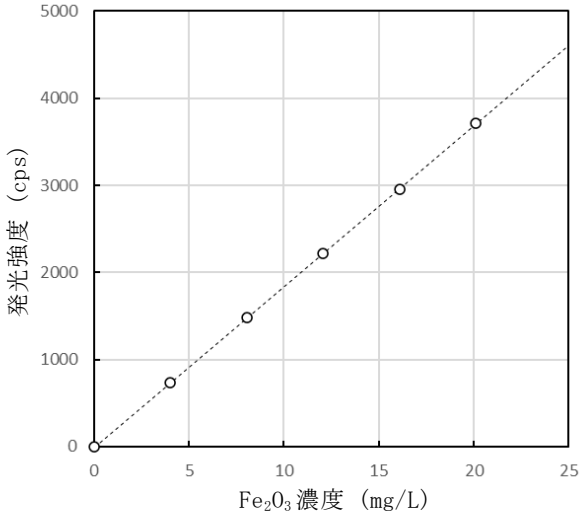
表 2-18　酸化鉄の定量値

波長 (nm)	濃度 (mg/L)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準偏差 (%)	標準値 (%)
218.719	9.930	2.482	2.48	0.009	2.51
	9.962	2.491			
	9.890	2.473			
233.280	9.899	2.474	2.48	0.012	
	9.942	2.485			
	9.849	2.462			
234.349	10.00	2.500	2.49	0.014	
	9.904	2.476			
	9.901	2.475			
238.204	10.03	2.507	2.50	0.012	
	9.933	2.483			
	9.961	2.490			
239.562	10.00	2.500	2.49	0.013	
	9.898	2.474			
	9.929	2.482			
240.488	10.01	2.502	2.48	0.018	
	9.887	2.472			
	9.875	2.469			
259.837	9.983	2.496	2.48	0.013	
	9.916	2.479			
	9.888	2.472			
259.940	9.968	2.492	2.49	0.009	
	9.905	2.476			
	9.955	2.489			
261.187	9.939	2.484	2.48	0.008	
	9.875	2.469			
	9.897	2.474			
271.441	9.984	2.496	2.48	0.016	
	9.870	2.468			
	9.882	2.470			
273.074	9.966	2.492	2.48	0.011	
	9.884	2.471			
	9.914	2.478			
322.775	9.967	2.492	2.48	0.008	
	9.923	2.481			
	9.903	2.476			

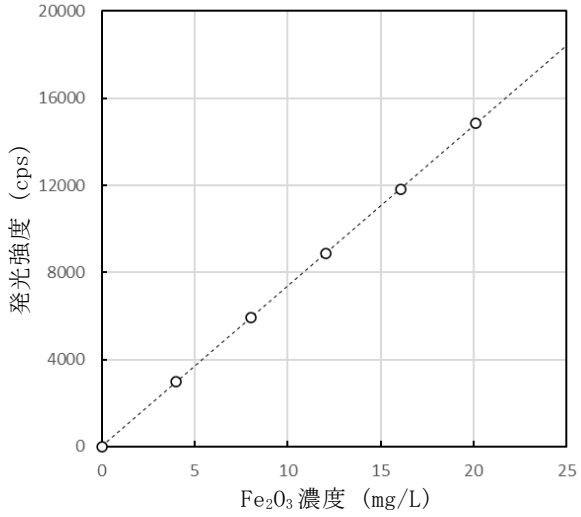
【波長：218.719nm】



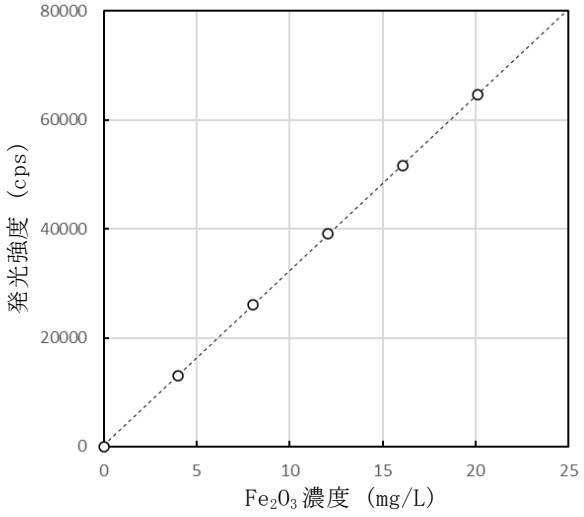
【波長：233.280nm】



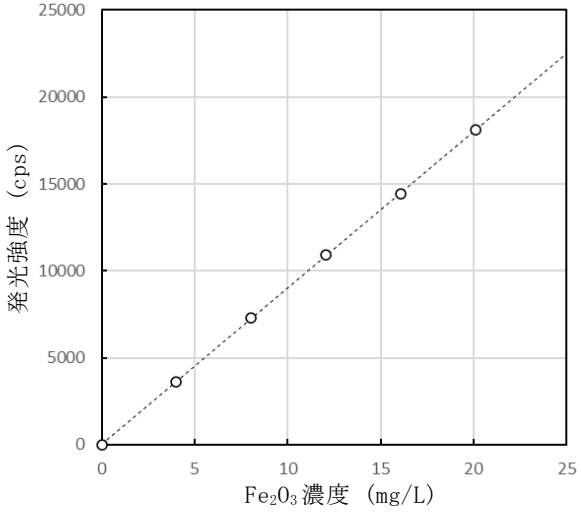
【波長：234.349nm】



【波長：238.204nm】



【波長：239.562nm】



【波長：240.488nm】

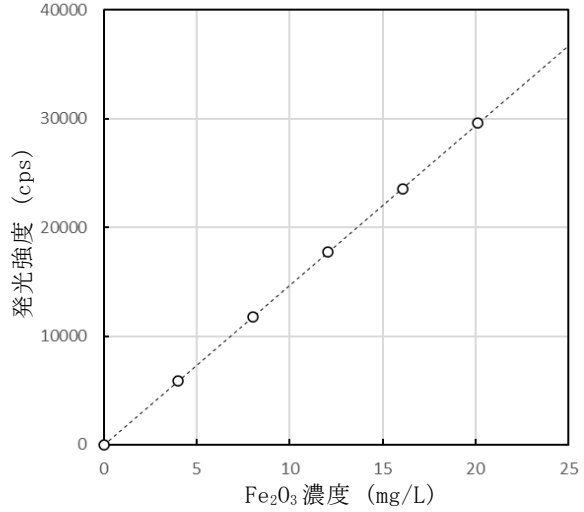
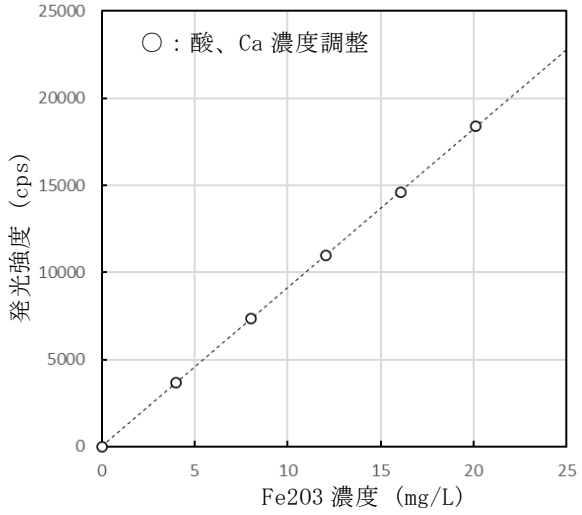
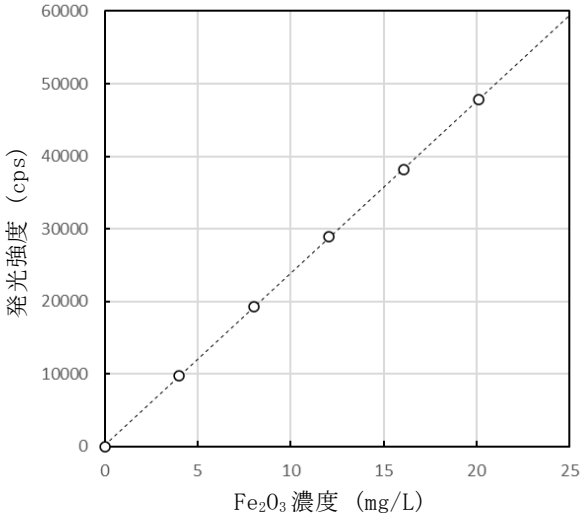


図 2-8　酸化鉄の検量線溶液の濃度と発光強度の関係

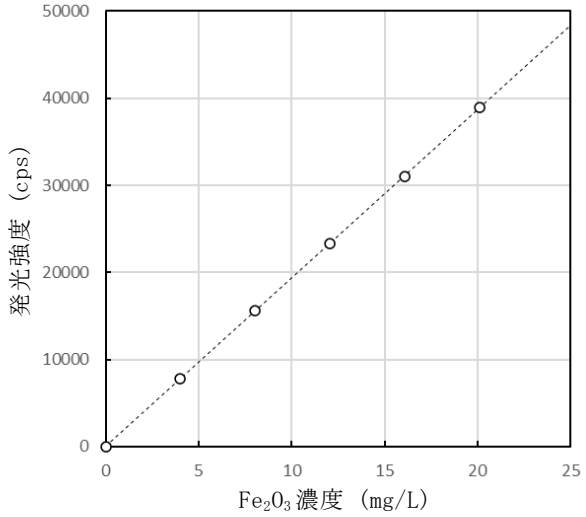
【波長：259.837nm】



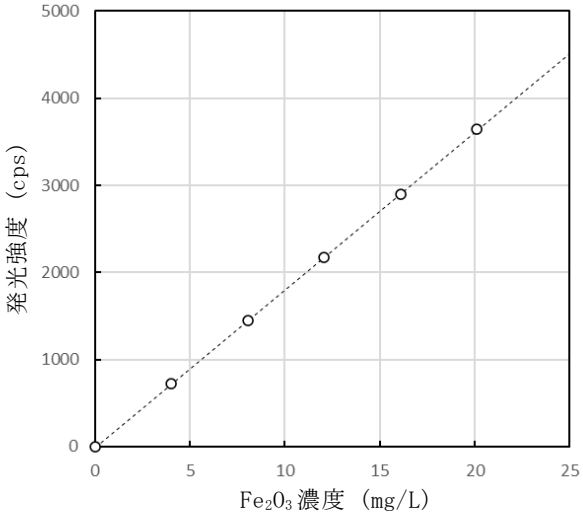
【波長：259.940nm】



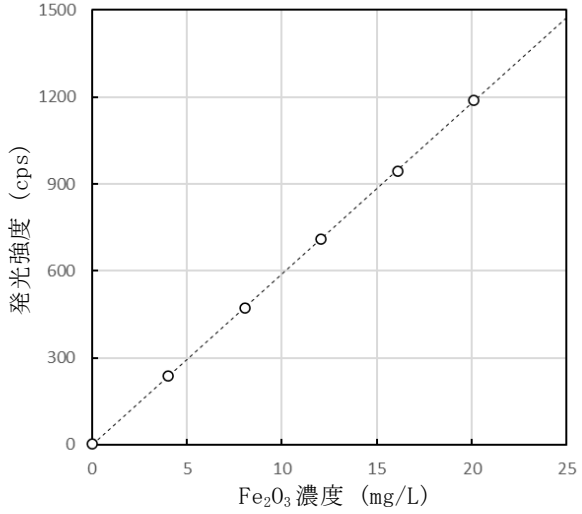
【波長：261.187nm】



【波長：271.441nm】



【波長：273.074nm】



【波長：322.775nm】

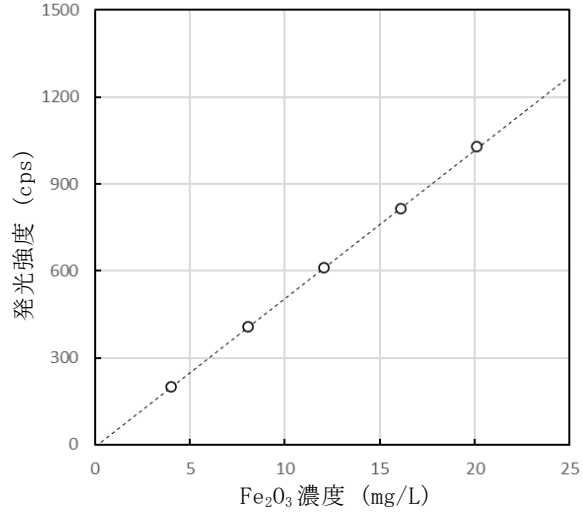


図 2-8（続き）　酸化鉄の検量線溶液の濃度と発光強度の関係

(5) 結果

実験結果より、以下のことが分かった。

・希釈しない試料溶液を用いた場合、適切な波長を用いることにより化学分析用標準物質 211S の標準値と定量値に差はないことから、ICP 発光分光分析の適用は可能である。

ただし、218.719nm 以外の波長では標準値に対して低めに定量される傾向があるため、希釈しない試料溶液を用いる場合には 218.719nm の波長を用いることが望ましい。

・希釈しない試料溶液の場合には検量線の濃度範囲が広いことから、10 倍希釈した試料溶液を用いた場合、希釈しない試料溶液を用いた場合と同様に適切な波長を用いることにより良好な結果が得られた。

2.2.3　酸化カルシウム

酸化カルシウムの測定に用いた検量線溶液の濃度と測定波長、検量線溶液の直線性および実験結果を以下に示す。

なお、現在の JIS R 5202 では、試料溶液(A)を用いる方法のみが規定されているが、試料溶液(F)についても検討を行った。ただし、CaO は他の化学成分に比べて含有率が大きいため、希釈溶液を用いて検討を行った。

(1) 検量線溶液の濃度と測定波長

セメントの酸化カルシウムの含有率を65%と仮定した場合の試料溶液中のCaOの濃度は2600mg/Lとなる。さらに、仮にこの溶液を 20 倍希釈した場合には 130mg/L、50 倍希釈した場合には 52mg/Lとなる。そのため、他の化学成分の濃度を鑑み、20 倍希釈した試料溶液が測定可能な 160mg/L までの直線性を確認した（**表 2-19** 参照)。

なお、標準液および希釈後の試料溶液の酸濃度は塩酸 0.4mol/L 程度となるように調製した。ただし、試料溶液の希釈倍率が大きいため、元の試料溶液に含まれている酸の影響は小さいものとして考慮しなかった。

表 2-19　酸化カルシウムの検量線溶液の濃度

設定濃度 (mg/L)	実際の濃度(mg/L)	
	(CaO として)	(Ca として)
0	0.00	0.00
10	9.77	6.99
20	19.55	13.97
40	39.10	27.94
60	58.65	41.92
80	78.20	55.89
100	97.75	69.86
120	117.30	83.83
160	156.40	111.78

※使用したカルシウム標準液の濃度：998mg/L

【測定波長】

183.801nm
184.006nm
315.887nm
317.933nm
318.128nm
370.603nm
373.690nm
422.673nm
431.865nm

(2) 試料溶液の定量

(1)の結果、160mg/L まで直線性が認められる波長はなかった。そのため、50 倍希釈した試料溶液が定量可能な 0～60mg/L までの範囲で検量線に直線性が認められた測定波長（**表 2-20** 参照）を用いて、試料溶液（50 倍希釈）を測定した場合の酸化カルシウムの定量値を**表 2-21** に示す。また、使用した検量線溶液の濃度と発光強度の関係を**図 2-9** に示す。

化学分析用標準物質 211S の標準値 64.21%(SrO 分を補正)に対して、試料溶液(A)の定量値は 63.18～63.19%、試料溶液(F)の定量値は 64.07～64.08%となった。

表 2-20　検量線の傾き、切片および相関係数

波長 (nm)	検量線		
	(傾き)	(切片)	(相関係数)
318.128	782.2	190	1.0000
370.603	1991	116	1.0000

表 2-21　酸化カルシウムの定量値

〈試料溶液(A)〉

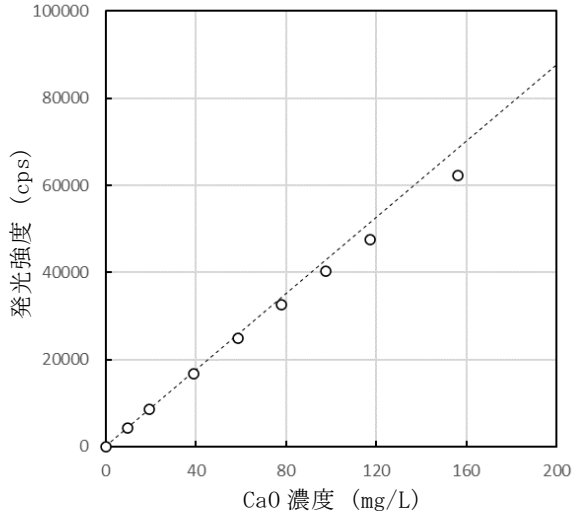
波長 (nm)	濃度 (mg/L)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準偏差 (%)	標準値※ (%)
318.128	50.47	63.08	63.18	0.14	64.21
	50.67	63.34			
	50.49	63.11			
370.603	50.46	63.08	63.19	0.20	
	50.74	63.43			
	50.46	63.08			

〈試料溶液(F)〉

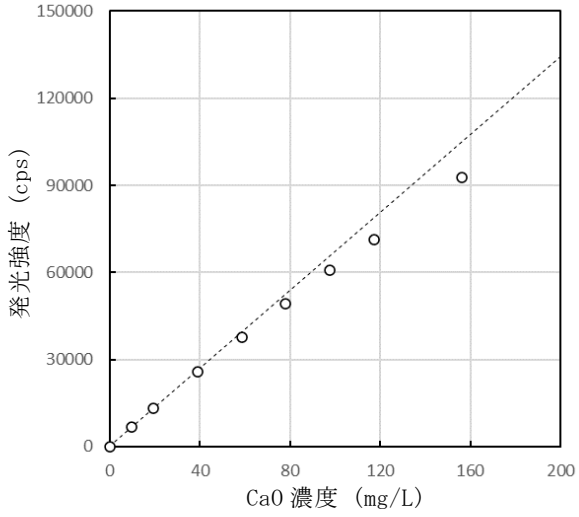
波長 (nm)	濃度 (mg/L)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準偏差 (%)	標準値※ (%)
318.128	51.15	63.94	64.08	0.17	64.21
	51.41	64.27			
	51.23	64.04			
370.603	51.17	63.96	64.07	0.20	
	51.45	64.31			
	51.16	63.96			

