ノ ー ト

クロムアズロール S を用いる吸光光度法によるポルトランドセメント中のアルミニウムの定量

宮 田 守^{®*,**}, 谷 口 洋子^{*}

Determination of aluminium in portland cement by the spectrophotometric method with chrome azurol S

Mamoru MIYADA and Yoko TANIGUCHI^{*}

^{*}Chemistry section, Mie Industrial Research Institute, 5-5-45, Takachaya, Tsu-shi, Mie 514-0819

(Received 5 July 2000, Accepted 11 October 2000)

This report proposes a modified spectrophotometric method with chrome azurol S for the determination of aluminium in portland cement. This method is simple and convenient compared to the conventional volumetric method (JIS R 5202), where the determination of iron and titanium in portland cement is needed before the determination of aluminium. In this method the values of aluminium are determined by a volumetric method with EDTA. In contrast to the JIS method, the modified spectrophotometric method with chrome azurol S does not require the predetermination of iron and titanium. The analytical results were in good agreement with those obtained by the JIS method.

Keywords : portland cement; aluminium; spectrophotometric method; chrome azurol S.

1 はじめに

セメント分析はセメント製品の品質管理に用いられ、その分析法は JIS R 5202¹⁾ に公定法として定められており、(社)セメント協会より毎年標準試料も提供されている。JIS R 5202 ではセメント中のアルミニウムの定量法として、EDTA と亜鉛溶液を用いたキレート滴定による分析法を採用しており、滴定結果から鉄とチタンの定量値の合計に係数をかけた値を引いて算出する。そのため、アルミニウムの含有量を求めるのに、ほかの成分である鉄とチタンの含有量も測定しなければならないという不便さがある。また、これらの測定値に誤差があれば、当然アルミニウム含有量の測定誤差にもなってくるという問題も含んでいる。各種セメント中の成分として、アルミニウム (Al_2O_3 として) は 3.3~10.8% に対し、鉄 (Fe_2O_3 として) は 1.3~5.2%、チタン (TiO_2 として) は 0.18~0.93% とい

う値が報告されており²⁾、特に鉄の測定誤差の影響が懸念される。したがって、分析者は鉄、チタンの分析には誤差にいつそう留意しなければならない。これは結果的に分析者に余分な負担をかけることにもなっている。更に分析時間も長くなるという欠点を持ち合わせている。

JIS R 5202 では付属書に鉄、チタンの定量値を用いないアルミニウムの分析法が併せて記載されているが、鉄の分析操作後の溶液を用いて分析するため、直接アルミニウムの分析ができない点では同じである。鉄の分析操作は加熱しながら光度滴定装置を用いるが、温度条件が厳しく実験操作が少々煩雑である。

そこで今回、アルミニウムの直接定量法として、クロムアズロール S を用いた吸光光度法による簡便な測定法³⁾の実験を行い、良好な結果が得られたので報告する。

2 実験方法

試料は(社)セメント協会の 1992 年度ものを用いた。このセメントは共同分析試料として各成分の含有量が既知となっているものである。(社)セメント協会で行った共同分

^{*} 三重県工業技術総合研究所化学部化学グループ: 514-0819
三重県津市高茶屋 5-5-45

^{**} 現在所属 三重県環境部環境政策課: 514-8570 三重県津市
広明町 13

Table 1 Analytical values shown by The Cement Association of Japan in 1992

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O [%]
21.4	5.1	2.9	63.9	0.35	0.37	0.48

析結果の一部を Table 1 に示す。試薬は市販の特級品を用いた。

試料溶液は JIS R 5202 に従い、試料を過塩素酸により分解し、塩酸に溶出させて汙過洗浄し、二酸化ケイ素からほかの成分を分離して得た。

この試料溶液に緩衝溶液、発色試薬等を加え 50 ml とし、発色後 10 分以内に吸光度を測定する。分析方法のフローチャートを Fig. 1 に示す。

吸光光度測定は、日本分光製ダブルビーム分光光度計 (UVIDEC-460 型) と、石英セル (光路長 1.00 cm) を用いて行った。

3 結果並びに考察

3.1 鉄による干渉の検討

検討した分析方法についても、鉄による干渉があることが知られており、今回の実験に際して、鉄による干渉の有無を調べた。セメント中の鉄の含有量を基に、検量線溶液に各濃度の鉄を添加して影響を調べた。

Table 2 Absorbance with Al-standard solution in the presence of Fe₂O₃

Al/μg	Absorbance			
	Fe ₂ O ₃ /μg			
	0	4	20	40
0	0.552	0.558	0.555	0.586
20	0.931	0.955	0.911	0.936
40	1.278	1.290	1.279	1.276
60	1.605	1.604	1.592	1.600
80	1.950	1.920	1.915	1.912
100	2.243	2.227	2.208	2.213
R ²	0.998	0.998	0.998	0.999

