報告　電量滴定式塩分計を用いた塩分濃度差法による単位水量測定方法と測定例

後藤　年芳[*1]・河西　好則[*2]・板山　晃・松尾　敏治

要　旨：生コンクリートへの加水問題を発端にフレッシュコンクリートの管理項目としてスランプ，空気量に加えて単位水量の測定が求められるようになってきている。単位水量の測定方法には実用化されているものでも数種類有り，さらに何種類かの方法が検討されている。本論では，一定量のコンクリートに濃度の判明している食塩水を加えて混合した際の塩分濃度変化から単位水量を推定する方法のうち電量滴定式塩分計を用いる方法の概要、精度への影響要因の検討結果ならびに各種コンクリートの試験練りおよび現場での測定例を示す。

キーワード：フレッシュコンクリート，単位水量，塩分濃度，電量滴定式塩分計

1. はじめに

コンクリート構造物の信頼性を確保するために打設するコンクリートが所定の品質を有していることを確認することが重要であることは言うまでもない。最近では，生コンクリートへの加水問題を発端として打設するコンクリートの空気量，スランプに加えて単位水量を測定することが求められている。フレッシュコンクリート中の水量測定には様々な方法があり，既に現場でコンクリートの受け入れ管理に使われてきた方法[1) 2)]や専用の装置として開発され使用されつつあるものもある[3) 4)]。

筆者らは，フレッシュコンクリート中の水量測定方法のうち塩分濃度差法と呼ばれる方法で，実用的な方法を検討した。塩分濃度の測定には，現場に持ち出せる電量滴定式塩分計を用いた。以下に，この方法の特徴と測定事例を示す。

2. 測定原理と従来の研究

塩分濃度差法によるフレッシュコンクリート中の単位水量測定の原理は，一定のコンクリートに濃度の判明している食塩水を添加・混合し，混合前後にコンクリートからろ過（加圧抽出）したろ液の塩分濃度を測定し，コンクリート中の練混ぜ水によりどの程度希釈されたかを求めて単位水量を推定するものである。

この方法は，ASTM の規格(1986)にもなったことがあり，我国でも同時期に清水ら[5)]が精力的に研究を行っており，その成果は建築学会の高性能 AE　減水剤コンクリートの調合・製造および施工指針・同解説の付録３に「フレッシュコンクリートの単位水量推定試験方法」として掲載されている。また，土木学会の「高性能 AE　減水剤コンクリートの施工指針（案）」にも紹介されている。建設会社の特許申請[6)]やセメント会社の試験方法の提案[7)]も行われている。これらの方法の概要を表１に示す。混合前の塩分濃度は，滴定に必要なろ液を得るため蒸留水を加えて混合した後のろ液を用いる方法が多い。

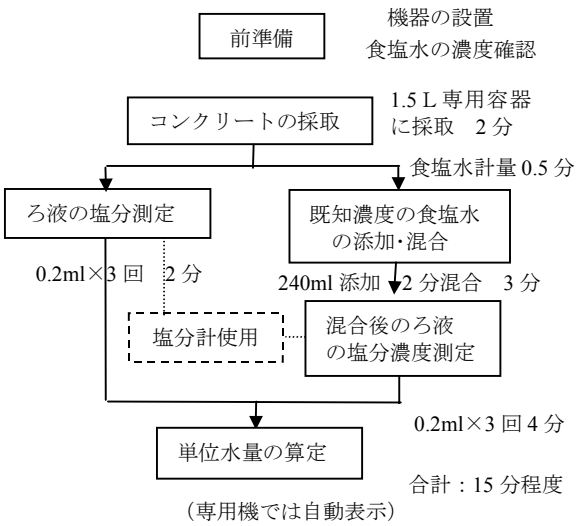
3. 提案の方法の概要

提案の単位水量測定フローを図－１に示す。松尾らの滴定法での検討結果[8) 9)]もふまえ，試験に用いるコンクリートの量は，人手による混合も可能なように 1.5 リットルとした。混合容器は、計量容器（φ10×19cm）2 個と接続部からなり、コンクリートを計量容器に圧縮試験用供試体に準じて 2 層で詰める。表面をストレート