※JIS R 5202 による標準値 64.25%を SrO 分で補正したもの

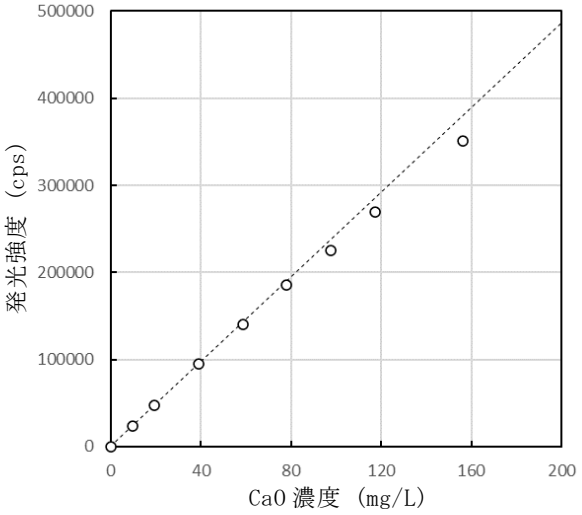
【波長：183.801nm】



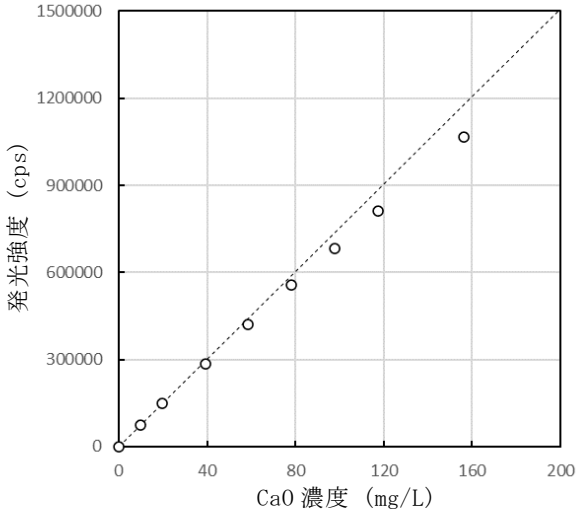
【波長：184.006nm】



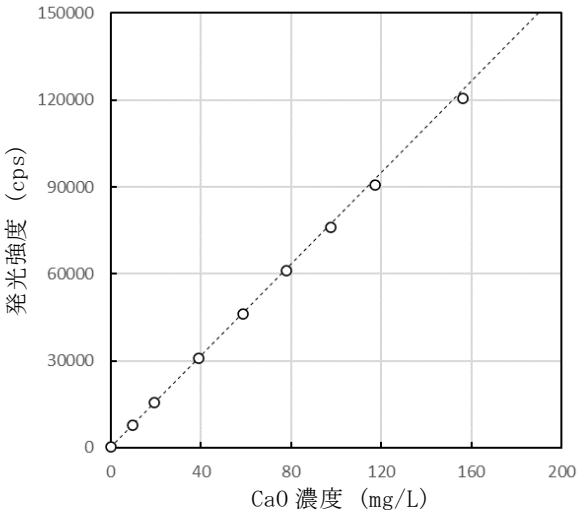
【波長：315.887nm】



【波長：317.933nm】



【波長：318. 128nm】



【波長：370.603nm】

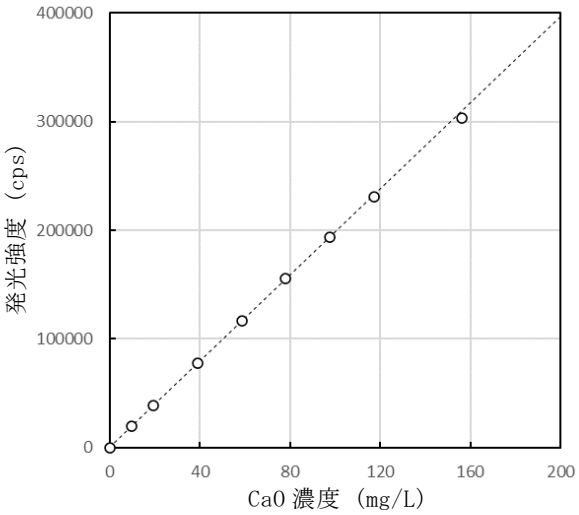
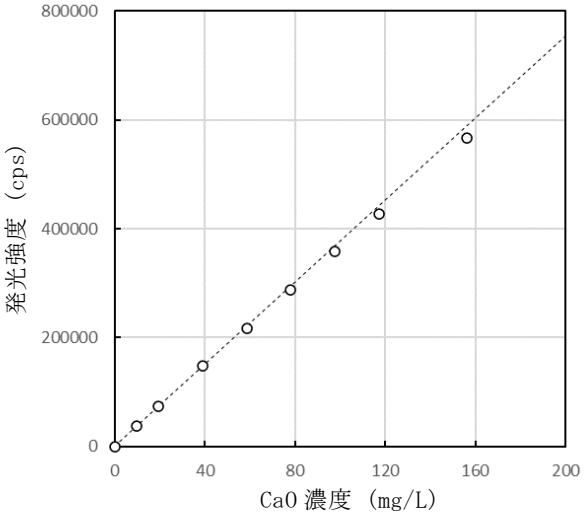
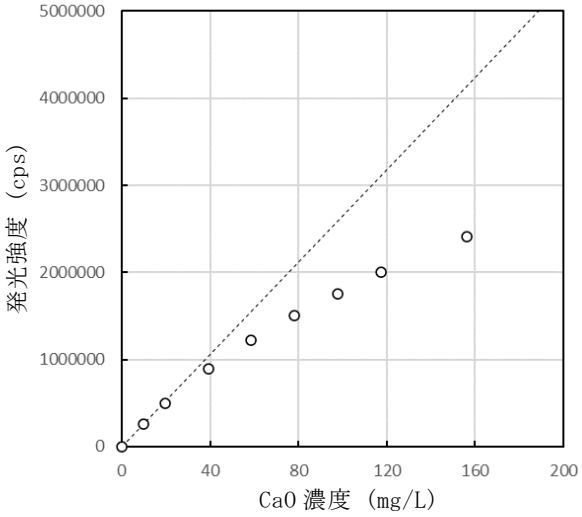


図 2-9　酸化カルシウムの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

【波長：373.690nm】



【波長：422.673nm】



【波長：431.865nm】

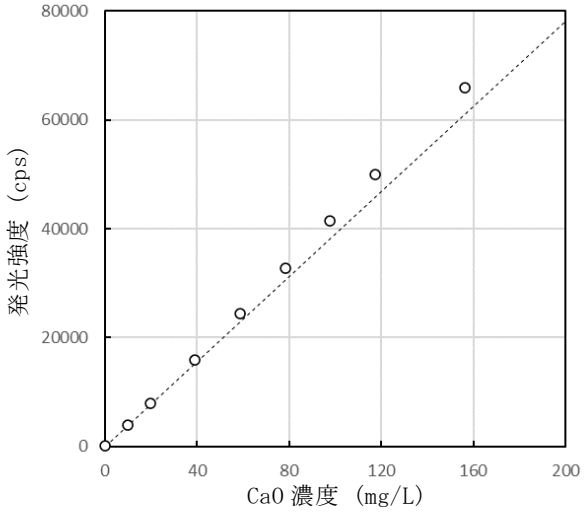


図 2-9（続き） 酸化カルシウムの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

(3) 結果

実験結果より、以下のことが分かった。

・試料溶液の 20 倍希釈相当の 160mg/L まで直線性が認められる波長はなく、検量線の直線性を得るためには 50 倍程度の試料溶液の希釈が必要である。

・50 倍希釈した試料溶液を用いた場合、希釈倍率が大きいため、化学分析用標準物質 211S の定量値のばらつきが大きくなることから、ICP 発光分光分析法の適用は難しい。

2.2.4　酸化マグネシウム

酸化マグネシウムの測定に用いた検量線溶液の濃度と測定波長、検量線溶液の直線性および実験結果を以下に示す。

なお、定量値の確認には 211S および CRM-2 を用い、試料溶液を希釈した場合についても検討を行った。

(1) 検量線溶液の濃度と測定波長

「セメントの常識」(セメント協会編) に記載されている「セメントの化学分析結果の例」などを参考に検量線の範囲を決定した (**表 2-22** 参照)。

【普通ポルトランドセメント】

	セメント中の MgO の含有率	試料溶液中の MgO の濃度
セメントの常識 (2013 年版)	1.40%	56.0mg/L
セメントの常識 (2020 年版)	1.32%	52.8mg/L
化学分析用標準物質 (211S)	1.26%	50.4mg/L

【高炉セメント B 種】

	セメント中の MgO の含有率	試料溶液中の MgO の濃度
セメントの常識 (2013 年版)	3.24%	129.6mg/L
セメントの常識 (2020 年版)	3.30%	132.0mg/L
蛍光Ｘ線分析用標準物質 (CRM-2)	3.05%	122.0mg/L

表 2-22　酸化マグネシウムの検量線溶液の濃度

設定濃度 (mg/L)	実際の濃度(mg/L)	
	(MgO として)	(Mg として)
0	0.00	0.00
10	9.94	5.99
20	19.88	11.99
40	39.76	23.98
60	59.63	35.96
80	79.51	47.95
100	99.39	59.94
120	119.3	71.93
160	159.0	95.90
200	198.8	119.9

※使用したマグネシウム標準液の濃度：999mg/L

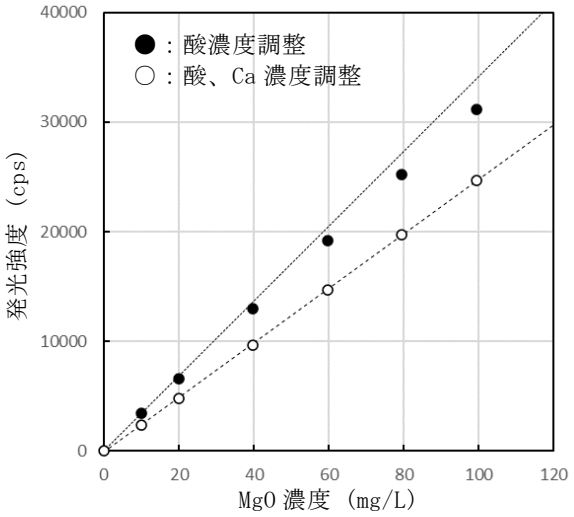
【測定波長】

202.582nm
279.079nm
279.553nm
279.806nm
280.270nm
285.213nm

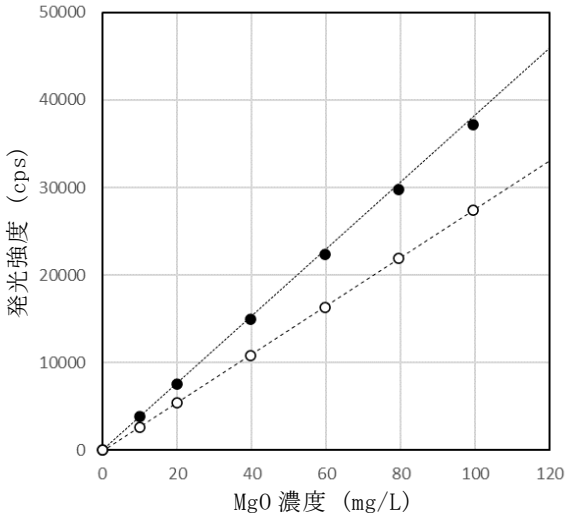
(2) 検量線溶液に対するカルシウムの影響

0～100mg/L の範囲における検量線用溶液に対するカルシウムの影響の結果を**図 2-10** に示す。カルシウムの有無で発光強度に差がある波長があったことから、酸濃度およびカルシウム濃度を調整した検量線溶液を用いることとした。

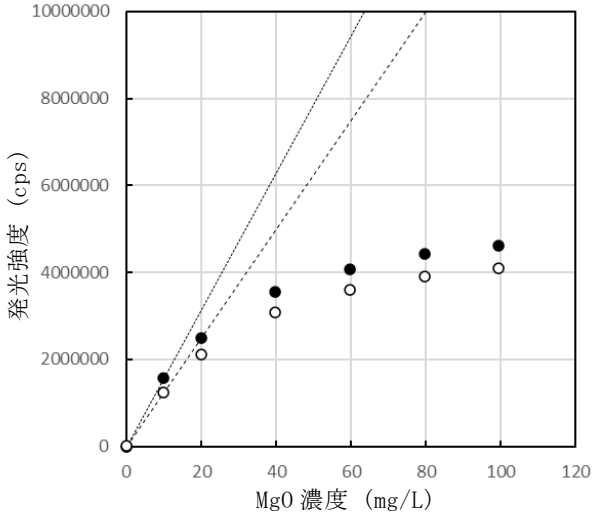
【波長：202.582nm】



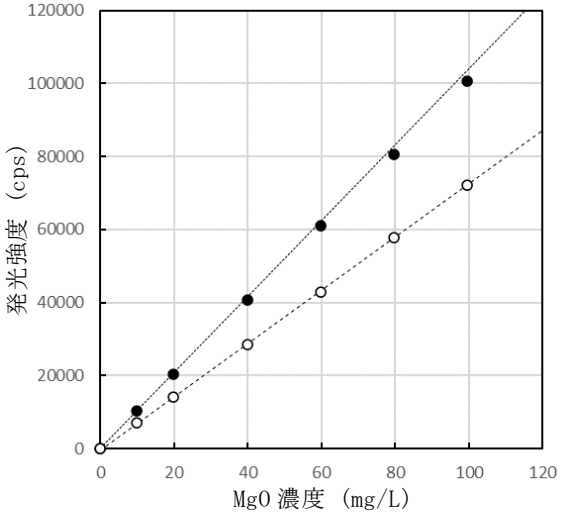
【波長：279.079nm】



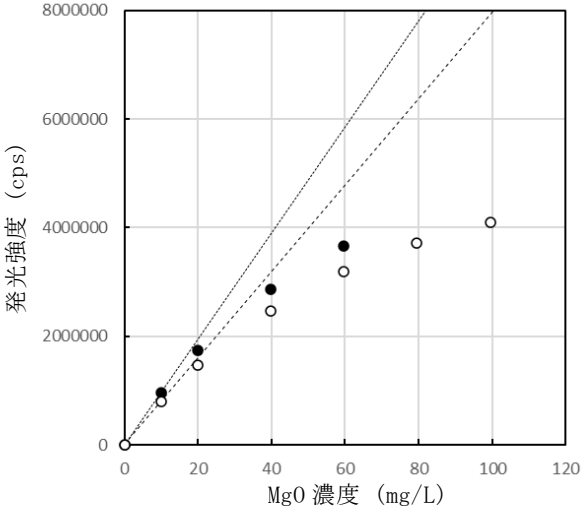
【波長：279.553nm】



【波長：279.806nm】



【波長：280.270nm】



【波長：285.213nm】

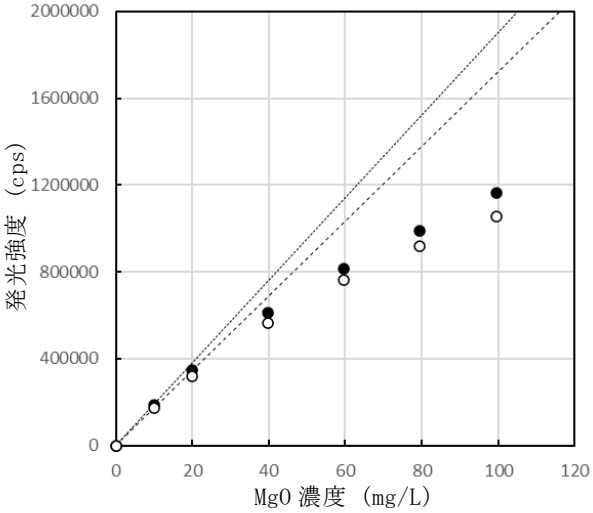


図 2-10　酸化マグネシウムの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

(3) 試料溶液の定量

0～100mg/L までの範囲で検量線に直線性が認められた測定波長（**表 2-23** 参照）を用い、高炉セメント B 種の含有率まで測定ができるように検量線の範囲を 0～200mg/L として、試料溶液（希釈なし）を測定した場合の酸化マグネシウムの定量値を**表 2-24** に示す。また、使用した検量線溶液の濃度と発光強度の関係を**図 2-11** に示す。

化学分析用標準物質 211S の標準値 1.26%に対して、定量値は 1.23～1.26%となった。

また、認証標準物質 CRM-2 の認証値 3.05±0.03%に対して、定量値は 2.93～3.06%となった。

表 2-23　検量線の傾き、切片および相関係数

波長 (nm)	検量線		
	(傾き)	(切片)	(相関係数)
202.582	197.5	22.0	1.0000
279.079	284.1	-441	0.9999
279.806	771.8	-1165	0.9998

表 2-24　定量値の計算結果

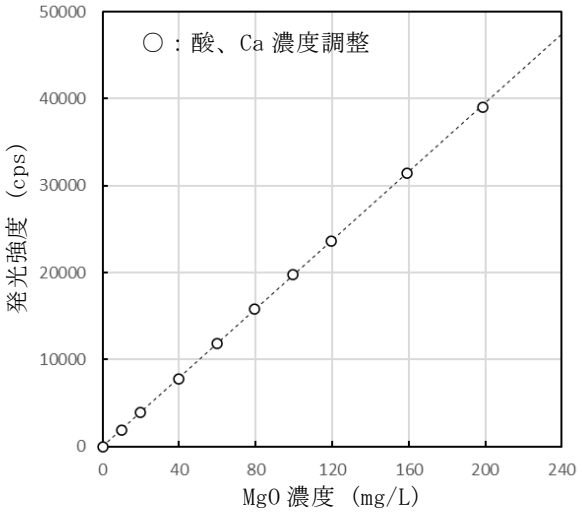
<211S>

波長 (nm)	濃度 (mg/L)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準偏差 (%)	標準値 (%)
202.582	50.38	1.260	1.26	0.009	1.26
	49.81	1.245			
	50.45	1.261			
279.079	49.76	1.244	1.23	0.025	
	50.04	1.251			
	48.19	1.205			
279.806	49.61	1.255	1.23	0.024	
	50.22	1.240			
	48.33	1.208			

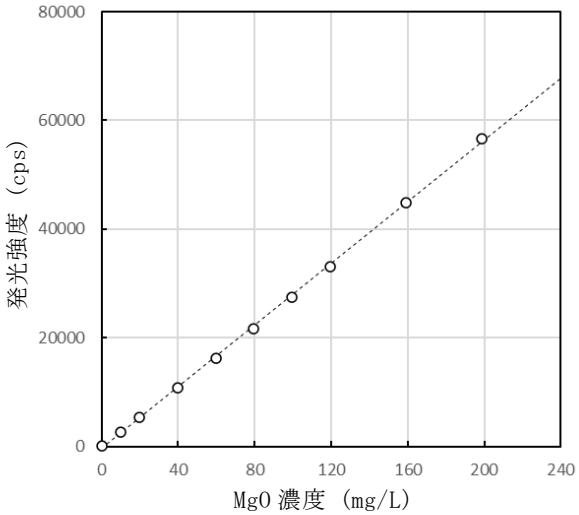
<CRM-2>

波長 (nm)	濃度 (mg/L)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準偏差 (%)	認証値 (%)
202.582	123.3	3.083	3.06	0.043	3.05±0.03
	123.7	3.092			
	120.6	3.014			
279.079	117.6	2.940	2.93	0.054	
	115.1	2.877			
	119.3	2.984			
279.806	117.7	2.941	2.94	0.055	
	115.2	2.880			
	119.6	2.989			

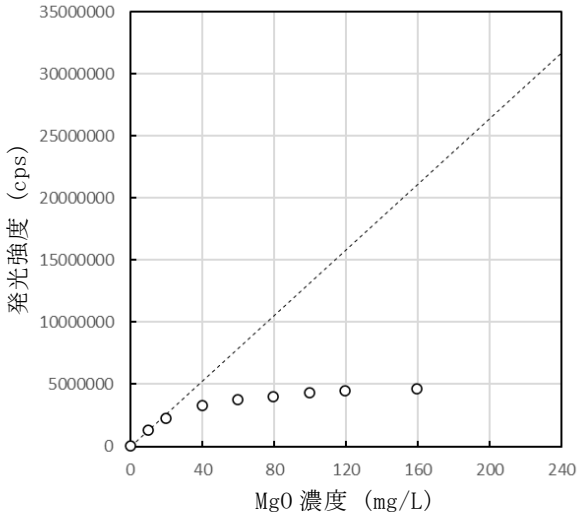
【波長：202.582nm】



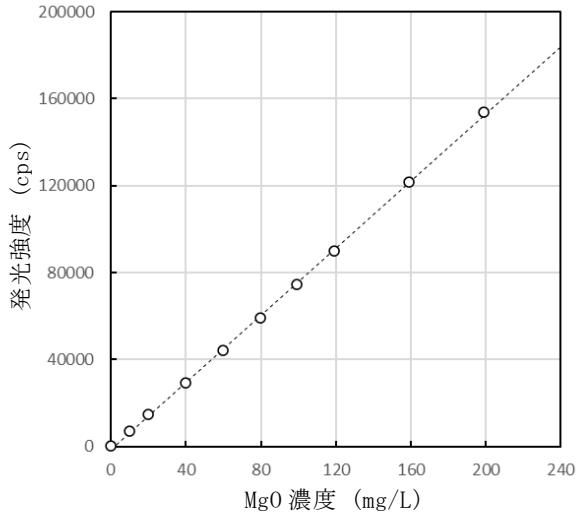
【波長：279.079nm】



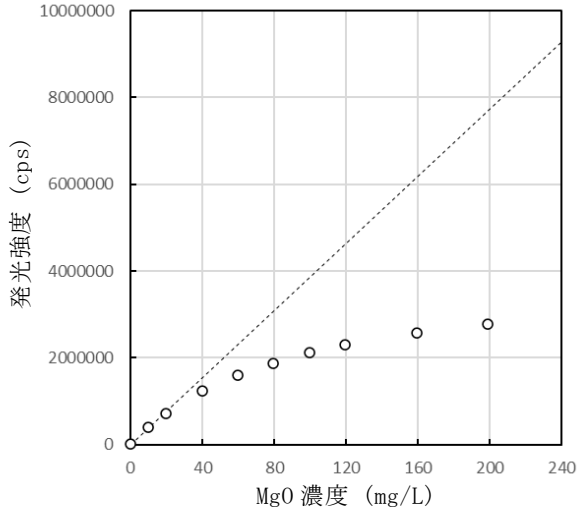
【波長：279.553nm】



【波長：279.806nm】



【波長：280.270nm】



【波長：285.213nm】

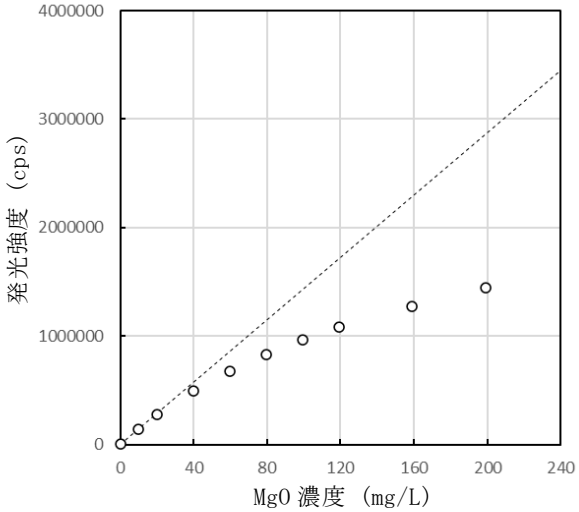


図 2-11　酸化マグネシウムの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

(4) 10 倍希釈した試料溶液の定量

酸化マグネシウムは含有率が比較的大きいため、希釈しない試料溶液の場合には検量線の濃度範囲が広いことから、10 倍希釈した試料溶液を用いて、希釈の影響について検討した。