R: correlation coefficient

用いたセメント試料中の鉄の含有量は、Fe₂O₃ として 2.9% で、前述の処理により得た測定溶液 50 ml 中に含有する鉄は、Fe₂O₃ として 11.6 μg となる。より鉄含有量の多い試料も考慮し、検量線溶液には Fe₂O₃ として最大 40 μg の鉄を添加した。

溶液 50 ml 中に対し、アルミニウムは Al として 0, 20, 40, 60, 80, 100 μg, 鉄は Fe₂O₃ として 0, 4, 20, 40 μg になるように添加した検量線溶液をそれぞれ調製し、567.5 nm における吸光度を測定した。

鉄の添加各量に対する吸光度値の違いを Table 2 に示す。

*Sample solution: 10 times dilution after pretreat shown in JIS R 5202 (8, Determination of SiO₂)

Fig. 1 Flow chart

Table 3 Analytical values by spectrometric method and volumetric method (JIS R5202)

	Spectrometric method	Volumetric method (JIS R5202)	
	A	B	C
Al ₂ O ₃ [%]	5.1	5.1	5.1

A, B: the results obtained by author, C: the results obtained by The Cement Association of Japan

この結果, 添加した鉄の各量に対し, 一定のアルミニウム量での吸光光度値はほぼ同じであった。但し, Al として 80 μg 以上では鉄の影響が若干あり, 吸光度値の減少が少々見受けられるが, 60 μg までは影響をほとんど受けないことが明らかになった。

3.2 標準セメント試料の分析

JIS R 5202 に従い 1 g の試料を前処理した。前処理した試料溶液 250 ml の一部を分取し, 10 倍に希釈した後 1 ml を採取し, Fig. 1 に従って処理を行って測定に供した。空試験液, 試料とも, 吸光度の値を平均して ($n = 3$) 分析値を求めた。前項より 60 μg 以下のアルミニウムの定量では鉄の影響を無視できることが分かったので, 検量線は鉄を無添加のものをを用いた。結果を Table 3 の A に示す。セメント中のアルミニウム含量が Al₂O₃ として 5.1% となり, Table 1 に示した共同分析結果と全く同一の分析値が得られた。

前処理したセメント試料 (吸光光度法で前処理した試料溶液を使用) を, JIS R 5202 に従ってアルミニウム, 鉄, チタン (ここで鉄, チタンはアルミニウムを算出するためである) をそれぞれ分析した ($n = 3$)。鉄, チタンは Fe₂O₃, TiO₂ としてそれぞれ 2.8, 0.40% であり, その結果, アルミニウムは Table 3 の B に示すように, Al₂O₃ として 5.1% という結果が得られた。

Table 3 に示すように吸光光度法 (A), 滴定法 (B), 共同分析結果 (C) は一致した。

3.3 各種セメントの分析に対して本法の適用の検討

吸光光度法を用いた本法は鉄の影響が懸念されたが, 3.1 の検討により, 測定溶液 50 ml 中アルミニウムは Al として 60 μg 以下の測定について, 鉄の含有量 Fe₂O₃ として 40 μg 以下は, ほとんど影響が認められなかった。また, 実際にセメント標準試料を用いて測定した場合, 分析値の比較からも影響がないことが確かめられた。

したがって, セメント試料中のアルミニウムの測定は

Al₂O₃ として 28% 前後 (測定溶液中 60 μg) までであれば, Fe₂O₃ として 10% 前後 (測定溶液中 40 μg) まで含んでいても本法によるアルミニウムの測定は, 鉄の影響を受けないことが分かる。

前述したように, 各種セメント中のアルミニウムの含有量は, Al₂O₃ として 3.3~10.8% (本実験と同様の処理を行って得た場合の測定溶液中 7.0~22.9 μg となる) となり, 測定範囲内である。また, 鉄の含有量は, Fe₂O₃ として 1.3~5.2% (測定溶液中 5.2~20.8 μg となる) であり, 許容範囲内であることが分かる。

したがって, 各種セメントのアルミニウム分析についても本法は十分適用可能である。

なお, 試料溶液調製後の分析時間について著者が検討したところ, JIS R 5202 法では約 10 時間, 本法は 5 時間と約半分であった。

4 ま と め

今回の実験結果よりセメントの化学分析において, アルミニウムの定量についてクロムアズロール S を用いた吸光光度法により簡便, 迅速で正確な分析ができた。これはセメント中のアルミニウム定量において本法が優れていることを示しており, 提案したい。

なお, 本稿を執筆するに当たって助言をいただいた三重大学工学部分子素材工学科太田清久氏, その他関係者及び(社)日本分析化学会に感謝致します。

文 献

- 1) JIS R 5202, ポルトランドセメントの化学分析方法 (1999).
- 2) (社)日本コンクリート工学協会編: “コンクリート技術の要点 '93”, (1993), (日本コンクリート工学協会).
- 3) 日本薬学会編: “衛生試験法・注解 2000”, (2000), (金原出版).
- 4) (社)セメント協会編: “92-OC セメント共同試験報告”, (1992), (セメント協会).