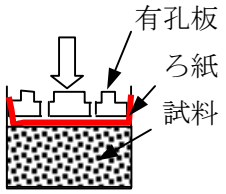
*1（株）中研コンサルタント　関西支店　技術部長　工博　（正会員）
*2（株）中研コンサルタント　関西支店　四国技術センター　所長代理

エッジで仕上げ、接続筒をつなぎ食塩水を添加する。もう 1 つの容器を蓋として接続し、よく混合する。コンクリートおよび混合液は，短時間で測定するために，ろ液採取器（図－２）に入れた試料をろ紙とともに有孔板で圧縮してろ液を採取し，塩分濃度はバッテリーでも作動する小型で0.001％まで測定できる電量滴定方式の塩分計で測定することを特徴としている。

単位水量の算定においては，食塩水の濃度変化とともに清水[10]らが取り入れているセメントの影響および骨材の吸水率の影響を今回提案の方法で係数を求めて補正を実施する。



図－１　単位水量測定フロー



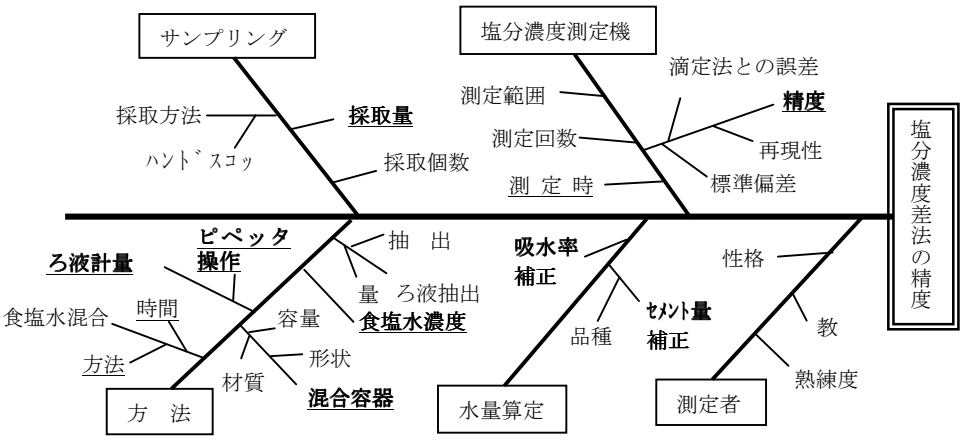
図－２　ろ液採取器

4. 測定精度への影響要因の検討

測定精度に影響する特性要因図を図－3 に示す。主な要因としては，試料の採取量，添加する食塩水の濃度の設定，塩分計の精度，操作面では混合容器の形状，混合方法と時間，濃度測定用のろ液の採取方法，塩分測定のためのピペッタによるろ液の採取量などがあげられる。

単位水量の算定では，セメントの種類の影響や骨材の吸水率の影響の評価も推定結果に影響する。

以下にいくつかの要因の精度への影響を示す。



図－３　測定精度に影響する要因

表－１　塩分濃度差法の種類と概要

方　法	試料（表示なしはコンクリート）の量	添加食塩水		塩分測定方法	ｾﾒﾝﾄ, 骨材補正	混合前（ﾌﾞﾗﾝｸ）の検液採取
		濃度(%)	混合量			
ASTM1079 A 法	2,000±200g	1.75	500ml	硝酸銀溶液滴定	無し	蒸留水混合
ASTM1079 B 法	2,000±200g	1.75	250ml	塩分濃度計	無し	蒸留水混合
大成建設特許[6]	200g（ﾓﾙﾀﾙ）	20	1ml	イオン電極塩分計	無し	直接挿入
建築学会(清水)	2 リットル	25	300g	屈折式濃度計	有り	蒸留水混合
宇部三菱法[7]	7 リットル	0.26	1,500ml	硝酸銀溶液滴定	無し	蒸留水混合
提案の方法	1.5 リットル	0.7	240ml	電量滴定式塩分計	有り	加圧抽出