0～20mg/L までの範囲で検量線（**表 2-25** 参照）に直線性が認められた測定波長（**表 2-26** 参照）を用いて、10 倍に希釈した試料溶液を測定した場合の酸化マグネシウムの定量値を**表 2-27** に示す。また、使用した検量線溶液の濃度と発光強度の関係を**図 2-12** に示す。

化学分析用標準物質 211S の標準値 1.26%に対して、定量値は 1.26～1.27%となった。

また、認証標準物質 CRM-2 の認証値 3.05±0.03%に対して、定量値はいずれの波長も 3.02%となった。

表 2-25　酸化マグネシウムの検量線溶液の濃度

設定濃度 (mg/L)	実際の濃度(mg/L)	
	(MgO として)	(Mg として)
0	0.00	0.00
4	3.98	2.40
8	7.95	4.80
12	11.93	7.19
16	15.90	9.59
20	19.88	11.99

※使用した市販のマグネシウム標準液の濃度：999mg/L

表 2-26　検量線の傾き、切片および相関係数

波長 (nm)	検量線		
	(傾き)	(切片)	(相関係数)
202.582	225.0	1.3	1.0000
279.079	258.3	-13.9	1.0000
279.806	926.5	-39.1	1.0000

表 2-27　酸化マグネシウムの定量値

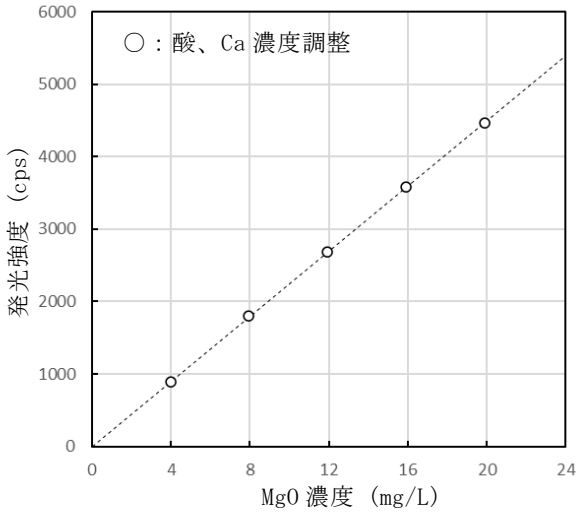
<211S>

波長 (nm)	濃度 (mg/L)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準偏差 (%)	標準値 (%)
202.582	5.084	1.271	1.26	0.010	1.26
	5.066	1.267			
	5.007	1.252			
279.079	5.133	1.283	1.27	0.010	
	5.077	1.269			
	5.054	1.263			
279.806	5.098	1.274	1.27	0.005	
	5.058	1.264			
	5.069	1.267			

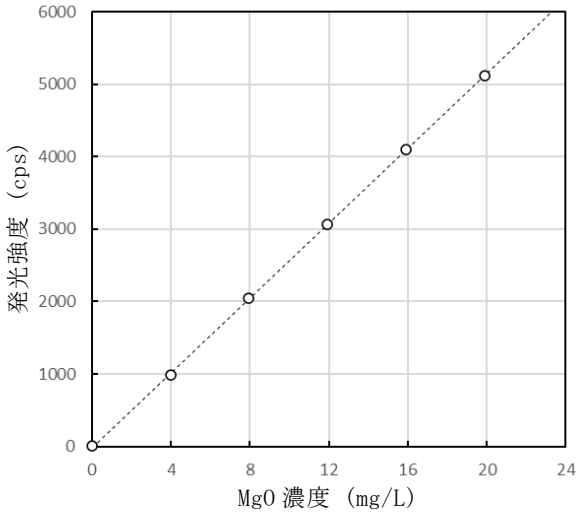
<CRM-2>

波長 (nm)	濃度 (mg/L)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準偏差 (%)	認証値 (%)
202.582	12.16	3.039	3.02	0.020	3.05±0.03
	12.01	3.002			
	12.03	3.007			
279.079	12.07	3.018	3.02	0.014	
	12.04	3.009			
	12.17	3.036			
279.806	12.08	3.020	3.02	0.014	
	12.05	3.012			
	12.16	3.039			

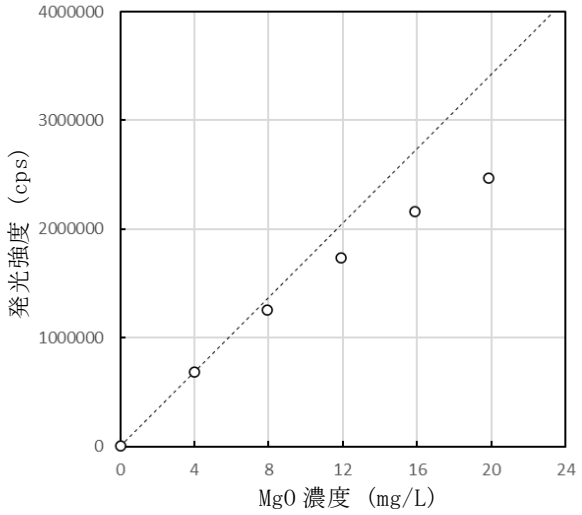
【波長：202.582nm】



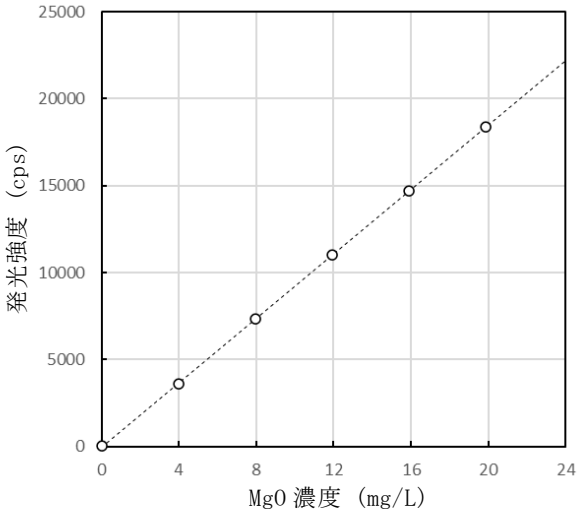
【波長：279.079nm】



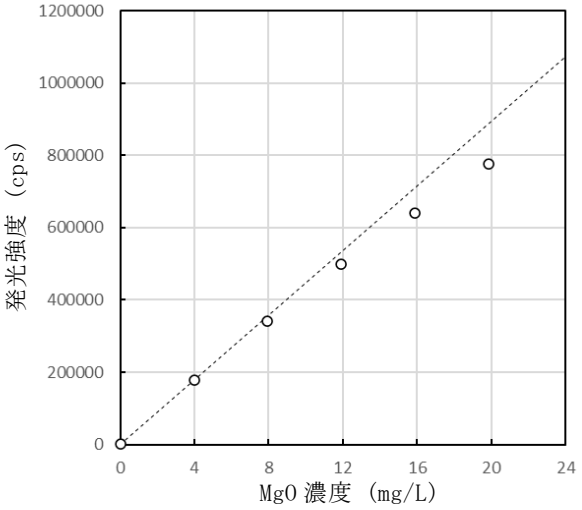
【波長：279.553nm】



【波長：279.806nm】



【波長：280.270nm】



【波長：285.213nm】

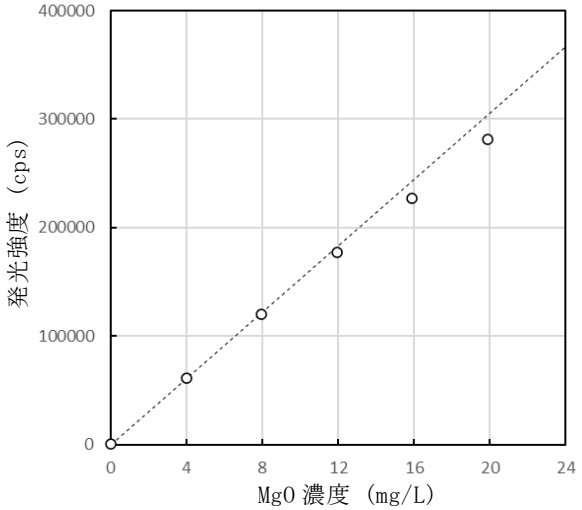


図 2-12　酸化マグネシウムの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

(5) 結果

実験結果より、以下のことが分かった。

・希釈しない試料溶液を用いた場合、適切な波長を用いることにより化学分析用標準物質 211S の標準値と定量値に差はないことから、ICP 発光分光分析の適用は可能である。

ただし、202.582nm 以外の波長では標準値・認証値に対して低めに定量される傾向があるため、希釈しない試料溶液を用いる場合には 202.582nm の波長を用いることが望ましい。

・希釈しない試料溶液の場合には検量線の濃度範囲が広いことから、10 倍希釈した試料溶液を用いた場合、希釈しない試料溶液を用いた場合と同様に適切な波長を用いることにより良好な結果が得られた。

2.2.5　三酸化硫黄

三酸化硫黄の測定に用いた検量線溶液の濃度と測定波長、検量線溶液の直線性および実験結果を以下に示す。

［備考］

ICP 発光分光分析では三酸化硫黄だけでなく、硫化物や低次の硫黄酸化物として存在している硫黄も同時に測定されることから、全硫黄量として定量される。そのため、JIS R 5202 に規定されている硫酸バリウムの沈殿生成による重量法とは分析値に差が生じる可能性がある。

(1) 検量線溶液の濃度と測定波長

「セメントの常識」（セメント協会編）に記載されている「セメントの化学分析結果の例」などを参考に検量線の範囲を決定した（**表 2-28** 参照）。

【普通ポルトランドセメント】

	セメント中の SO_3 の含有率	試料溶液中の SO_3 の濃度
セメントの常識（2013 年版）	2.10%	84.0mg/L
セメントの常識（2020 年版）	2.07%	82.8mg/L
化学分析用標準物質（211S）	2.10%	84.0mg/L

【早強ポルトランドセメント】

	セメント中の SO_3 の含有率	試料溶液中の SO_3 の濃度
セメントの常識（2013 年版）	2.98%	119.2mg/L
セメントの常識（2020 年版）	2.87%	114.4mg/L

【高炉セメント B 種】

	セメント中の SO_3 の含有率	試料溶液中の SO_3 の濃度
セメントの常識（2013 年版）	2.00%	80.0mg/L
セメントの常識（2020 年版）	2.02%	80.8mg/L
蛍光Ｘ線分析用標準物質（CRM-2）	－	－

表 2-28　三酸化硫黄の検量線溶液の濃度

設定濃度 (mg/L)	実際の濃度(mg/L)	
	(Na_2O として)	(Na として)
0	0.00	0.00
10	10.02	4.01
20	20.04	8.03
40	40.09	16.06
60	60.13	24.08
80	80.17	32.11
100	100.21	40.14

※使用した硫酸イオン標準液の濃度：1002mg/L

【測定波長】

180.731nm
182.034nm
182.624nm

(2) 検量線溶液に対するカルシウムの影響

0～100mg/L の範囲における検量線用溶液に対するカルシウムの影響の結果を**図 2-13** に示す。カルシウムの有無で発光強度に差がある波長があったことから、酸濃度およびカルシウム濃度を調整した検量線溶液を用いることとした。

しかしながら、0～100mg/L の範囲で、Ca 濃度を調整した高濃度の検量線溶液を用いた場合、恐ら

く、析出した硫酸カルシウムにより、ネブライザーガス(キャリヤーガス)の流量を維持できずに測定が途中で止まってしまうことがあった。そのため、検量線の濃度範囲を 0～20mg/L、試料溶液の希釈倍率を5倍として、検討を行った（**表 2-29** 参照)。

表 2-29　三酸化硫黄の検量線溶液の濃度

設定濃度 (mg/L)	実際の濃度(mg/L)	
	(SO_3として)	(Sとして)
0	0.00	0.00
4	4.01	1.61
8	8.02	3.21
12	12.03	4.82
16	16.03	6.42
20	20.04	8.03

※使用した市販の硫酸イオン標準液の濃度：1002mg/L

(3) 試料溶液の定量

0～20mg/L までの範囲で検量線に直線性が認められた測定波長（**表 2-30** 参照）を用いて、試料溶液（希釈なし）を測定した場合の三酸化硫黄の定量値を**表 2-31** に示す。また、使用した検量線溶液の濃度と発光強度の関係を**図 2-14** に示す。なお、180.731nm の発光線については Ca のピークの重なりが認められたため、除外した。

化学分析用標準物質 211S の標準値 2.10%に対して、定量値は 2.03～2.04%となった。

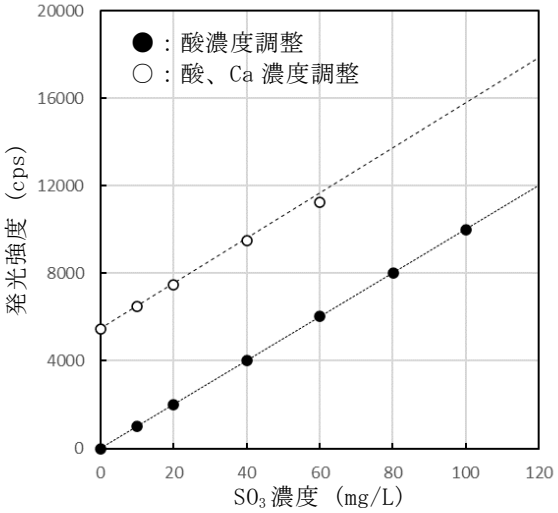
表 2-30　検量線の傾き、切片および相関係数

波長 (nm)	検量線			備考
	(傾き)	(切片)	(相関係数)	
182.034	63.70	2.2	1.0000	
182.624	31.07	1.3	0.9999	試料溶液は他の元素の妨害要因あり

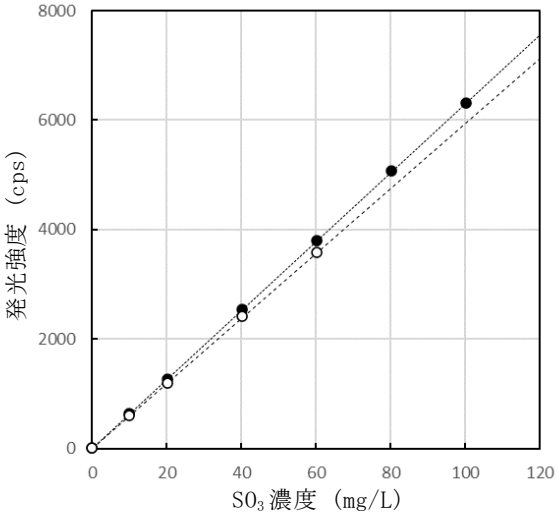
表 2-31　三酸化硫黄の定量値

波長 (nm)	濃度 (mg/L)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準偏差 (%)	標準値 (%)
182.034	16.26	2.032	2.03	0.004	2.10
	16.24	2.030			
	16.19	2.024			
182.624	16.40	2.050	2.04	0.010	
	16.24	2.030			
	16.28	2.035			

【波長：180.731nm】



【波長：182.034nm】



【波長：182.624nm】

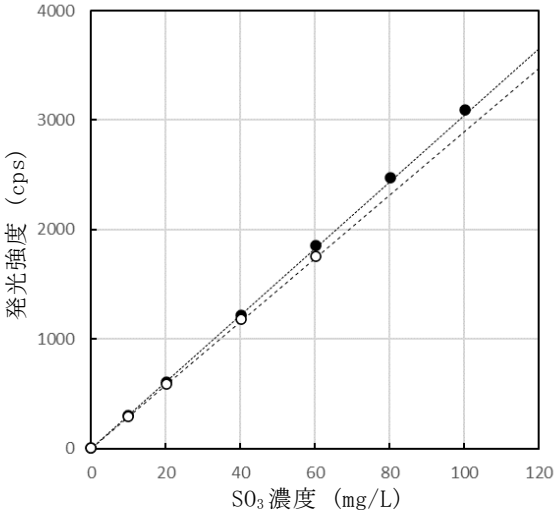
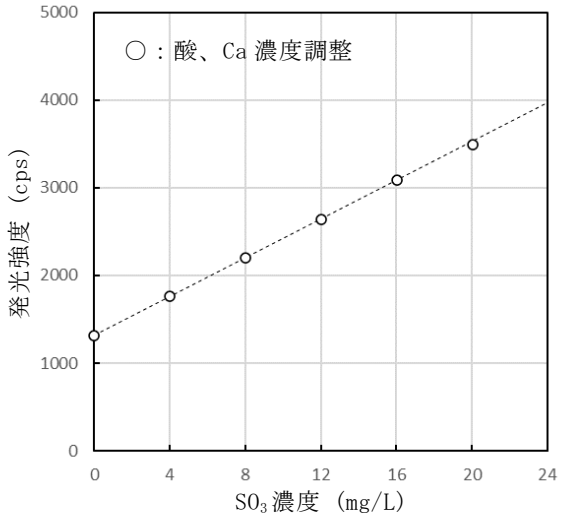
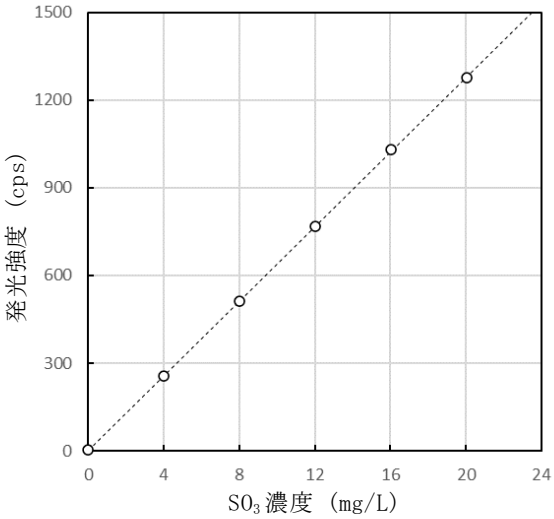


図 2-13　三酸化硫黄の検量線溶液の濃度と発光強度の関係

【波長：180.731nm】



【波長：182.034nm】



【波長：182.624nm】

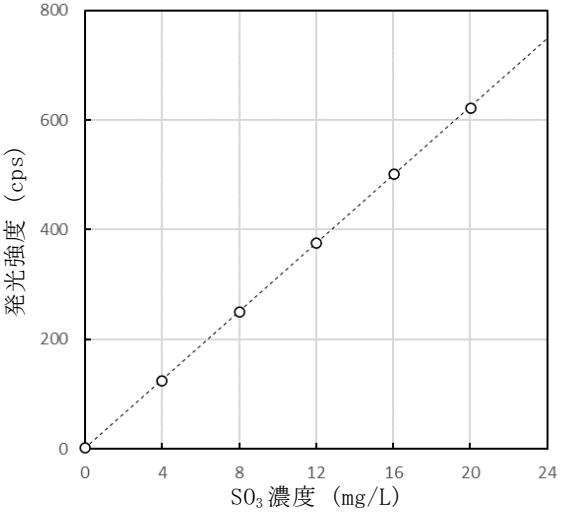


図 2-14　三酸化硫黄の検量線溶液の濃度と発光強度の関係

(4) 結果

実験結果より、以下のことが分かった。

・検量線溶液の液性の問題から検量線溶液の測定時の分析装置の安定性が悪く、ICP 発光分光分析法の適用は難しい。

・適切な波長を用いても化学分析用標準物質 211S の標準値に対して、定量値が低くなる傾向が認められるため、ICP 発光分光分析法の適用は難しい。

2.2.6　酸化ナトリウム

酸化ナトリウムの測定に用いた検量線溶液の濃度と測定波長、検量線溶液の直線性および実験結果を以下に示す。

(1) 検量線溶液の濃度と測定波長

検量線溶液の範囲は 2.1.3 のとおり 50mg/L まで調製した（**表 2-32** 参照）。

「セメントの常識」（セメント協会編）に記載されている「セメントの化学分析結果の例」等を参考として、以下に示す。

【普通ポルトランドセメント】

	セメント中の Na_2O の含有率	試料溶液中の Na_2O の濃度
セメントの常識（2013 年版）	0.28%	11.2mg/L
セメントの常識（2020 年版）	0.27%	10.8mg/L
化学分析用標準物質（211S）	0.27%	10.8mg/L

【高炉セメント B 種】

	セメント中の Na_2O の含有率	試料溶液中の Na_2O の濃度
セメントの常識（2013 年版）	0.25%	10.0mg/L
セメントの常識（2020 年版）	0.26%	10.4mg/L
蛍光Ｘ線分析用標準物質（CRM-2）	0.24%	9.6mg/L

表 2-32　酸化ナトリウムの検量線溶液の濃度

設定濃度 (mg/L)	実際の濃度(mg/L)	
	(Na_2O として)	(Na として)
0	0.00	0.00
5	5.38	3.99
10	10.76	7.98
20	21.52	15.97
30	32.29	23.95
40	43.05	31.94
50	53.81	39.92

※使用したナトリウム標準液の濃度：998mg/L

【測定波長】

330.237nm
330.298nm
568.820nm
588.995nm
589.592nm
818.326nm

(2) 検量線溶液に対するカルシウムの影響

0～50mg/L の範囲における検量線用溶液に対するカルシウムの影響の結果を**図 2-15** に示す。カルシウムの有無で発光強度に差がある波長があったことから、酸濃度およびカルシウム濃度を調整した検量線溶液を用いることとした。

(3) 試料溶液の定量

0～20mg/L までの範囲で検量線に直線性が認められた測定波長（**表 2-33** 参照）を用いて、試料溶液（希釈なし）を測定した場合の酸化ナトリウムの定量値を**表 2-34** に示す。また、使用した検量線溶液の濃度と発光強度の関係を**図 2-15** に示す。

化学分析用標準物質 211S の標準値 0.27%に対して、定量値は 0.27～0.28%となった。

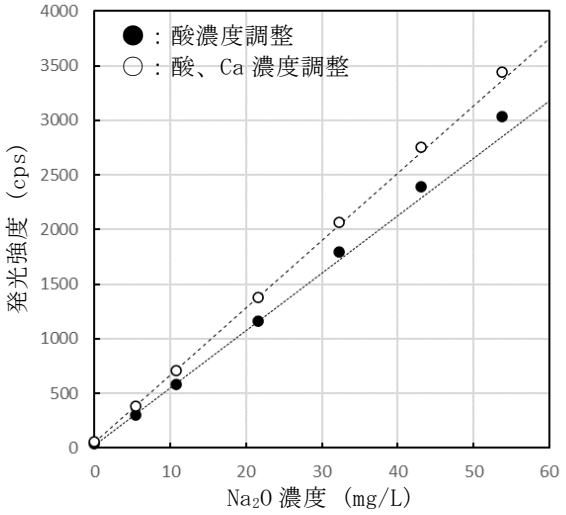
表 2-33　検量線の傾き、切片および相関係数

波長 (nm)	検量線			備考
	(傾き)	(切片)	(相関係数)	
330.237	61.52	55.7	1.0000	試料溶液は他の元素の妨害要因あり
330.298	30.00	1.6	1.0000	試料溶液は他の元素の妨害要因あり
568.820	262.0	794	1.0000	
818.326	1485	3074	1.0000	

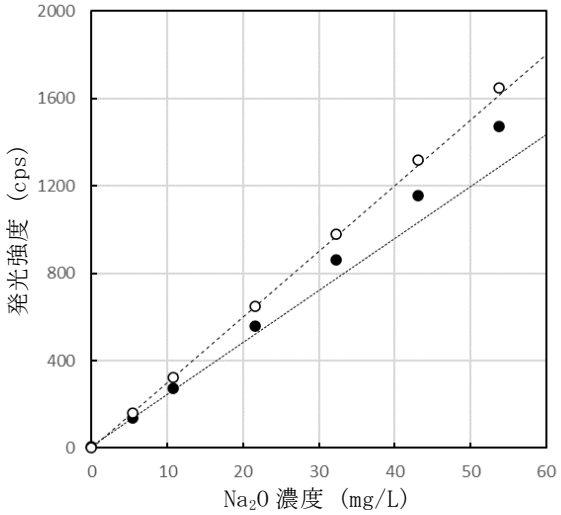
表 2-34　酸化ナトリウムの定量値

波長 (nm)	濃度 (mg/L)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準偏差 (%)	標準値 (%)
568.820	10.73	0.268	0.27	0.001	0.27
	10.74	0.269			
	10.68	0.267			
818.326	11.15	0.279	0.28	0.002	
	11.19	0.280			
	11.06	0.276			

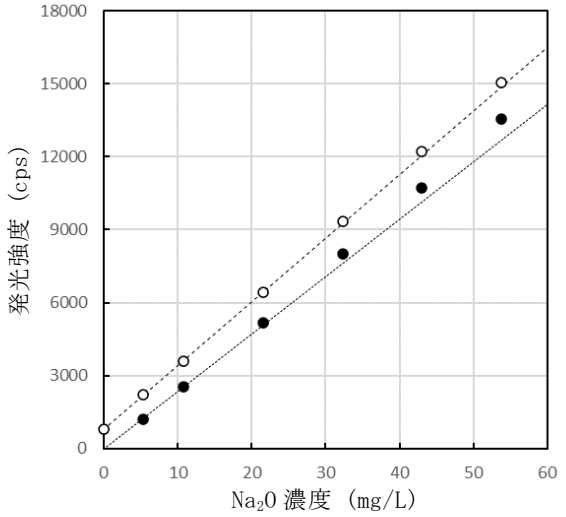
【波長：330.237nm】



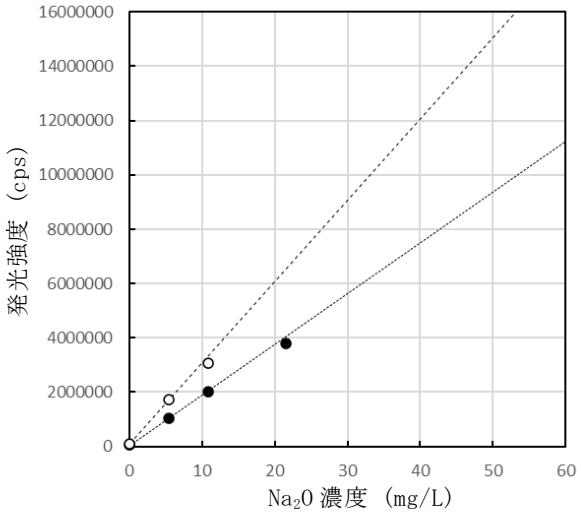
【波長：330.298nm】



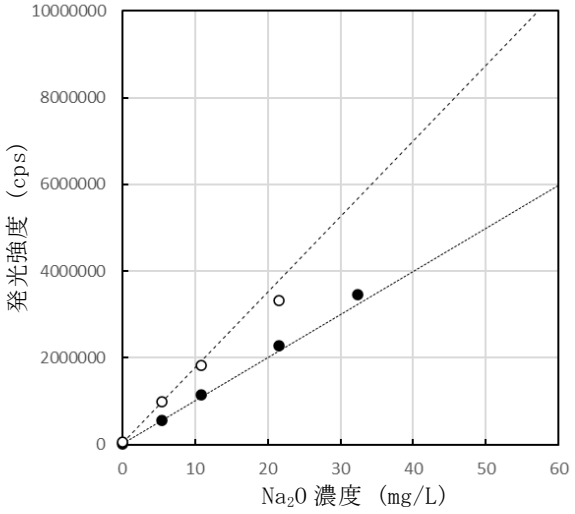
【波長：568.820nm】



【波長：588.995nm】



【波長：589.592nm】



【波長：818.326nm】

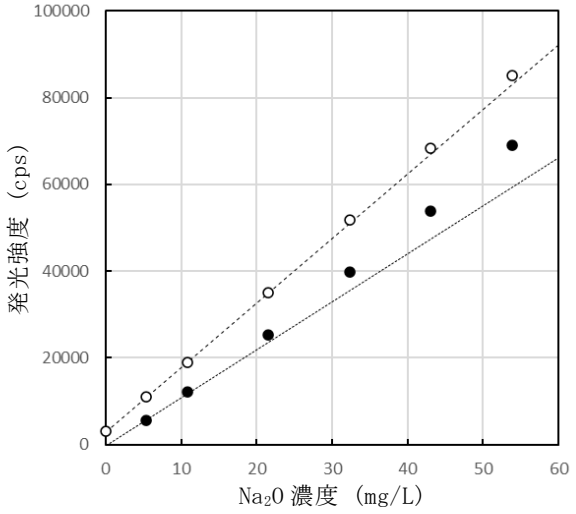


図 2-15　酸化ナトリウムの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

(4) 結果

実験結果より、以下のことが分かった。

・適切な波長を用いることにより化学分析用標準物質 211S の標準値と定量値に差はないことから、ICP 発光分光分析の適用は可能である。

2.2.7　酸化カリウム

酸化カリウムの測定に用いた検量線溶液の濃度と測定波長、検量線溶液の直線性および実験結果を以下に示す。

(1) 測定に用いた検量線用標準液

検量線溶液の範囲は 2.1.3 のとおり 50mg/L まで調製した（**表 2-35** 参照）。

「セメントの常識」（セメント協会編）に記載されている「セメントの化学分析結果の例」等を参考として、以下に示す。

【普通ポルトランドセメント】

	セメント中の K_2O の含有率	試料溶液中の K_2O の濃度
セメントの常識（2013 年版）	0.40%	16.0mg/L
セメントの常識（2020 年版）	0.39%	15.6mg/L
化学分析用標準物質（211S）	0.40%	16.0mg/L

【高炉セメント B 種】

	セメント中の K_2O の含有率	試料溶液中の K_2O の濃度
セメントの常識（2013 年版）	0.37%	14.8mg/L
セメントの常識（2020 年版）	0.35%	14.0mg/L
蛍光Ｘ線分析用標準物質（CRM-2）	0.31%	12.4mg/L

表 2-35　酸化カリウムの検量線溶液の濃度

設定濃度 (mg/L)	実際の濃度(mg/L)	
	(K_2O として)	(K として)
0	0.00	0.00
5	4.84	4.02
10	9.68	8.03
20	19.35	16.06
30	29.03	24.10
40	38.70	32.13
50	48.38	40.16

※使用したカリウム標準液の濃度：1004mg/L

【測定波長】

404.414nm
404.721nm
766.490nm
769.896nm

(2) 検量線溶液に対するカルシウムの影響

0～50mg/L の範囲における検量線用溶液に対するカルシウムの影響の結果を**図 2-16** に示す。カルシウムの有無で発光強度に差がある波長があったことから、酸濃度およびカルシウム濃度を調整した検量線溶液を用いることとした。

(3) 試料溶液の定量

0～20mg/L までの範囲で検量線に直線性が認められた測定波長（**表 2-36** 参照）を用いて、試料溶液（希釈なし）を測定した場合の酸化カリウムの定量値を**表 2-37** に示す。また、使用した検量線溶液の濃度と発光強度の関係を**図 2-16** に示す。

化学分析用標準物質 211S の標準値 0.40%に対して、定量値は 0.41%となった。

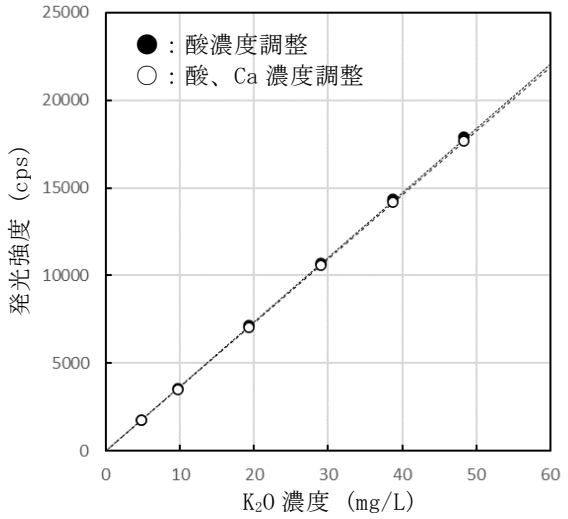
表 2-36　検量線の傾き、切片および相関係数

波長 (nm)	検量線			備考
	(傾き)	(切片)	(相関係数)	
404.414	365.2	-31.6	1.0000	試料溶液は他の元素の妨害要因あり
404.721	23.3	-90.2	1.0000	試料溶液は他の元素の妨害要因あり
769.896	43280	25996	0.9991	

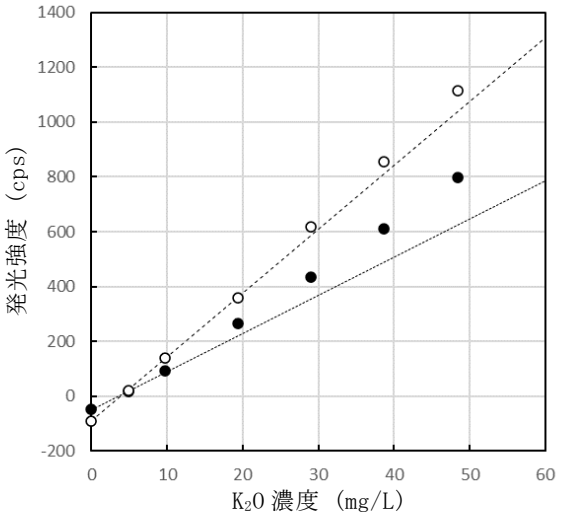
表 2-37　酸化カリウムの定量値

波長 (nm)	濃度 (mg/L)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準偏差 (%)	標準値 (%)
769.896	16.58	0.414	0.41	0.001	0.40
	16.60	0.415			
	16.61	0.415			

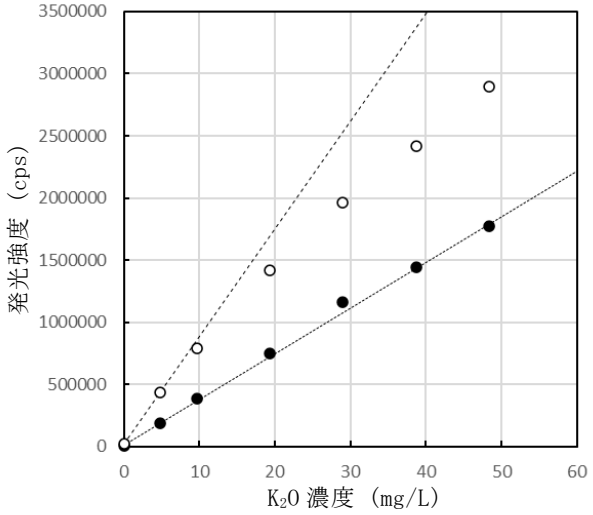
【波長：404.414nm】



【波長：404.721nm】



【波長：766.490nm】



【波長：769.896nm】

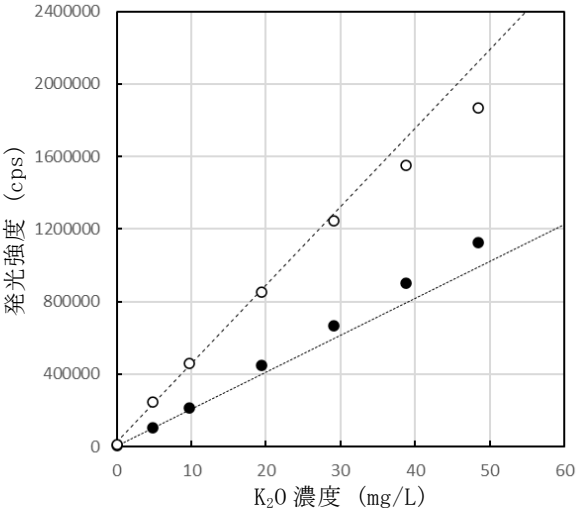


図 2-16　酸化カリウムの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

(4) 10 倍希釈した試料溶液の定量

希釈しない試料溶液を適用できる測定波長が 1 つしか存在しないことから、希釈した試料溶液を用いて、他の測定波長の適用に関して検討した。

0～2mg/L までの範囲で検量線（**表 2-38** 参照）に直線性が認められた測定波長（**表 2-39** 参照）を用いて、10 倍に希釈した試料溶液を測定した場合の酸化カリウムの定量値を**表 2-40** に示す。また、使用した検量線溶液の濃度と発光強度の関係を**図 2-17** に示す。

化学分析用標準物質 211S の標準値 0.40%に対して、定量値は 0.39%となった。

表 2-38　酸化カリウムの検量線溶液の濃度

設定濃度 (mg/L)	実際の濃度(mg/L)	
	(K_2O として)	(K として)
0	0.00	0.00
0.5	0.484	0.402
1.0	0.968	0.803
2.0	1.935	1.606

※使用したカリウム標準液の濃度：1004mg/L

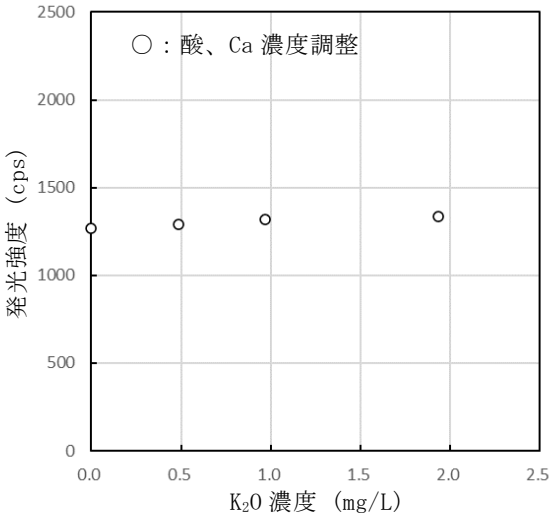
表 2-39　検量線の傾き、切片および相関係数

波長 (nm)	検量線		
	(傾き)	(切片)	(相関係数)
766.490	55342	5150	0.9995
769.896	18012	1849	0.9995

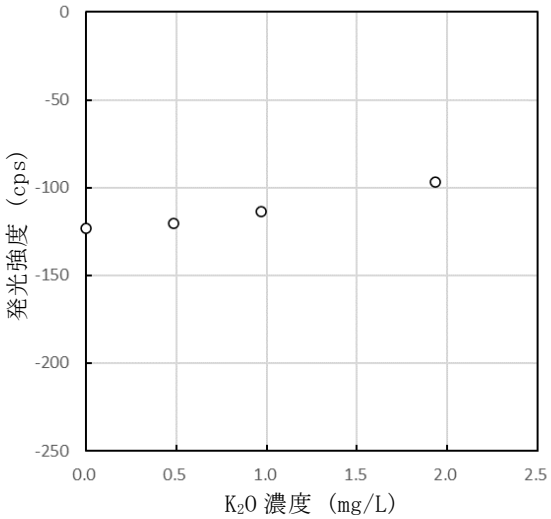
表 2-40　酸化カリウムの定量値

波長 (nm)	濃度 (mg/L)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準偏差 (%)	標準値 (%)
766.490	1.58	0.394	0.39	0.005	0.40
	1.55	0.388			
	1.59	0.398			
769.896	1.57	0.393	0.39	0.005	
	1.55	0.388			
	1.59	0.397			

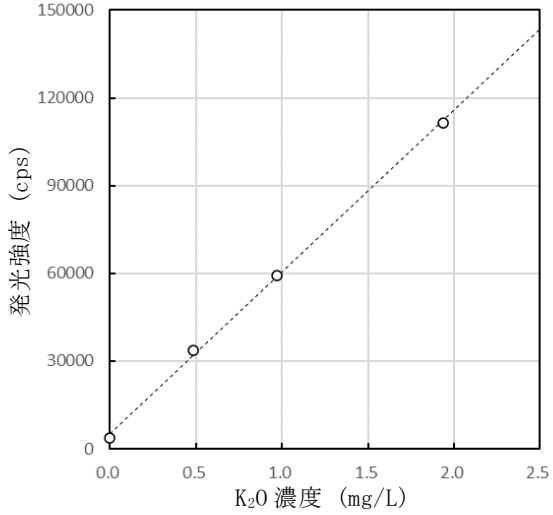
【波長：404.414nm】



【波長：404.721nm】



【波長：766.490nm】



【波長：769.896nm】

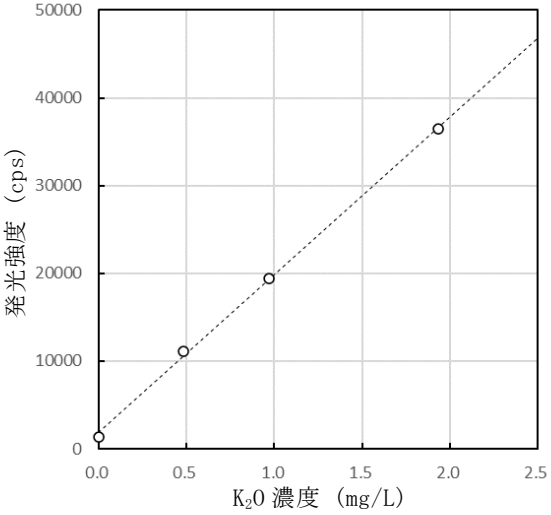


図 2-17　酸化カリウムの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

(5) 結果

実験結果より、以下のことが分かった。

・希釈しない試料溶液を用いた場合、適切な波長を用いることにより化学分析用標準物質 211S の標準値と定量値に差はないことから、ICP 発光分光分析の適用は可能である。