4.1 ピペッタ操作と測定値

塩分濃度は，採取したコンクリートや食塩水を混合したコンクリートから抽出して得たろ液を 0.2ml のピペッタ（定量計量用ピペット）で採取して塩分計の測定部に注入することにより測定する。ピペッタによるろ液の採取量は直接塩分濃度に影響する。定量計量ができるように設定されているものの操作法によりばらつくと考えられる。表－２は，感量 1 mg の電子天秤を用い，ピペッタで排出した水道水の質量を各自 25 回測定した結果である。測定者のピペッタの使用経験は，無し（A），少々有り（B），多くあり（C）の 3 段階とした。

表－２　0.2ml ピペッタによる計量結果(g)

測定者	1 A	2A	3A	3B	4B	5C	6C
最大	0.207	0.199	0.200	0.198	0.200	0.199	0.199
最小	0.192	0.184	0.189	0.195	0.192	0.195	0.195
平均	0.195	0.196	0.196	0.197	0.194	0.197	0.197
σ	0.003	0.003	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001
2σ	0.006	0.006	0.004	0.002	0.004	0.002	0.002

測定値のばらつきの範囲を±2σと考えると，経験なしの場合は±0.006 g，経験有りでは±0.004g，使い慣れると±0.002g 以内となり，比率では 0.1%の誤差以内となる。測定者 3 は，２回目の測定で経験が多い場合と同様のばらつきとなっており，比較的短期間の練習で精度が向上するものと考えられる。

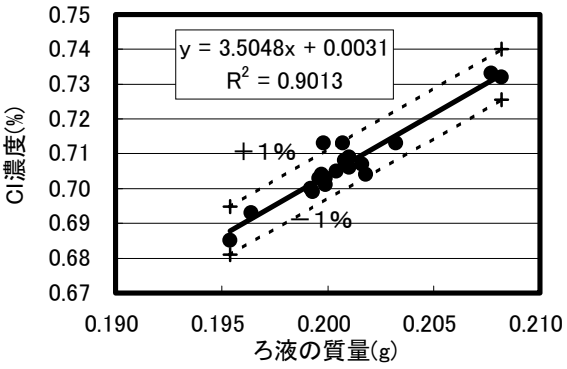
表－３は，感量 0.1mg の電子天秤を用い 2 名の測定者がピペッタによる計量量を 10 回測定する操作を 6 回繰り返した結果を示す。

表－３　0.2ml ピペッタによる測定結果 2（g）

		1 回目	2 回目	3 回目	4 回目	5 回目	6 回目
測定者A	最大	0.2016	0.2006	0.1999	0.2073	0.2062	0.2010
	最小	0.1932	0.1987	0.1978	0.1988	0.1991	0.1992
	平均	0.1964	0.1997	0.1986	0.2013	0.2009	0.2003
	σ	0.0030	0.0006	0.0006	0.0032	0.0023	0.0006
測定者B	最大	0.2054	0.2006	0.2008	0.2082	0.2012	0.2015
	最小	0.1976	0.1978	0.1993	0.2002	0.1999	0.1997
	平均	0.2017	0.1991	0.2000	0.2024	0.2002	0.2006
	σ	0.0019	0.0009	0.0004	0.0025	0.0004	0.0005

この結果は，測定を繰り返すとばらつきが小さくなるが，何らかの原因でばらつく可能性があることを示している。

図－４は，塩分計の測定部にピペッタを用いて食塩水を排出して質量を計量した後，塩分濃度を測定した結果を示す。



図－４　食塩水の質量と塩分濃度

食塩水の計量値と塩分濃度は当然のことながら高い相関がありおおむね中心値の±1%の範囲にある。しかし，同一の検液を 0.2ml のピペッタで定量測定した場合に 0.700～0.713%の範囲にばらつく可能性があることを示している。添加する食塩水濃度の 0.013%の差は単位水量にして 6kg/m^3 程度の差となる。