・10 倍希釈した試料溶液を用いた場合、希釈しない試料溶液を用いた場合と同様に適切な波長を用いることにより良好な結果が得られた。

2.2.8　酸化チタン(Ⅳ)

酸化チタン(Ⅳ)の測定に用いた検量線溶液の濃度と測定波長、検量線溶液の直線性および実験結果を以下に示す。

[備考]

JIS R 5202：2015 では、酸化チタン(IV)の定量は試料溶液(F)を用いる方法のみが規定されているが、試料溶液(A)についても検討した。セメント規格がわかる本によれば、ジアンチピリルメタンは過塩素酸と反応して白色の沈殿が生じるとの記載があり、試料溶液(A)はジアンチピリルメタン吸光光度法による定量に用いることができない。

(1) 測定に用いた検量線用標準液

検量線溶液の範囲は 2.1.3 のとおり 50mg/L まで調製した（**表 2-41** 参照）。

「セメントの常識」（セメント協会編）に記載されている「セメントの化学分析結果の例」等を参考として、以下に示す。

【普通ポルトランドセメント】

	セメント中の TiO_2 の含有率	試料溶液中の TiO_2 の濃度
セメントの常識（2013 年版）	0.28%	11.2mg/L
セメントの常識（2020 年版）	0.29%	11.6mg/L
化学分析用標準物質（211S）	0.30%	12.0mg/L

【高炉セメント B 種】

	セメント中の TiO_2 の含有率	試料溶液中の TiO_2 の濃度
セメントの常識（2013 年版）	0.42%	16.8mg/L
セメントの常識（2020 年版）	0.42%	16.8mg/L
蛍光Ｘ線分析用標準物質（CRM-2）	0.50%	20.0mg/L

表 2-41　酸化チタンの検量線溶液の濃度

設定濃度 (mg/L)	実際の濃度(mg/L)	
	(TiO_2 として)	(Ti として)
0	0.00	0.00
5	5.01	3.00
10	10.01	6.00
20	20.02	12.00
30	30.03	18.00
40	40.04	24.00
50	50.05	30.00

※使用したチタン標準液の濃度：1005mg/L

【測定波長】

190.820nm
308.802nm
323.452nm
323.904nm
334.904nm
334.941nm
336.121nm
337.280nm
338.376nm
351.084nm

(2) 検量線溶液に対するカルシウムの影響

0～50mg/L の範囲における検量線用溶液に対するカルシウムの影響の結果を**図 2-18** に示す。カルシウムの有無で発光強度に差がある波長があったことから、酸濃度およびカルシウム濃度を調整した検量線溶液を用いることとした。

(3) 試料溶液(F)の定量

0～30mg/L までの範囲で検量線に直線性が認められた測定波長（**表 2-42** 参照）を用いて、試料溶

液（F、希釈なし）を測定した場合の酸化チタンの定量値を**表 2-43** に示す。また、使用した検量線溶液の濃度と発光強度の関係を**図 2-18** に示す。

化学分析用標準物質 211S の標準値 0.30%に対して、定量値は 0.28～0.29%となった。

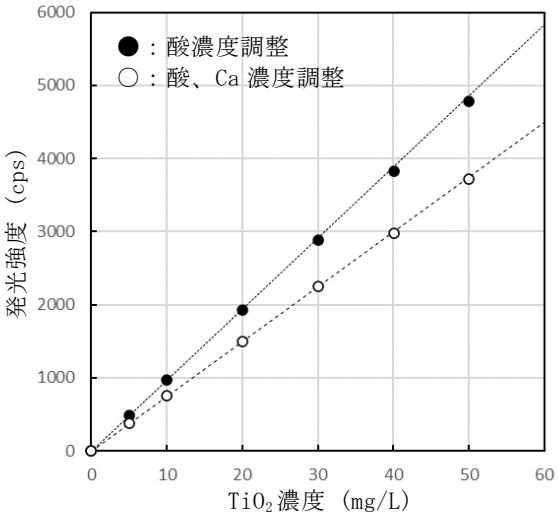
表 2-42　検量線の傾き、切片および相関係数

波長 (nm)	検量線		
	(傾き)	(切片)	(相関係数)
190.820	74.7	2.2	1.0000
323.904	6840	312	1.0000
334.904	3385	445	0.9999
338.376	5328	781	1.0000
351.084	1018	11.6	1.0000

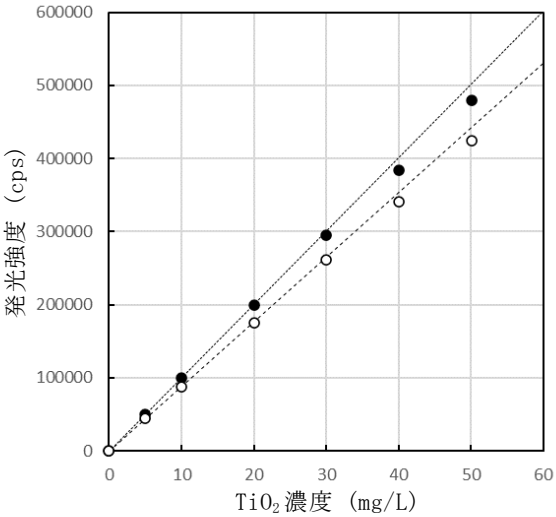
表 2-43　酸化チタンの定量値

波長 (nm)	濃度 (mg/L)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準偏差 (%)	標準値 (%)
190.820	11.08	0.277	0.28	0.001	0.30
	11.12	0.278			
	11.14	0.278			
323.904	11.18	0.280	0.29	0.005	
	11.45	0.286			
	11.56	0.289			
334.904	11.55	0.289	0.29	0.002	
	11.61	0.290			
	11.70	0.292			
338.376	11.49	0.287	0.29	0.003	
	11.64	0.291			
	11.73	0.293			
351.084	11.20	0.280	0.28	0.003	
	11.40	0.285			
	11.49	0.287			

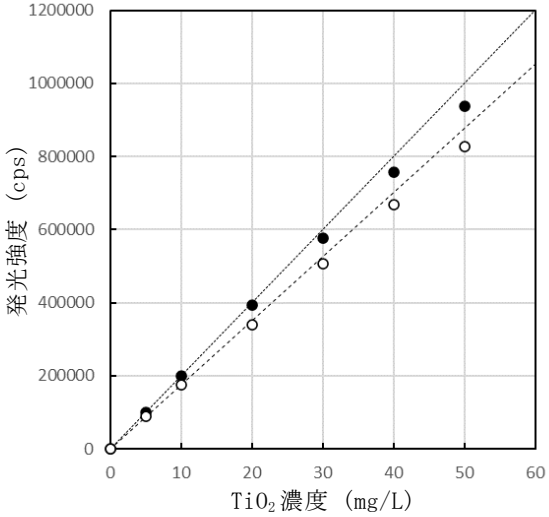
【波長：190.820nm】



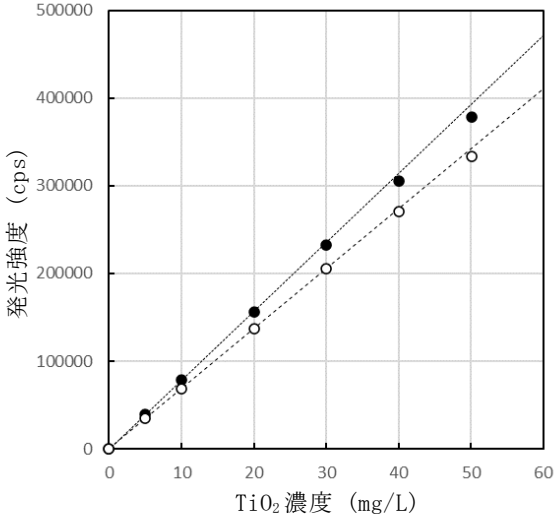
【波長：308.802nm】



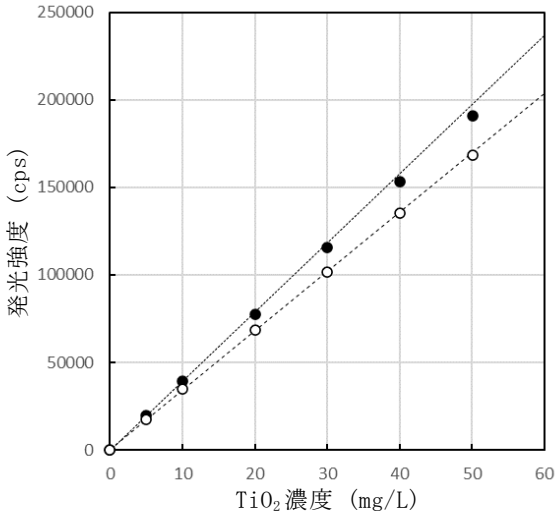
【波長：323.452nm】



【波長：323.904nm】



【波長：334.904nm】



【波長：334.941nm】

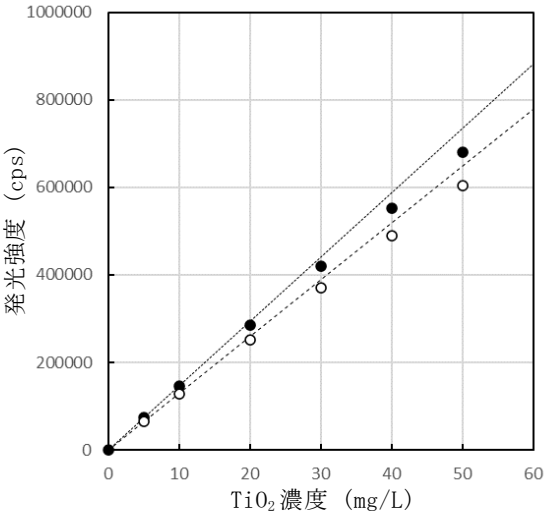
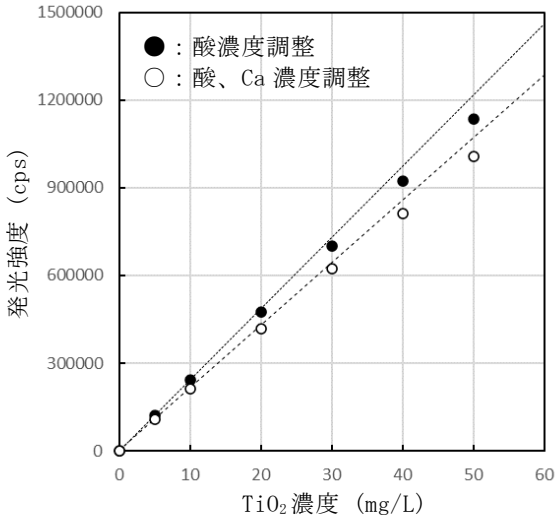
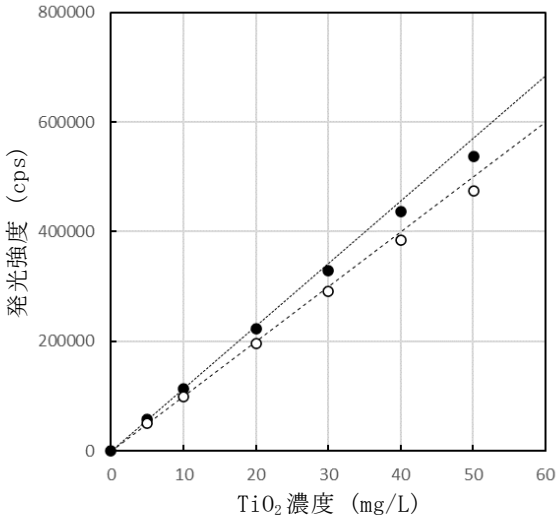


図 2-18　酸化チタンの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

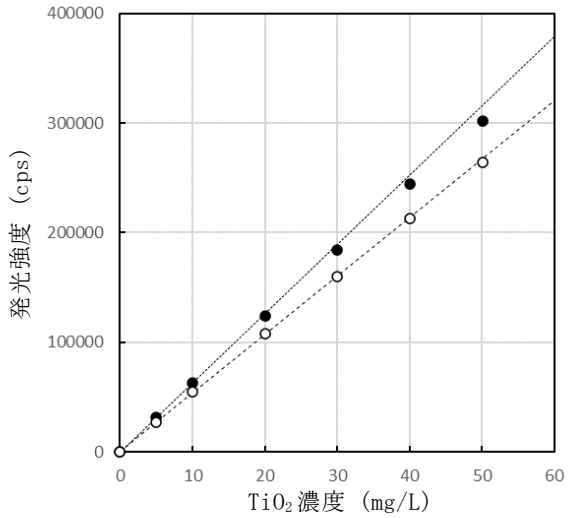
【波長：336.121nm】



【波長：337.280nm】



【波長：338.376nm】



【波長：351.084nm】

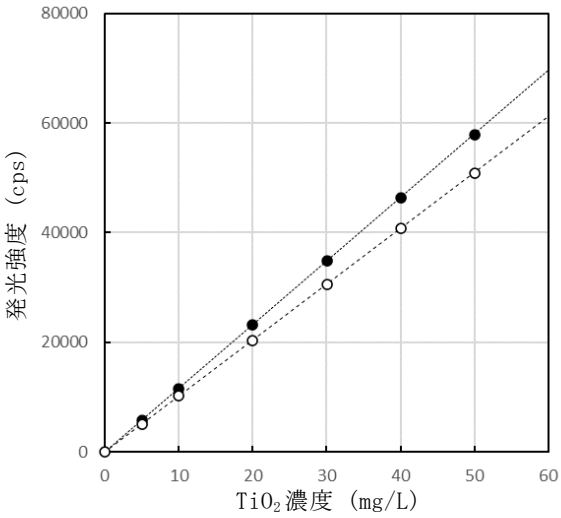


図 2-18(続き)　酸化チタンの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

(4) 試料溶液(A)の定量

0～30mg/L までの範囲で検量線に直線性が認められた測定波長（**表 2-44** 参照）を用いて、試料溶液（A、希釈なし）を測定した場合の酸化チタンの定量値を**表 2-45** に示す。また、使用した検量線溶液の濃度と発光強度の関係を**図 2-19** に示す。

化学分析用標準物質 211S の標準値 0.30%に対して、定量値は 0.20～0.21%となった。

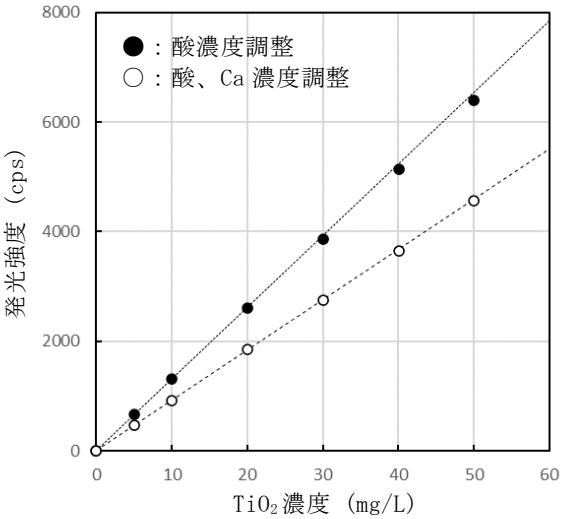
表 2-44　検量線の傾き、切片および相関係数

波長 (nm)	検量線		
	(傾き)	(切片)	(相関係数)
190.820	91.5	9.0	1.0000
323.904	8701	379	1.0000
334.904	4253	437	1.0000
338.376	6686	923	1.0000
351.084	1254	46	1.0000

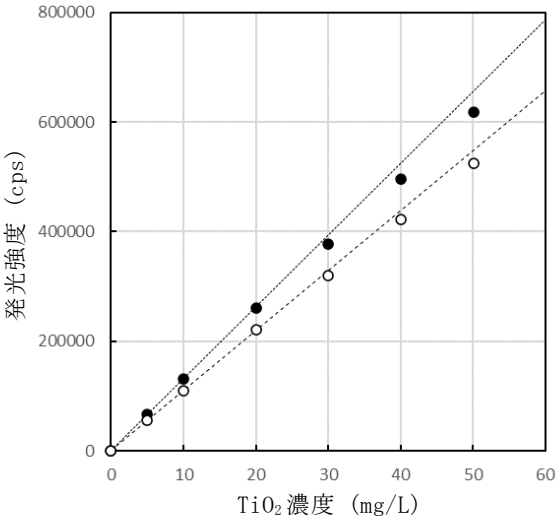
表 2-45　酸化チタンの定量値

波長 (nm)	濃度 (mg/L)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準偏差 (%)	211S 標準値 (%)
190.820	7.89	0.197	0.20	0.002	0.30
	7.96	0.199			
	7.82	0.196			
323.904	7.98	0.199	0.20	0.001	
	8.04	0.201			
	8.05	0.201			
334.904	8.13	0.203	0.20	0.001	
	8.18	0.204			
	8.20	0.205			
338.376	8.23	0.206	0.21	0.001	
	8.30	0.207			
	8.31	0.208			
351.084	7.90	0.197	0.20	0.001	
	7.96	0.199			
	7.86	0.197			

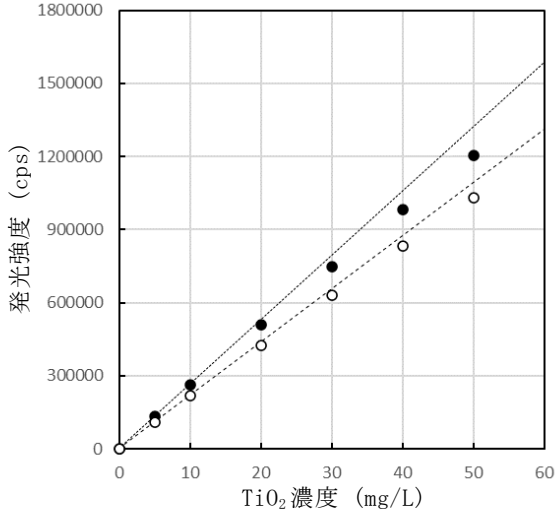
【波長：190.820nm】



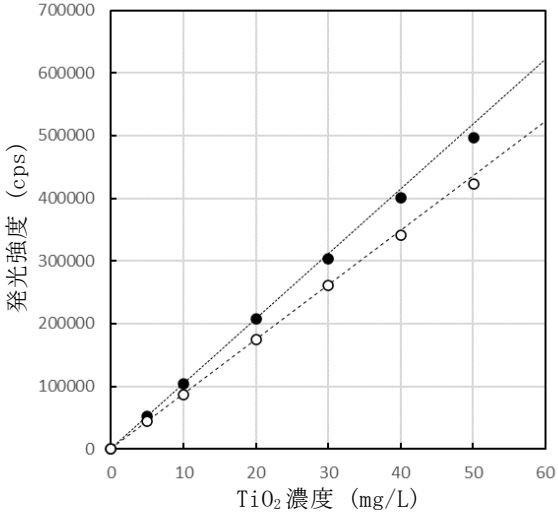
【波長：308.802nm】



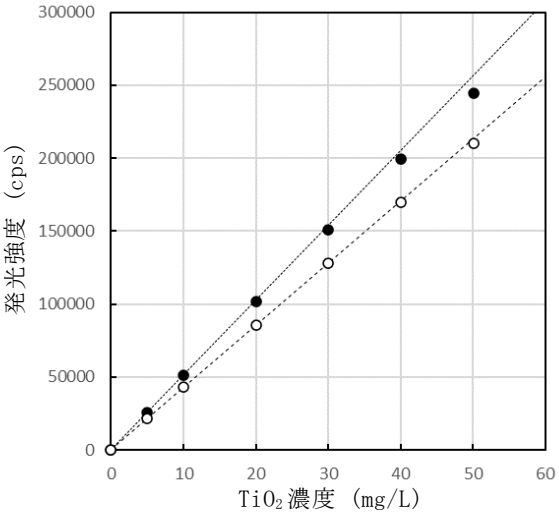
【波長：323.452nm】



【波長：323.904nm】



【波長：334.904nm】



【波長：334.941nm】

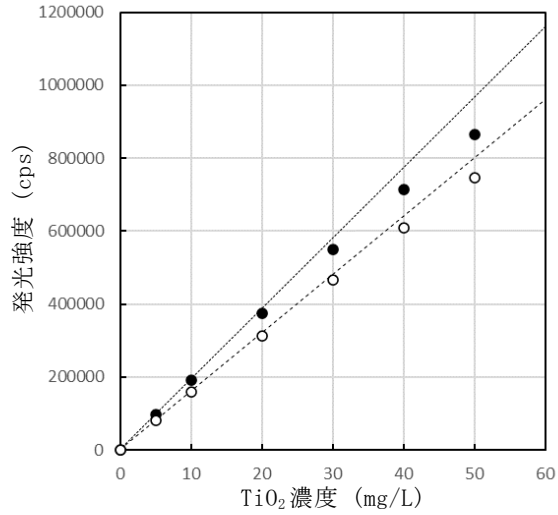
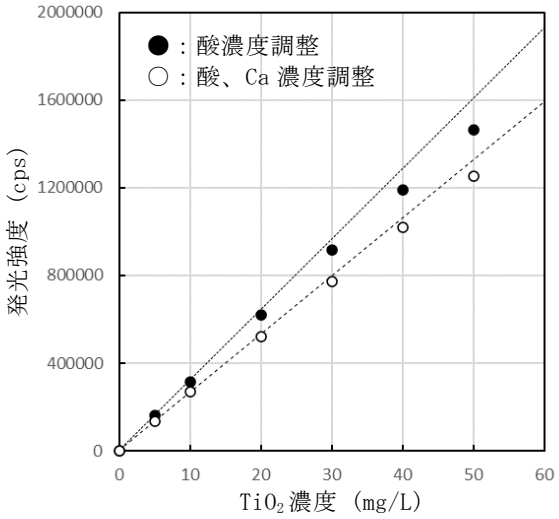
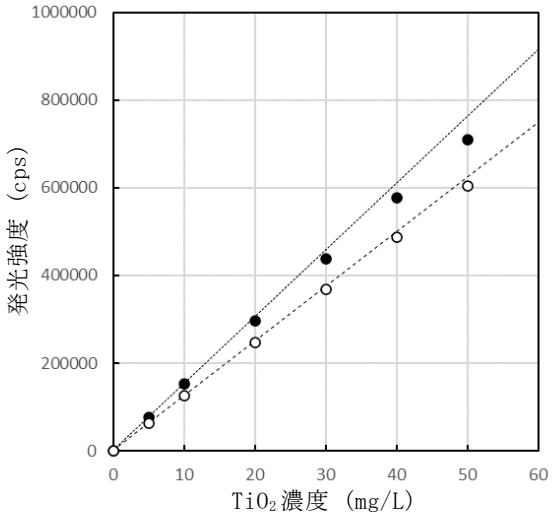


図 2-19　酸化チタンの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

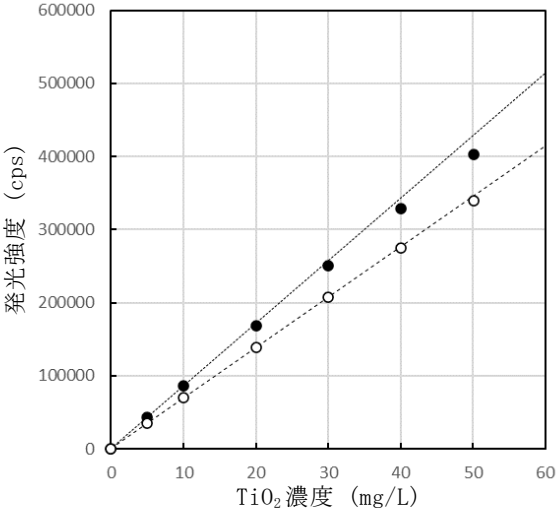
【波長：336.121nm】



【波長：337.280nm】



【波長：338.376nm】



【波長：351.084nm】

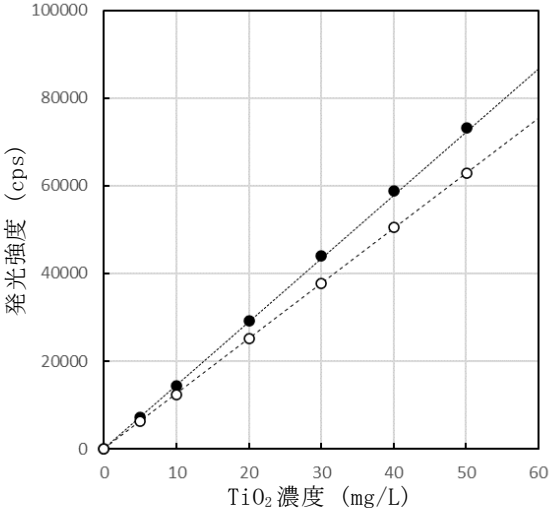


図 2-19(続き)　酸化チタンの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

(5) 確認実験

試料溶液(A)を用いた場合、標準値に対して TiO_2 の定量値が小さい値となった。そのため、試料溶液(A)の調製(箇条 7　二酸化けい素の定量方法)でろ別した沈殿物をメタほう酸リチウムで溶融し、チタンの測定（JCAS I-14 準拠）を行った（**表 2-46**)。

試料溶液(A)と沈殿物中の TiO_2 含有率の合計が 211S の標準値と一致したことから、試料溶液(A)の場合、チタンの一部が沈殿物中に残存することが分かった。

表 2-46　試料溶液(A)および沈殿物中の TiO_2 含有率

［単位：%］

試料名	試料溶液(A)	沈殿物	合計
211S	0.20	0.10	0.30

(6) 結果

実験結果より、以下のことが分かった。

・試料溶液(F)を用いた場合、適切な波長を用いることにより化学分析用標準物質 211S の標準値と定量値に差がないことから、ICP 発光分光分析法の適用は可能である。

・試料溶液(A)を用いた場合、操作で除去される沈殿物中にチタンの一部が残存し、TiO_2 の定量値が小さくなることから、酸化チタンの定量に試料溶液(A)を用いることはできない。

2.2.9　酸化りん(V)

酸化りん(V)の測定に用いた検量線溶液の濃度と測定波長、検量線溶液の直線性および実験結果を以下に示す。

(1) 測定に用いた検量線用標準液

検量線溶液の範囲は**2.1.3**のとおり50mg/Lまで調製した（**表2-47**参照)。

「セメントの常識」(セメント協会編）に記載されている「セメントの化学分析結果の例」等を参考として、以下に示す。

【普通ポルトランドセメント】

	セメント中のP_2O_5の含有率	試料溶液中のP_2O_5の濃度
セメントの常識（2013年版）	0.25%	10.0mg/L
セメントの常識（2020年版）	0.22%	8.8mg/L
化学分析用標準物質（211S）	0.14%	5.6mg/L

【高炉セメントB種】

	セメント中のP_2O_5の含有率	試料溶液中のP_2O_5の濃度
セメントの常識（2013年版）	0.14%	5.6mg/L
セメントの常識（2020年版）	0.14%	5.6mg/L
蛍光X線分析用標準物質(CRM-2)	0.07%	2.8mg/L

表2-47　酸化りんの検量線溶液の濃度

設定濃度 (mg/L)	実際の濃度(mg/L)	
	(P_2O_5として)	(Pとして)
0	0.00	0.00
5	4.51	1.97
10	9.01	3.93
20	18.02	7.87
30	27.04	11.80
40	36.05	15.73
50	45.06	19.66

※使用したりん酸イオン標準液の濃度：1005mg/L

【測定波長】

177.495nm
178.284nm
178.766nm
185.891nm
185.941nm
213.618nm
214.914nm

(2) 検量線溶液に対するカルシウムの影響

0～50mg/Lの範囲における検量線用溶液に対するカルシウムの影響の結果を**図2-20**に示す。カルシウムの有無で発光強度に差がある波長があったことから、酸濃度およびカルシウム濃度を調整した検量線溶液を用いることとした。

(3) 試料溶液の定量

0～30mg/L までの範囲で検量線に直線性が認められた測定波長（**表 2-48** 参照）を用いて、試料溶液（希釈なし）を測定した場合の酸化りんの定量値を**表 2-49** に示す。また、使用した検量線溶液の濃度と発光強度の関係を**図 2-20** に示す。

化学分析用標準物質 211S の標準値 0.14%に対して、定量値は 0.13～0.14%となった。

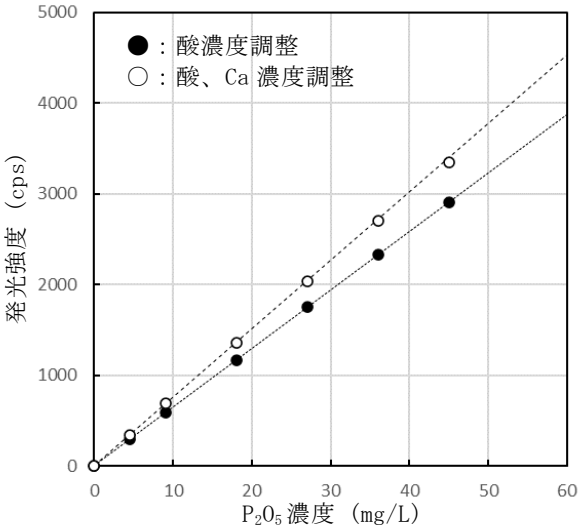
表 2-48　検量線の傾き、切片および相関係数

波長 (nm)	検量線		
	(傾き)	(切片)	(相関係数)
177.495	78.0	4.2	1.0000
178.284	62.2	0.1	1.0000
178.766	90.3	-2.1	1.0000
185.891	45.1	1.9	1.0000
185.941	63.6	1.6	1.0000
213.618	99.9	1.5	1.0000
214.914	65.8	4.0	1.0000

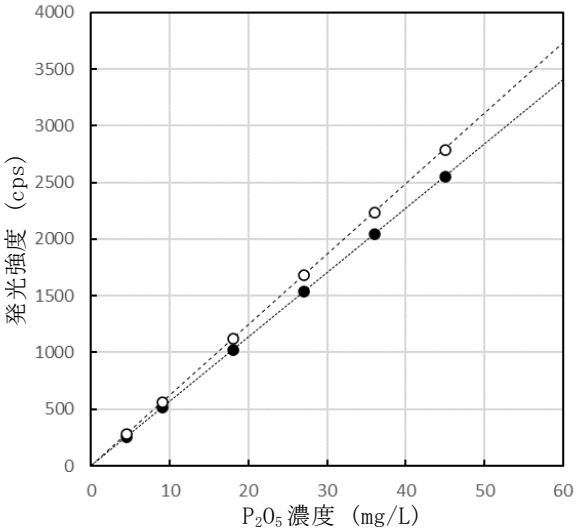
表 2-49　酸化りんの定量値

波長 (nm)	濃度 (mg/L)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準偏差 (%)	標準値 (%)
177.495	5.72	0.143	0.14	0.005	0.14
	5.55	0.139			
	5.33	0.133			
178.284	5.67	0.142	0.14	0.005	
	5.48	0.137			
	5.30	0.133			
178.766	5.58	0.140	0.14	0.004	
	5.44	0.136			
	5.28	0.132			
185.891	5.34	0.134	0.13	0.002	
	5.30	0.132			
	5.21	0.130			
185.941	5.36	0.134	0.13	0.002	
	5.28	0.132			
	5.20	0.130			
213.618	5.27	0.132	0.13	0.002	
	5.24	0.131			
	5.17	0.128			
214.914	5.31	0.133	0.13	0.002	
	5.28	0.132			
	5.19	0.130			

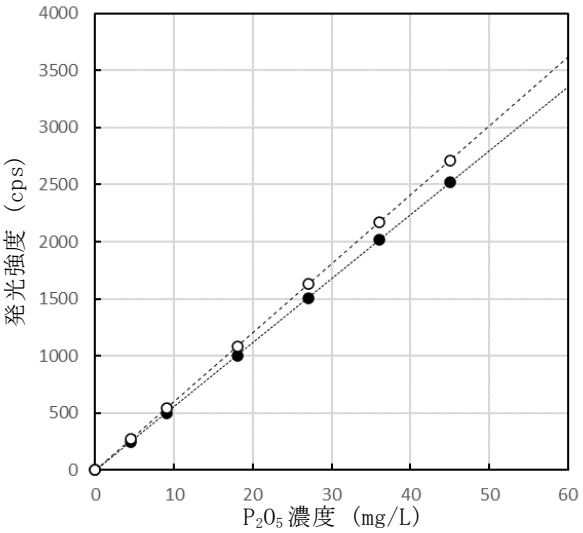
【波長：177.495nm】



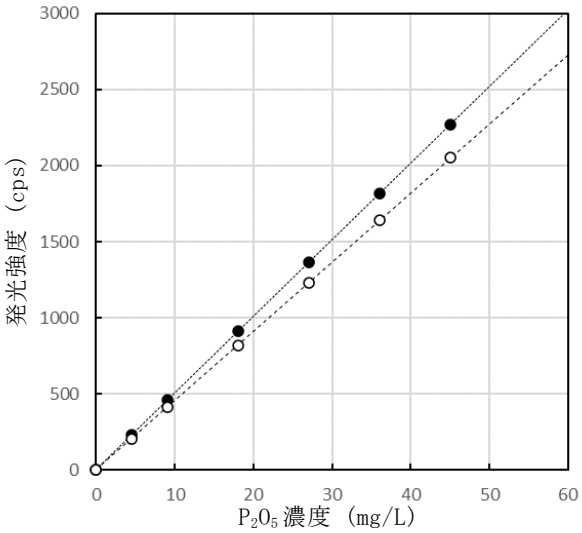
【波長：178.284nm】



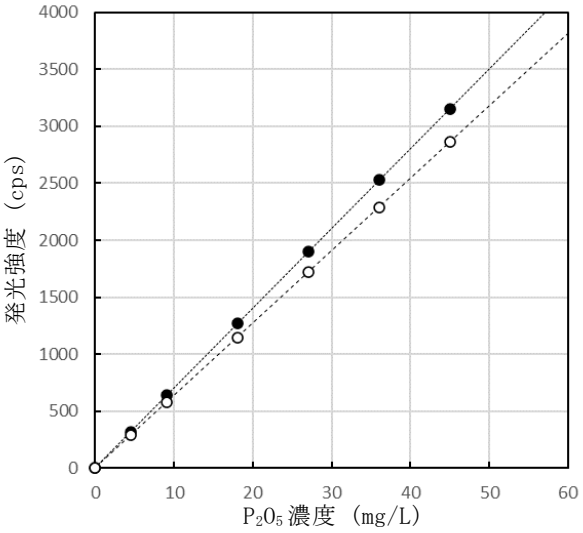
【波長：178.766nm】



【波長：185.891nm】



【波長：185.941nm】



【波長：213.618nm】

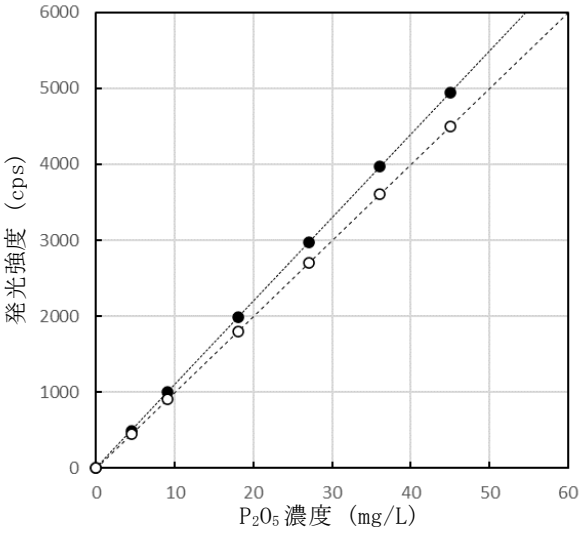


図 2-20　酸化りんの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

【波長：214.914nm】

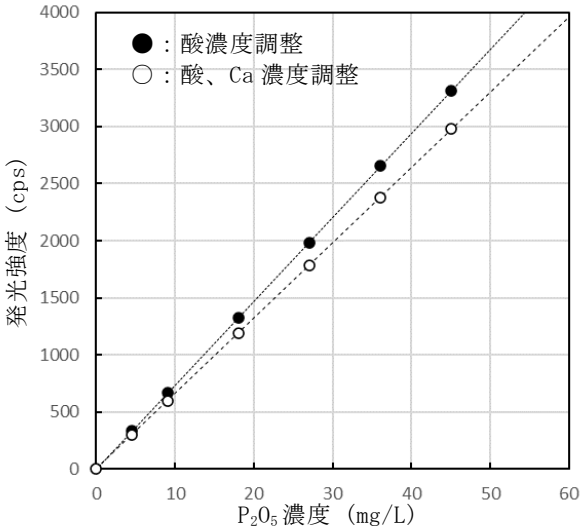


図 2-20（続き）　酸化りんの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

(4) 結果

実験結果より、以下のことが分かった。

・適切な波長を用いることにより化学分析用標準物質 211S の標準値と定量値に差がないことから、ICP 発光分光分析法の適用は可能である。

2.2.10　酸化マンガン(Ⅱ)

酸化マンガン(Ⅱ)の測定に用いた検量線溶液の濃度と測定波長、検量線溶液の直線性および実験結果を以下に示す。

(1) 測定に用いた検量線用標準液

検量線溶液の範囲は2.1.3のとおり50mg/Lまで調製した（**表2-50**参照）。

「セメントの常識」(セメント協会編）に記載されている「セメントの化学分析結果の例」等を参考として、以下に示す。

【普通ポルトランドセメント】

	セメント中のMnOの含有率	試料溶液中のMnOの濃度
セメントの常識（2013年版）	0.09%	3.6mg/L
セメントの常識（2020年版）	0.06%	2.4mg/L
化学分析用標準物質（211S）	0.05%	2.0mg/L

【高炉セメントB種】

	セメント中のMnOの含有率	試料溶液中のMnOの濃度
セメントの常識（2013年版）	0.12%	4.8mg/L
セメントの常識（2020年版）	0.13%	5.2mg/L
蛍光X線分析用標準物質(CRM-2)	0.15%	6.0mg/L

表2-50　酸化マンガンの検量線溶液の濃度

設定濃度 (mg/L)	実際の濃度(mg/L)	
	(MnOとして)	(Mnとして)
0	0.00	0.00
5	5.15	3.99
10	10.31	7.98
20	20.62	15.97
30	30.93	23.95
40	41.24	31.94
50	51.55	39.92

※使用したマンガン標準液の濃度：998mg/L

【測定波長】

191.510nm
257.610nm
259.373nm
260.569nm
279.482nm
293.930nm
294.920nm
348.291nm
403.076nm
403.307nm

(2) 検量線溶液に対するカルシウムの影響

0～50mg/Lの範囲における検量線用溶液に対するカルシウムの影響の結果を**図2-21**に示す。カルシウムの有無で発光強度に差がある波長があったことから、酸濃度およびカルシウム濃度を調整した検量線溶液を用いることとした。

(3) 試料溶液の定量

0～20mg/Lまでの範囲で検量線に直線性が認められた測定波長（**表2-51**参照）を用いて、試料溶液（希釈なし）を測定した場合の酸化マンガンの定量値を**表2-52**に示す。また、使用した検量線溶液の濃度と発光強度の関係を**図2-21**に示す。

化学分析用標準物質211Sの標準値0.05%に対して、定量値はいずれの波長も0.05%となった。

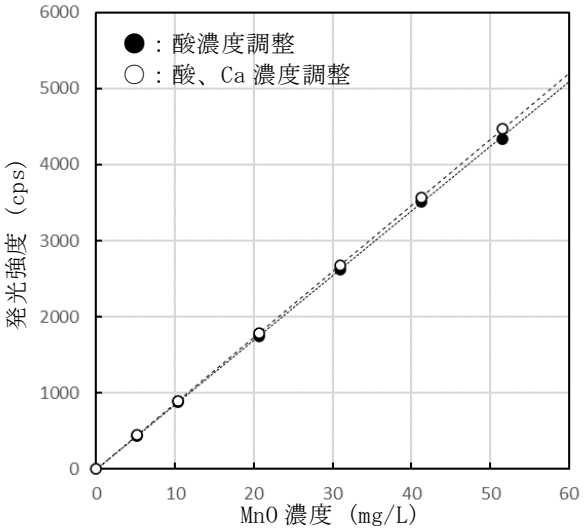
表 2-51　検量線の傾き、切片および相関係数

波長 (nm)	検量線			備考
	(傾き)	(切片)	(相関係数)	
191.510	86.7	-0.8	1.0000	発光強度が小さい
257.610	14758	3788	0.9995	検量線の傾きに対して切片が大きい
259.373	14193	2873	0.9997	検量線の傾きに対して切片が大きい
260.569	14118	1827	0.9999	検量線の傾きに対して切片が大きい
279.482	2651	143	1.0000	試料溶液は他の元素の妨害要因あり
293.930	2652	-68.3	1.0000	
294.920	8198	-47.0	1.0000	
348.291	342.7	-31.6	1.0000	
403.076	1964	-38.2	1.0000	
403.307	1624	200	1.0000	