これらの結果から，実際の測定にあたっては複数回測定し，離れた測定値のでた場合には再測定して平均することにより精度を高めることができると考えられる。

4.2 セメントの吸着水の影響

セメントペーストに一定量の食塩水を混合した後に塩分濃度を測定した結果から推定した練混ぜ水量と実際に練り混ぜた水量との間に差があることが確認されている。清水らは濃度が 25%の食塩水を用いた場合，この差がセメントの質量の 5%であるとしている[10)]。

0.7%程度の食塩水を用いる場合のセメントの影響を確認するための実験を実施した。

実験に用いたセメントは，市販の普通ポルトランドセメント（N），早強ポルトランドセメン

ト（H），高炉セメントＢ種（BB）で，水セメント比は 30%，40%，50%，60%である。

試験においてはまず，水を 500g および各 W/C となるセメント量を計量しホバートミキサで 2 分間練り混ぜた。乾燥しないように湿布で覆い 15 分間静置した後，蒸留水 500g または 0.2mol の食塩水 501.9g を加えホバートミキサで 2 分間混合した。一部の配合についは静置時間を 60 分とした。混合後の塩分濃度を電量滴定式塩分計を用いて測定した。

測定結果を用いて水量を算定し，実際の計量値との差をセメント量で除してセメントの影響率を算定した。

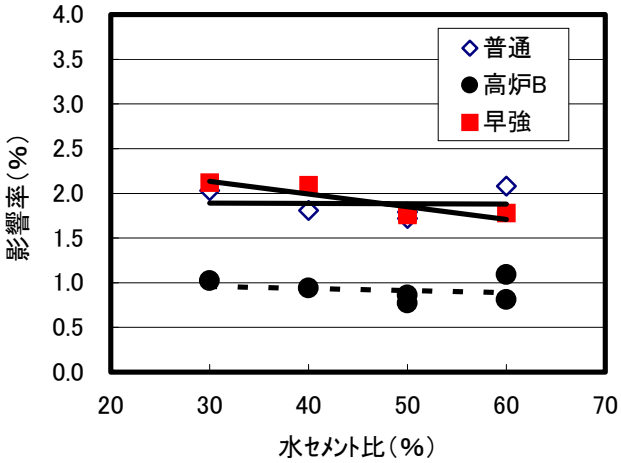
$$Ce = 100 \cdot (W - W1) / C \quad (1)$$

$$W1 = (a / (d - e)) \cdot 500 - 500 \quad (2)$$

Ｃe：セメントの影響率（%）
W ：混合した水量（ｇ）（500g）
W1：塩分濃度から算定した水量（ｇ）
ａ：食塩水の塩分濃度（%）
ｄ：食塩水混合後の塩分濃度（%）
ｅ：蒸留水混合後の塩分濃度（%）
Ｃ：セメント量（ｇ）

水セメント比ごとの影響率を図－５に示す。

セメントの影響値は水セメント比が小さい方がやや大きい傾向もあるが，水セメント比の違いによる差は小さい結果となった。この結果、セメントの影響率を普通ポルトランドセメントおよび早強ポルトランドセメントで 1.9%，高炉セメントＢ種はやや小さい 0.9%でとした。



図－５　セメントの影響率

また，W/C：50%の配合で静置時間を 60 分とした場合の影響率が，N:2.08,H:1.85,BB:0.85 となったため静置時間の影響は小さいと判断でき，同一の値を用いることとした。

4.3　骨材の吸水率の影響

先述の配合のうち W/C=50%の普通ポルトランドセメントペーストに吸水率の異なる粗骨材または細骨材を表面乾燥飽和状態として 2,000g 添加してホバートミキサで混合し，混合後 15 分静置した。ミキサに食塩水を添加・混合した後ろ液を用いて塩分濃度を測定した。骨材の影響率は，セメントの影響率を用いて算出した水量と混合水量の差を骨材の質量で除して求めた。