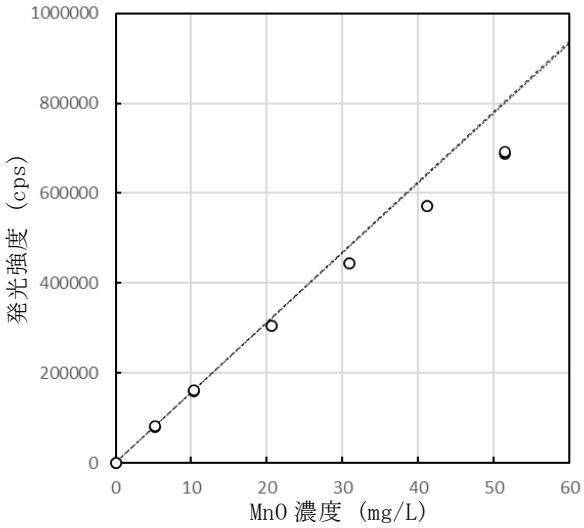
表 2-52　酸化マンガンの定量値

波長 (nm)	濃度 (mg/L)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準偏差 (%)	標準値 (%)
191.510	1.88	0.047	0.05	0.001	0.05
	1.91	0.048			
	1.90	0.048			
257.610	1.83	0.046	0.05	0.001	
	1.81	0.045			
	1.84	0.046			
259.373	2.00	0.050	0.05	0.000	
	2.00	0.050			
	2.01	0.050			
260.569	1.86	0.049	0.05	0.000	
	1.89	0.049			
	1.89	0.049			
293.930	1.95	0.049	0.05	0.001	
	1.91	0.048			
	1.92	0.048			
294.920	1.98	0.050	0.05	0.001	
	1.96	0.049			
	1.97	0.049			
348.291	1.97	0.049	0.05	0.001	
	1.97	0.049			
	1.99	0.050			
403.076	1.94	0.048	0.05	0.000	
	1.91	0.048			
	1.93	0.048			
403.307	1.99	0.050	0.05	0.001	
	1.95	0.049			
	1.97	0.049			

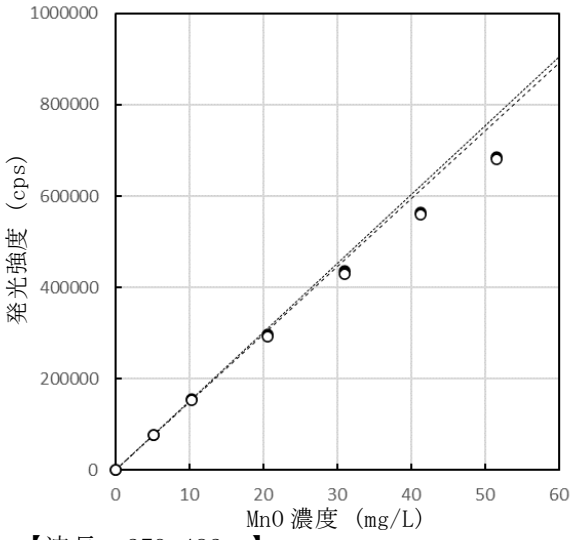
【波長：191.510nm】



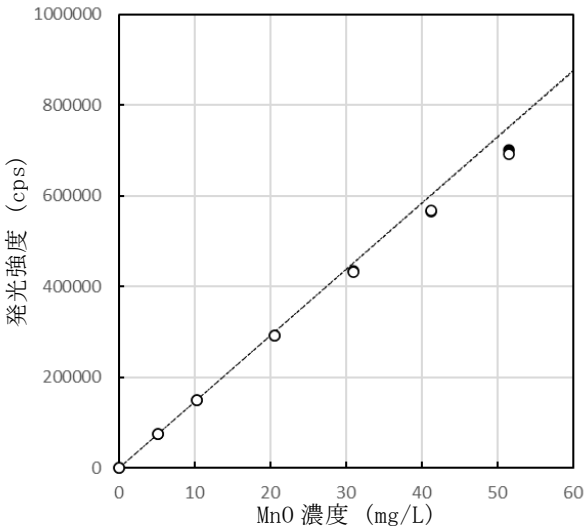
【波長：257.610nm】



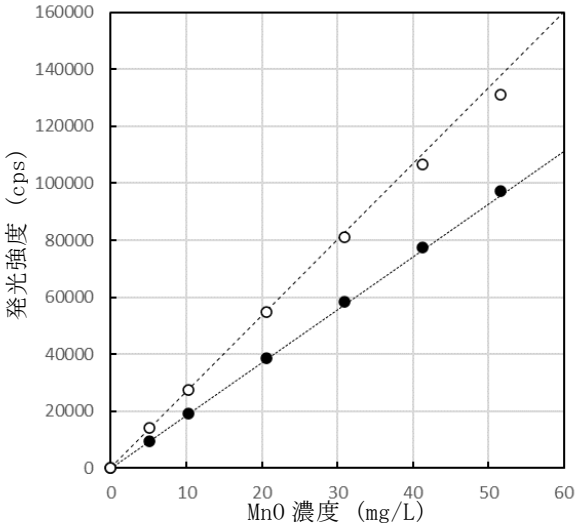
【波長：259.373nm】



【波長：260.569nm】



【波長：279.482nm】



【波長：293.930nm】

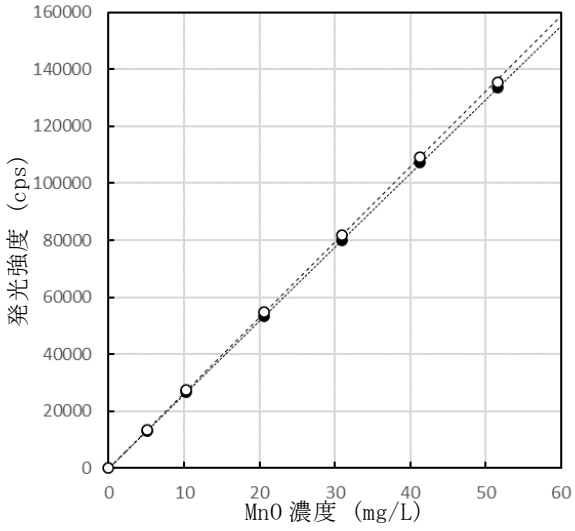


図 2-21　酸化マンガンの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

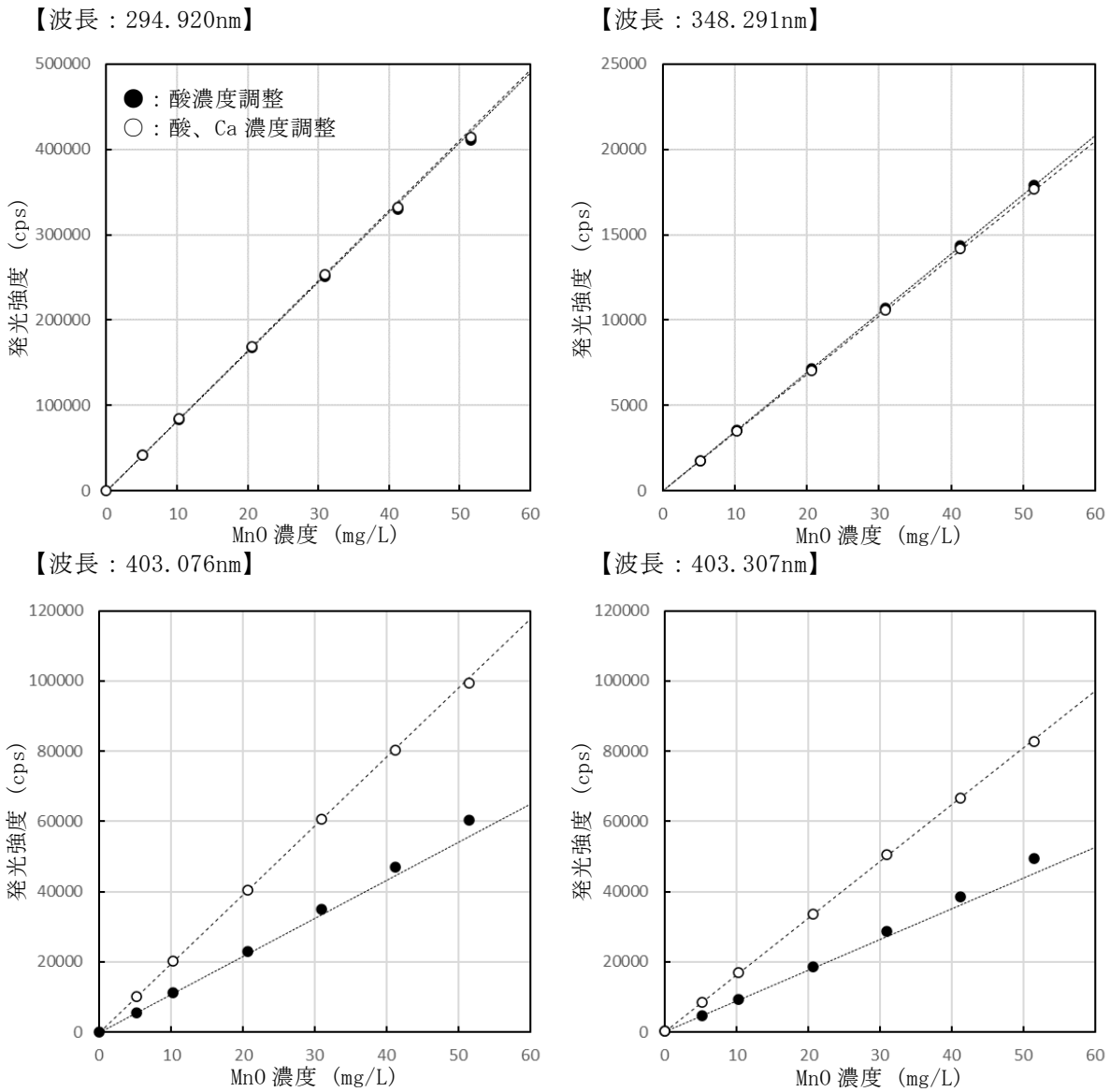


図 2-21（続き）　酸化マンガンの検量線溶液の濃度と発光強度の関係

（4）結果

実験結果より、以下のことが分かった。

・適切な波長を用いることにより化学分析用標準物質 211S の標準値と定量値に差がないことから、ICP 発光分光分析法の適用は可能である。

2.2.11　まとめ

検討結果を以下に示す。

・検量線の直線性および化学分析用標準物質 211S（一部 CMR2 を併用）の標準値（認証値）と検量線から求めた定量値との差を確認した結果、Al_2O_3、Fe_2O_3、MgO、Na_2O、K_2O、TiO_2、P_2O_5 および MnO に ICP 発光分光分析法を適用することは可能である。

・CaO は試料溶液の希釈倍率を 50 倍程度に大きくする必要があることから、定量値のばらつきが大きくなるため、ICP 発光分光分析法の適用は難しい。

・SO_3 は、検量線溶液の液性の問題から検量線溶液の測定時の分析装置の安定性が悪く、さらに上記の標準値と定量値の差が比較的大きいことから、ICP 発光分光分析法の適用は難しい。

検討結果から測定が可能と判断された測定波長と検量線の範囲を**表 2-53** に参考として示す。

表 2-53　測定が可能と判断された測定波長と検量線の範囲

化学成分	試料溶液			測定波長 [nm]	検量線の範囲 [mg/L]
	種類	希釈	希釈倍率		
Al_2O_3	（A）	無	---	185.593, 220.462, 236.705, 237.312, 260.039, 394.401	0 ～ 250
	（A）	有	5 倍、10 倍	220.462, 236.705, 237.312, 266.039, 394.401, 396.152	0 ～ 50
Fe_2O_3	（A）	無	---	218.719	0 ～ 200
	（A）	有	10 倍	218.719, 233.280, 234.349, 238.204, 239.562, 240.488, 259.837, 259.940, 261.187, 271.441, 273.074, 322.775	0 ～ 20
MgO	（A）	無	---	202.582	0 ～ 200
	（A）	有	10 倍	202.582, 279.079, 279.806	0 ～ 20
Na_2O	（A）	無	---	568.820, 818.326	0 ～ 20
K_2O	（A）	無	---	769.896	0 ～ 20
	（A）	有	10 倍	766.490, 769.896	0 ～ 2
TiO_2	（F）	無	---	190.820, 323.904, 334.904, 338.376, 351.084	0 ～ 30
P_2O_5	（A）	無	---	177.495, 178.284, 178.766, 185.891, 185.941, 213.618, 214.914	0 ～ 30
MnO	（A）	無	---	257.610, 259.373, 260.569, 293.930, 294.920, 348.291, 403.076, 403.307	0 ～ 20

3　混合標準液の適用の可否

近年、同時多元素の測定が可能な ICP 発光分光分析装置が普及してきている。そのため、混合標準液を用いることにより測定時間の短縮、操作の省力化につながるため、セメントの試料溶液の測定における混合標準液の適用の可否について検討を行った。

3.1　検討対象

試料溶液(A)を用いる化学成分で、酸化アルミニウムおよび酸化りん（V）を除き、ICP 発光分光分析が適用できると判断した化学成分の Fe、Mg、Na、K および Mn を検討対象とした。酸化アルミニウムは後述する共同試験結果から適用が難しいと判断されており、酸化りん（V）は市販の標準液中で対象の元素が含まれることによる。

3.2　市販の標準液の組成

表 3-1 に市販の標準液の組成(例)を示す。

りんの標準液は、一般的にりん酸二水素ナトリウムやりん酸二水素カリウムから調製されているがそれらのナトリウムやカリウムの濃度は担保されていない。そのため、ナトリウムやカリウムの標準液とりんの標準液から混合して混合標準液を調製することはできない。

表 3-1　市販の標準液の組成(例)

元素	市販の標準液
Fe	鉄・硝酸(0.2mol/L)溶液
Mg	マグネシウム・硝酸(0.1mol/L)溶液
Na	塩化ナトリウム水溶液
K	塩化カリウム水溶液
Mn	マンガン・硝酸(0.1mol/L)溶液
P	りん酸二水素ナトリウム水溶液
	りん酸二水素カリウム水溶液

3.3　マトリックスの影響の確認

複数の化学成分を混合した場合の共存成分の影響を確認するため、混合標準液と単成分の標準液で得られた発光強度の比較を行った。

(1) 実験方法

混合標準液の各化学成分の濃度は酸化物として約 20mg/L とし、マトリックス(酸およびカルシウム濃度)は 10 倍希釈の試料溶液に合わせた。同様に、濃度約 20mg/L のそれぞれの化学成分の標準液を個別に調製した。

なお、観測方向はアキシャル測光(軸方向)とし、標準液は各 5 回繰り返し測定を行った。

測定を行った波長を**表 3-2** に示す。

表 3-2　測定を行った化学成分および測定波長

化学成分	波長
Fe_2O_3	218.719 nm, 233.280 nm, 234.349 nm, 238.204 nm, 239.562 nm, 240.488 nm, 259.837 nm, 259.940 nm, 261.187 nm, 271.441 nm, 273.074 nm, 322.775 nm
MgO	202.582 nm, 279.079 nm, 279.806 nm, 285.213 nm
Na_2O	568.820 nm, 588.995 nm, 589.592 nm, 818.326 nm
K_2O	766.490 nm, 769.896 nm
MnO	257.610 nm, 259.373 nm, 260.569 nm, 293.930 nm, 294.920 nm, 348.291 nm, 403.307 nm

(2) 測定結果

各化学成分について、混合標準液および単成分の標準液で得られた発光強度および強度比を以下に示す。

① 酸化鉄(Ⅲ)

〈混合標準液〉

波長	218.719	233.280	234.349	238.204	239.562	240.488	259.837	259.940	261.187	271.441	273.074	322.775
1	228.3	3005	11400	49820	14460	24390	14020	28740	29030	2785	904.6	787.6
2	228.6	2998	11440	49820	14420	24350	14000	28650	28860	2791	906.9	785.7
3	231.2	3001	11390	49670	14350	24230	13940	28600	28920	2783	903.4	782.3
4	233.0	2998	11490	49790	14270	23970	13970	28610	29180	2818	914.1	788.8
5	228.7	3001	11350	49710	14280	23920	13820	28460	29200	2790	907.2	785.4
平均	230.0	3001	11414	49762	14356	24172	13950	28612	29038	2793	907.2	786.0
標準偏差	2.06	2.9	53.2	68.3	83.8	216.1	78.7	101.3	151.7	14.2	4.15	2.48
RSD%	0.9	0.1	0.5	0.1	0.6	0.9	0.6	0.4	0.5	0.5	0.5	0.3

〈単成分の標準液〉

波長	218.719	233.280	234.349	238.204	239.562	240.488	259.837	259.940	261.187	271.441	273.074	322.775
1	228.2	3035	11590	50610	14680	24800	14280	29230	29480	2831	918.0	792.3
2	229.3	3026	11610	50510	14600	24710	14260	29150	29420	2836	919.7	791.6
3	233.0	3030	11550	50180	14520	24510	14180	28980	29330	2829	915.5	787.3
4	229.9	3050	11640	50590	14490	24290	14160	29070	29800	2862	927.4	791.2
5	231.9	3021	11530	50230	14520	24490	14130	28940	29400	2819	920.2	786.4
平均	230.5	3032	11584	50424	14562	24560	14202	29074	29486	2835	920.2	789.8
標準偏差	1.96	11.1	44.5	204.2	77.6	200.2	65.0	119.3	183.5	16.1	4.44	2.70
RSD%	0.8	0.4	0.4	0.4	0.5	0.8	0.5	0.4	0.6	0.6	0.5	0.3

強度比	0.998	0.990	0.985	0.987	0.986	0.984	0.982	0.984	0.985	0.985	0.986	0.995

※(強度比):(混合標準液で得られた発光強度)/(単成分の標準液で得られた発光強度)

② 酸化マグネシウム

〈混合標準液〉

波長	202.582	279.079	279.806	285.213
1	2618	1922000	15080	196300
2	2631	1916000	15100	192500
3	2660	1910000	15100	199100
4	2693	1920000	15070	194900
5	2668	1917000	14900	197700
平均	2654	1917000	15050	196100
標準偏差	29.9	4582.6	84.9	2549.5
RSD%	1.1	0.2	0.6	1.3

〈単成分の標準液〉

波長	202.582	279.079	279.806	285.213
1	2611	1934000	15190	194100
2	2617	1946000	15210	193100
3	2680	1922000	15300	199700
4	2662	1934000	15010	198800
5	2658	1913000	15100	196000
平均	2646	1929800	15162	196340
標準偏差	30.1	12657.0	110.8	2871.1
RSD%	1.1	0.7	0.7	1.5

強度比	1.003	0.993	0.993	0.999

③ 酸化ナトリウム

〈混合標準液〉

波長	568.820	588.995	589.592	818.326
1	3776	3131000	1882000	16990
2	3722	3136000	1873000	16750
3	3800	3121000	1885000	17250
4	3867	3267000	1984000	17800
5	3812	3300000	1994000	17560
平均	3795	3191000	1923600	17270
標準偏差	52.9	85413	59969	422
RSD%	3776	2.7	3.1	2.4

〈単成分の標準液〉

波長	568.820	588.995	589.592	818.326
1	3706	2997000	1787000	16400
2	3767	3002000	1775000	16710
3	3807	3128000	1885000	17070
4	3754	3117000	1898000	16960
5	3805	3070000	1866000	16980
平均	3768	3062800	1842200	16824
標準偏差	41.6	61779	57172	272
RSD%	1.1	2.0	3.1	1.6

強度比	1.007	1.042	1.044	1.027

④ 酸化カリウム

〈混合標準液〉

波長	766.490	769.896
1	761800	273700
2	752400	269800
3	790400	275700
4	791300	284500
5	811800	284400
平均	781540	277620
標準偏差	24125	6586
RSD%	3.1	2.4

〈単成分の標準液〉

波長	766.490	769.896
1	712400	248700
2	724900	252300
3	726500	254100
4	739800	263500
5	756900	264100
平均	732100	256540
標準偏差	16923	6910
RSD%	2.3	2.7

強度比	1.068	1.082

⑤ 酸化マンガン(Ⅱ)

〈混合標準液〉

波長	257.610	259.373	260.569	293.930	294.920	348.291	403.307
1	291500	292400	288700	50990	163000	7901	27810
2	293200	293100	288900	51190	162600	7881	27530
3	292800	292800	288100	50880	162100	7887	28340
4	294500	294600	291600	50990	161500	7950	29390
5	289800	292900	288900	50250	160900	7943	28860
平均	292360	293160	289240	50860	162020	7912	28386
標準偏差	1786.9	844.4	1359.4	358.9	840.8	32.1	758.2
RSD%	0.6	0.3	0.5	0.7	0.5	0.4	2.7

〈単成分の標準液〉

波長	257.610	259.373	260.569	293.930	294.920	348.291	403.307
1	297000	296600	292400	51860	164600	7985	27490
2	296300	295600	292200	51730	164400	7990	28020
3	297600	296800	294100	51760	163600	8021	28370
4	295300	297800	294600	51250	163100	8061	28680
5	294600	294900	290200	51470	163900	7974	28120
平均	296160	296340	292700	51614	163920	8006	28136
標準偏差	1221.9	1121.6	1743.6	249.3	605.8	35.3	442.1
RSD%	0.4	0.4	0.6	0.5	0.4	0.4	1.6

強度比	0.987	0.989	0.988	0.985	0.988	0.988	1.009

(3) 結果

5 つの化学成分の混合標準液と単成分の標準液の発光強度の強度比は概ね 0.98～1.04 の範囲であり、化学成分のマトリックス間の影響は小さい。

[備考]

同じ濃度となるように混合溶液を調製した場合、元素または波長によっては発光強度に差がある場合があった。これは、アルカリ金属である Na および K が共存することによるイオン化干渉(※)が主な原因と考えられる。また、一般的にイオン化干渉の影響が大きいアキシャル測光で測定を行ったことも原因と考えられる。