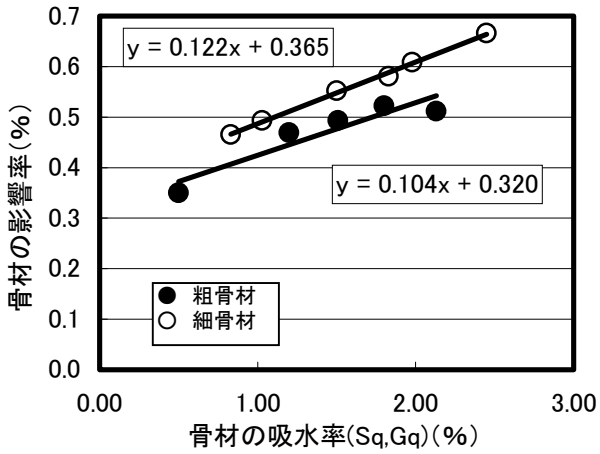
$$Se\ (Ge) = 100 \cdot (W - W2) / S(G) \quad (3)$$

$$W1 = (a / (d - e)) \cdot 500 - 500 + 0.019C \quad (4)$$

Se：細骨材の影響率（%）
Ge：粗骨材の影響率（%）
W ：混合した水量（ｇ）（500g）
W2：塩分濃度およびセメントの影響率から算定した水量（ｇ）
Se：細骨材量（ｇ）（2,000g）
Ge：粗骨材量（ｇ）（2,000g）
ａ：食塩水の塩分濃度（%）
ｄ：食塩水混合後の塩分濃度（%）
ｅ：蒸留水混合後の塩分濃度（%）
Ｃ：セメント量（ｇ）

骨材の吸水率（Sq，Gq）と影響率の関係を図－６に示す。

吸水率の大きい骨材ほど影響率が大きくなる傾向を示し，骨材の質量の 0.3～0.7%が影響することが判る。骨材の吸水率が判明している場合は図中にも示した次式により影響率を算定する。



図－６　骨材の吸水率と影響率の関係

細骨材の影響率（%）：0.122･Sq＋0.365

粗骨材の影響率（%）：0.104･Gq＋0.320

以上の結果から単位水量の推定を式(5)とする。

$$We = f\cdot(a-d)/(d-h) + Ce\cdot C/100 - S\cdot(0.122\cdot Sq + 0.365)/100 - G\cdot(0.104\cdot Gq + 0.320)/100 \quad (5)$$

Ｃe：セメントの影響率（%）

We：推定した単位水量（kg/m^3）

Wa：空気量補正した単位水量（kg/m^3）

ａ：食塩水の塩分濃度（%）

ｆ：添加した食塩水量の換算値（kg/m^3）

ｄ：食塩水混合後の塩分濃度（%）

ｈ：コンクリート中の塩分濃度（%）

Ｃ：セメント量（kg/m^3）

S,G：単位細骨材量,単位粗骨材量(kg/m^3)

また，測定した空気量を用いて示方配合に換算する場合は式(6)による。

$$Wa = We\cdot(1000 - 10\cdot Ad)/(1000 - 10\cdot Am) \quad (6)$$

Ad：目標空気量（%）

Am：測定空気量（%）

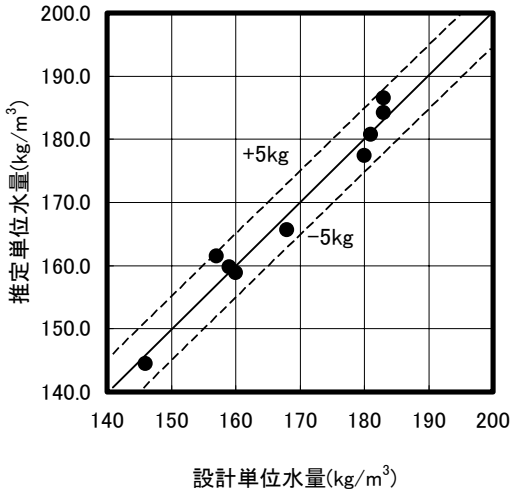
5. 測定事例

5.1 各種コンクリートの測定例

室内で練り混ぜた各種コンクリートについて図－１にフローに従い測定した結果を示す。試験したコンクリートの配合を表－４に，測定結果を図－７に示す。なお，表中の SFC はシリカフュームセメントである。測定値は，概ね設計値の±5kg 以内に入っていることが判る。