実際には、セメントの Na_2O および K_2O の検量線の必要な範囲は Fe_2O_3 および MgO の 1/10 程度となるため、共存成分の影響は小さくなると考えられる。また、使用する装置によるがラジアル測光で測定を行うことでも改善されると考えられる。

〈参考：イオン化干渉〉

イオン化干渉とは試料溶液中に高濃度の共存元素が存在する場合、これらの元素のイオン化のときに発生する電子によって、プラズマ内の電子密度が増加し、イオン化率が変化する現象をいう。特に、アルカリ金属、アルカリ土類金属などのイオン化エネルギーが低い元素が大量に存在すると、測定対象元素のイオン化率が大きく変化する。この変化の割合は、軸方向観測方式の方が大きいために、横方向観測方式を用いることが望ましい。

【JIS K 0116 の 4.6.2 干渉から抜粋】

3.4 定量値の確認

3.3 の結果を踏まえて、混合標準液を用いて検量線を作成し、定量値の確認を行った。

(1) 実験方法

試料は化学分析用標準物質 211S を用い、JIS に従い併行操作で 2 つの試料溶液を調製した。

標準液は 10 倍希釈した試料溶液を測定することを想定し、各化学成分の濃度を**表 3-3** のとおりとした。

表 3-3 混合標準液の各成分の濃度

[単位：mg/L]

標準液	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	MnO
a	0		0		
b	10		1		
c	20		2		

(2) 測定結果

各化学成分について、2 つの定量値およびその平均値を以下に示す。

① 酸化鉄(Ⅲ)の定量値

波長 (nm)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準値 (%)
218.719	2.47	2.48	2.51
	2.48		
233.280	2.50	2.50	
	2.50		
234.349	2.51	2.51	
	2.51		
238.204	2.51	2.52	
	2.52		
239.562	2.50	2.51	
	2.51		
240.488	2.50	2.51	
	2.51		
259.837	2.50	2.51	
	2.51		
259.940	2.51	2.52	
	2.52		
261.187	2.50	2.51	
	2.51		
271.441	2.50	2.50	
	2.50		
273.074	2.50	2.51	
	2.51		
322.775	2.49	2.49	
	2.48		

② 酸化マグネシウムの定量値

波長 (nm)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準値 (%)
202.582	1.25	1.26	1.26
	1.26		
279.079	1.25	1.26	
	1.26		
279.806	1.25	1.25	
	1.25		

③ 酸化ナトリウムの定量値

波長 (nm)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準値 (%)
568.820	0.28	0.28	0.27
	0.28		
588.995	0.28	0.28	
	0.28		
589.592	0.27	0.27	
	0.27		
818.326	0.27	0.28	
	0.28		

④ 酸化カリウムの定量値

波長 (nm)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準値 (%)
766.490	0.40	0.40	0.40
	0.40		
769.896	0.40	0.40	
	0.40		

⑤ 酸化マンガンの定量値

波長 (nm)	定量値 (%)	平均値 (%)	標準値 (%)
257.610	0.05	0.05	0.05
	0.05		
259.373	0.05	0.05	
	0.05		
260.569	0.05	0.05	
	0.05		
293.930	0.05	0.05	
	0.05		
249.920	0.05	0.05	
	0.05		
403.076	0.05	0.05	
	0.05		
403.307	0.05	0.05	
	0.05		

(3) 結果

Fe_2O_3、MgO、Na_2O、K_2O、および MnO の 5 成分の混合標準液を用いて検量線を作成し、化学分析用標準物質 211S の定量値を確認した結果、測定を行ったすべての波長において定量値と標準値に差は認められなかった。本結果より、それらの 5 つの化学成分については混合標準液の適用が可能である。

4.　共同試験

化学分析用セメント標準物質 211S および認証標準物質 JCA-CRM-2 を試料として、ICP 発光分光分析による化学成分の定量および強熱減量について、共同試験を行った。

共同試験の概要および試験結果を以下に示す。

4.1　共同試験の概要

(1) 試料

・化学分析用標準物質 211S　(普通ポルトランドセメント)

・蛍光Ｘ線分析用認証標準物質 CRM-2　(高炉セメント B 種)　※未強熱試料を使用

[備考]

・211S は JIS R 5202 による酸可溶分分析により標準値を値付けしており、Al_2O_3 の標準値には ZnO が含まれるため、ZnO の含有率で補正した標準値と定量値を比較した。

・CRM-2 は完全分析により認証値を決めているため、酸可溶分分析である JIS R 5202 により調製した試料溶液では、認証値に対して定量値が小さくなる可能性がある。

(2) 試験回数

併行操作として 2 回

(3) 分析項目

Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, Na_2O, K_2O, TiO_2, P_2O_5, および MnO の 8 成分

(4) 試験方法

JIS R 5202 にしたがって試料溶液(A)および試料溶液(F)を調製し、ICP 発光分光分析(検量線法)により化学成分の定量を行う。

1) 試料溶液

試料溶液は、以下のとおりとする。

各化学成分の定量に用いる試料溶液は現行の JIS R 5202 の規定と同じとする。

試料溶液(A)：Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, Na_2O, K_2O, P_2O_5, および MnO

試料溶液(F)：TiO_2

2) 検量線溶液

検量線の作成に用いる検量線溶液は、以下のとおり調製する。

① 検量線の考え方

・標準液の酸濃度およびカルシウム濃度を試料溶液に合わせて調製する。

・カルシウム濃度はセメントの酸化カルシウム含有率を 60%と仮定した濃度に調製する。

・試料溶液を希釈して測定に用いる場合、標準液の酸濃度およびカルシウム濃度は希釈した試料溶液の濃度に合わせて調製する。

・検量線の測定点数および範囲は特に指定しない。

② マトリックス溶液の調製方法

【試料溶液(A)用】

アルカリ分析用の炭酸カルシウム 42.83g を量り採り、適量の水を加えて分散させる。塩酸(1+1) 200mL、過塩素酸(60%) 400mL を徐々に加えて溶かす。これを室温まで冷却した後、全量フラスコ 1000mL に移し、標線まで水を加えて振り混ぜる。

【試料溶液(F)用】

アルカリ分析用の炭酸カルシウム 42.83g を量り採り、適量の水を加えて分散させる。塩酸(1+1)400mL を徐々に加えて溶かす。これを室温まで冷却した後、全量フラスコ 1000mL に移し、標線まで水を加えて振り混ぜる。

③ 標準原液の調製方法

市販されている標準液を用い、酸化物として約 1mg/mL(1000mg/L)の標準原液を調製する。なお、現行の JIS R 5202 に規定されている試薬を用いて標準原液を調製してもよい。

※現行の JIS R 5202 の「酸化アルミニウムの定量方法」では亜鉛標準液と EDTA 溶液を用いた逆滴定法が規定されているため、試薬による標準原液の調製方法は規定されていない。

④ 検量線溶液の調製方法

標準原液を段階的に全量フラスコ 100mL に分取し、マトリックス溶液 10mL を加えた後、水を標線まで加えて振り混ぜる。必要に応じて、標準原液を希釈したものを用いるとよい。

3) 操作

定量操作は，次の手順によって行う。

① ICP 発光分光分析装置を用いて標準液の発光強度をそれぞれ測定し、検量線作成用標準液の濃度と得られた発光強度の関係から検量線を作成する。

② ICP 発光分光分析装置を用いて試料溶液の発光強度を測定する。

③ 作成した検量線から試料溶液中の化学成分の含有量を求め，以下の計算式から試料中の化学成分の含有率を計算する。

【試料溶液を希釈せずに用いた場合】

$A = c/m \times 250$

ここに，A：化学成分の含有率（%）

c：試料溶液中の化学成分の含有量（g/100mL）

m：量り採った試料の質量（g）

【希釈した試料溶液を用いた場合】

$A = c/m \times 250 \times V2/V1$

ここに，A：化学成分の含有率（%）

c：試料溶液中の化学成分の含有量（g/100mL）

m：量り採った試料の質量（g）

V1：希釈試料溶液を調製するのに用いた試料溶液((A)または(F))の分取量（mL）

V2：希釈試料溶液を調製するのに用いた全量フラスコの容積（mL）

(5) 報告

報告値は以下にしたがって求める。

・測定結果は小数点以下 3 桁まで求める(小数点以下 4 桁目以降切り捨て)。

・併行試験の定量値はそれぞれの測定結果を四捨五入により小数点以下 2 桁に丸める。

・報告値はそれぞれの測定結果を平均したものを四捨五入により小数点以下 2 桁に丸める。

4.2　共同試験の結果

1）酸化アルミニウム

［単位：%］

	211S		CRM-2	
標準値 (認証値)	5.53(*1)		8.90(*2)	
A	5.45	5.44	8.56	8.57
	5.42		8.58	
B	5.47	5.48	8.75	8.76
	5.49		8.76	
C	5.44	5.44	8.67	8.67
	5.43		8.67	
D	5.39	5.37	8.56	8.57
	5.34		8.58	
E	5.62	5.60	8.95	9.00
	5.59		9.05	
G	5.51	5.51	8.76	8.77
	5.51		8.78	
平均	5.47		8.72	
標準偏差	0.078		0.161	
最大	5.60		9.00	
最小	5.37		8.57	
範囲	0.23		0.43	

(*1) ZnO を補正した値

(*2) 作製時の見掛けの強熱減量(0.47%)で補正した値

［試料溶液の希釈倍率および測定に用いた波長］

	希釈倍率	測定波長(nm)
A	5	396.264
B	10	237.312
C	50	396.153
D	10	396.152
E	10	396.152
G	10	236.705

(参考)OC セメント共同試験の化学分析結果(規格本体)の標準偏差

	標準偏差(会員)
2016	0.044
2017	0.074
2018	0.043
2019	0.050
2020	0.062
2021	0.027

2) 酸化鉄(Ⅲ)

［単位：%］

	211S		CRM-2	
標準値 (認証値)	2.51		2.07(*)	
A	2.49	2.51	2.04	2.04
	2.52		2.03	
B	2.49	2.49	2.01	2.01
	2.49		2.01	
C	2.52	2.52	2.07	2.07
	2.51		2.07	
D	2.54	2.53	2.06	2.06
	2.51		2.06	
E	2.56	2.54	2.11	2.10
	2.52		2.10	
G	2.49	2.49	2.03	2.03
	2.50		2.03	
平均	2.51		2.05	
標準偏差	0.021		0.032	
最大	2.54		2.10	
最小	2.49		2.01	
範囲	0.05		0.09	

(*) 作製時の見掛けの強熱減量(0.47%)で補正した値

［試料溶液の希釈倍率および測定に用いた波長］

	希釈倍率	測定波長(nm)
A	10	238.277
B	10	234.350
C	20	238.204
D	10	238.204
E	10	238.277
G	10	238.204

(参考)OC セメント共同試験の化学分析結果(規格本体)の標準偏差

	標準偏差(会員)
2016	0.023
2017	0.035
2018	0.041
2019	0.028
2020	0.065
2021	0.036

3) 酸化マグネシウム

［単位：%］

	211S		CRM-2	
標準値 (認証値)	1.26		3.04(*)	
A	1.25	1.26	2.99	2.99
	1.26		2.98	
B	1.24	1.24	2.99	2.99
	1.24		2.99	
C	1.26	1.27	3.04	3.04
	1.27		3.04	
D	1.31	1.30	3.13	3.14
	1.29		3.14	
E	1.29	1.28	3.08	3.08
	1.28		3.07	
G	1.25	1.25	3.02	3.02
	1.24		3.03	
平均	1.27		3.04	
標準偏差	0.022		0.058	
最大	1.30		3.14	
最小	1.24		2.99	
範囲	0.06		0.15	

(*) 作製時の見掛けの強熱減量(0.47%)で補正した値

［試料溶液の希釈倍率および測定に用いた波長］

	希釈倍率	測定波長(nm)	備考
A	10	279.635	211S の測定に使用
	25	280.352	CRM-2 の測定に使用
B	10	285.213	
C	20	285.213	
D	10	279.078	
E	10	279.553	
G	10	202.582	

(参考)OC セメント共同試験の化学分析結果(規格本体)の標準偏差

	標準偏差(会員)
2016	0.023
2017	0.024
2018	0.032
2019	0.037
2020	0.055
2021	0.028

4) 酸化ナトリウム

［単位：%］

	211S		CRM-2	
標準値 (認証値)	0.27		0.23(*)	
A	0.25	0.25	0.21	0.21
	0.25		0.21	
B	0.27	0.27	0.23	0.23
	0.27		0.23	
C	0.26	0.27	0.23	0.23
	0.27		0.23	
D	0.28	0.28	0.24	0.24
	0.28		0.24	
E	0.29	0.29	0.25	0.24
	0.29		0.24	
G	0.27	0.27	0.24	0.24
	0.28		0.24	
平均	0.27		0.23	
標準偏差	0.013		0.012	
最大	0.29		0.24	
最小	0.25		0.21	
範囲	0.04		0.03	

(*) 作製時の見掛けの強熱減量(0.47%)で補正した値

［試料溶液の希釈倍率および測定に用いた波長］

	希釈倍率	測定波長(nm)
A	5	588.995
B	10	589.592
C	10	589.592
D	1	588.995
E	10	589.592
G	1	818.326

(参考)OC セメント共同試験の化学分析結果(規格本体)の標準偏差

	標準偏差(会員)
2016	0.007
2017	0.013
2018	0.011
2019	0.016
2020	0.007
2021	0.009

5) 酸化カリウム

［単位：%］

	211S		CRM-2	
標準値 (認証値)	0.40		0.31(*)	
A	0.40	0.40	0.31	0.32
	0.40		0.32	
B	0.40	0.40	0.32	0.32
	0.39		0.32	
C	0.40	0.40	0.32	0.32
	0.39		0.31	
D	0.37	0.38	0.29	0.30
	0.39		0.31	
E	0.43	0.42	0.35	0.35
	0.42		0.35	
G	0.39	0.40	0.32	0.32
	0.40		0.32	
平均	0.40		0.32	
標準偏差	0.013		0.016	
最大	0.42		0.35	
最小	0.38		0.30	
範囲	0.04		0.05	

(*) 作製時の見掛けの強熱減量(0.47%)で補正した値

［試料溶液の希釈倍率および測定に用いた波長］

	希釈倍率	測定波長(nm)
A	5	766.490
B	10	766.491
C	10	766.490
D	1	766.491
E	10	769.896
G	1	769.896

(参考)OC セメント共同試験の化学分析結果(規格本体)の標準偏差

	標準偏差(会員)
2016	0.016
2017	0.030
2018	0.017
2019	0.016
2020	0.013
2021	0.010

6) 酸化チタン

［単位：%］

	211S		CRM-2	
標準値 (認証値)	0.30		0.50(*)	
A	0.29	0.29	0.48	0.48
	0.29		0.48	
B	0.29	0.29	0.49	0.49
	0.29		0.49	
C	0.29	0.29	0.49	0.49
	0.29		0.49	
D	0.31	0.31	0.52	0.53
	0.31		0.53	
E	0.30	0.30	0.52	0.52
	0.30		0.52	
G	0.29	0.29	0.49	0.49
	0.29		0.49	
平均	0.30		0.50	
標準偏差	0.008		0.020	
最大	0.31		0.53	
最小	0.29		0.48	
範囲	0.02		0.05	

(*) 作製時の見掛けの強熱減量(0.47%)で補正した値

［試料溶液の希釈倍率および測定に用いた波長］

	希釈倍率	測定波長(nm)
A	5	335.037
B	10	334.941
C	10	334.940
D	1	336.122
E	1	323.904
G	1	338.376

(参考)OC セメント共同試験の化学分析結果(規格本体)の標準偏差

	標準偏差(会員)
2016	0.011
2017	0.015
2018	0.007
2019	0.007
2020	0.007
2021	0.006

7) 酸化りん

［単位：%］

	211S		CRM-2	
標準値 (認証値)	0.14		0.07(*)	
A	0.13	0.13	0.07	0.07
	0.13		0.07	
B	0.13	0.13	0.07	0.07
	0.13		0.07	
C	0.12	0.13	0.07	0.07
	0.13		0.07	
D	0.14	0.14	0.08	0.08
	0.14		0.08	
E	0.14	0.14	0.07	0.07
	0.14		0.07	
G	0.13	0.13	0.07	0.07
	0.13		0.07	
平均	0.13		0.07	
標準偏差	0.005		0.004	
最大	0.14		0.08	
最小	0.13		0.07	
範囲	0.01		0.01	

(*) 作製時の見掛けの強熱減量(0.47%)で補正した値

［試料溶液の希釈倍率および測定に用いた波長］

	希釈倍率	測定波長(nm)
A	3	213.686
B	1	213.618
C	5	213.617
D	1	213.618
E	1	213.686
G	1	213.618

(参考)OC セメント共同試験の化学分析結果(規格本体)の標準偏差

	標準偏差(会員)
2016	0.009
2017	0.012
2018	0.020
2019	0.006
2020	0.010
2021	0.006

8) 酸化マンガン

［単位：%］

	211S		CRM-2	
標準値 (認証値)	0.05		0.15(*)	
A	0.05	0.05	0.15	0.15
	0.05		0.15	
B	0.05	0.05	0.14	0.14
	0.05		0.14	
C	0.05	0.05	0.15	0.15
	0.05		0.15	
D	0.05	0.05	0.16	0.16
	0.05		0.16	
E	0.06	0.06	0.16	0.16
	0.06		0.16	
G	0.05	0.05	0.15	0.15
	0.05		0.15	
平均	0.05		0.15	
標準偏差	0.004		0.008	
最大	0.06		0.16	
最小	0.05		0.14	
範囲	0.01		0.02	

(*) 作製時の見掛けの強熱減量(0.47%)で補正した値

［試料溶液の希釈倍率および測定に用いた波長］

	希釈倍率	測定波長(nm)
A	3	257.687
B	1	257.610
C	5	257.610
D	1	257.610
E	10	257.687
G	1	293.930

(参考)OC セメント共同試験の化学分析結果(規格本体)の標準偏差

	標準偏差(会員)
2016	0.006
2017	0.003
2018	0.006
2019	0.005
2020	0.003
2021	0.006

4.3　まとめ

・酸化鉄(Ⅲ)、酸化マグネシウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化チタン(Ⅳ)、酸化りん(Ⅴ)、および酸化マンガン(Ⅱ)については、定量値のばらつきは小さく、OC 共同試験の標準偏差(会員)と同程度であることから、ICP 発光分光分析法を適用することは可能である。

・酸化アルミニウムは、OC 共同試験の標準偏差と比較しても定量値のばらつきが大きく、現行法では検量線法による ICP 発光分光分析法を適用することは難しい。

5. 総括

セメントの化学分析へのICP発光分光分析法の適用について検討を行った。

定量値の確認には、セメント協会が頒布している標準物質である、化学分析用セメント標準物質211Sおよび蛍光X線分析用認証標準物質CRM-2を用い、測定に用いる試料溶液は現行のJIS R 5202:2015に従って調製を行った。

標準液のマトリックスについては、カルシウムの影響について確認した結果、カルシウムの有無で得られる発光強度に差が認められたため、カルシウムおよび酸濃度を試料溶液に合わせて標準液を調製することとした。

検量線の直線性および標準物質の標準値と検量線から求めた定量値との差を確認した結果、酸化アルミニウム、酸化鉄(Ⅲ)、酸化マグネシウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化チタン(Ⅳ)、酸化りん(Ⅴ)、および酸化マンガン(Ⅱ)にICP発光分光分析法が適用できると判断した。

試料溶液（A）を用いて測定を行う酸化鉄(Ⅲ)、酸化マグネシウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、および酸化マンガン(Ⅱ)の5成分の混合標準液を調製し、定量値を確認した結果、これらの5つの化学成分の混合標準液を適用できることを確認した。

ICP発光分光分析が適用可能であると判断した化学成分について、6試験所で共同試験を行った結果、酸化鉄(Ⅲ)、酸化マグネシウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化チタン(Ⅳ)、酸化りん(Ⅴ)および酸化マンガン(Ⅱ)の7成分については、試験所間の定量値のばらつきは小さく、ICP発光分光分析を適用できることを確認した。ただし、酸化アルミニウムについては、試験所間の定量値のばらつきが大きく、現行法では検量線法によるICP発光分光分析法を適用することは難しい。

ISBN978-4-88175-173-2 C3358

セメント化学専門委員会報告　C-13

REPORT OF THE TECHNICAL COMMITTEE ON CEMENT CHEMISTRY

JIS R 5202 セメントの化学分析方法へのICP発光分光分析の適用に関する検討

Study on application of ICP atomic emission spectroscopy
for chemical analysis of cements

2022年10月4日　発行
（WEB公開）

一般社団法人セメント協会
東京都中央区新富２丁目１５番５号
ＲＢＭ築地ビル２階
電話　０３（５５４０）６１７１
発行所　一般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

本書の無断複写は、著作権法上での例外を除き、禁じられています。