表－４　試験したコンクリートの配合

セメントの種類	W/C (%)	SL SF (cm)	Air (%)	単位量（kg/m^3）				
				W	C	S	G	Ad
BB	55	8	4.5	146	265	827	1105	2.65
N	55	18	4.5	168	305	842	1000	3.05
SFC	25	65	2.0	160	640	840	790	16.0
BB	55	8	4.5	159	277	775	1033	2.77
N	49.9	18	4.5	183	367	820	863	4.59
N	37	50	4.5	183	495	818	760	7.43
N	59	18	4.5	181	307	855	862	2.77
N	55	18	4.5	180	327	838	906	2.94
BB	58.8	8	4.5	157	267	873	992	2.84



図－７　設計水量と推定水量

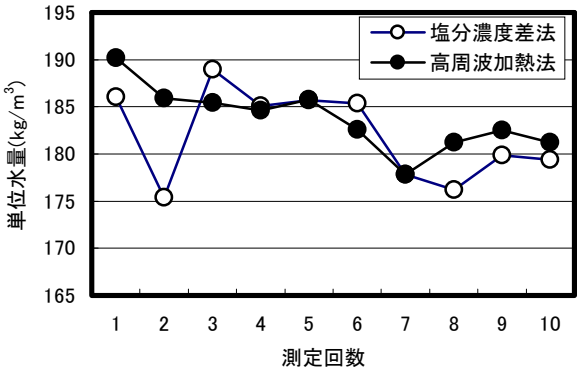
5.2 現場における測定例

建築工事現場で１日の施工中にコンクリートの品質管理試験を実施する際に塩分濃度差法を用いて単位水量を測定した。コンクリートの示方配合を表－５に，測定結果を図－８に示す。図中には，高周波加熱法による推定結果も示した。高周波加熱法では試験練り時に補正値を確認して管理した結果である。2 回目の測定値が高周波加熱法と異なる値を示したが，変動傾向はほぼ一致している。また，設計単位水量である

185kg/m^3 と比較すると＋5kg～－10kg の範囲で管理されていることが確認できる。

表－５コンクリートの示方配合

C種類	SL (cm)	Air (%)	W/C (%)	単位量（kg/m^3）				
				W	C	S	G	Ad
N	21	4.0	45.0	185	411	823	848	3.29



図－８　測定結果

6. まとめ

電量滴定式塩分計による塩分濃度差法を用いたフレッシュコンクリートの単位水量推定方法について結果に影響する要因や推定方法を検討した結果を示した。濃度測定に若干の慣れが必要ではあるが現場においても適用可能な手法であることが確認できた。測定原理から事前のキャリブレーションが不要である点や特別な電源が不要である点で現場での受け入れ検査にも使いやすい手法であると考えている。さらに，高濃度域の塩分測定の精度を向上させ，データ入力や演算機能を持たせ本体のみで演算・印字ができる機種を開発中である。

今後は開発機の現場での適用性を確認し使いやすい手法としていく予定である。

参考文献

1) 岩清水隆，滝口博，武田浩：高周波加熱法によるフレッシュコンクリートの単位水量推定手法の開発と適用事例，コンクリート工学協会，フレッシュコンクリートの単位水量迅速測定および管理システムに関するシンポジウム論文集，pp.113-120，2002.12

2) 古谷時春：JR 東日本におけるコンクリート品質管理－欠陥構造物を作らないために－，コンクリート工学，Vol.23，No.5，pp.19-22，2001.5

3) 平賀和文，松田哲夫，内山宏文，橋田長一：コンクリート単位水量測定器による水セメント比の管理について，コンクリート工学協会，フレッシュコンクリートの単位水量迅速測定および管理システムに関するシンポジウム論文集，pp.81-86，2002.12

4) 近松竜一，花田貴史，十河茂幸：フレッシュコンクリートにおける単位水量の迅速評価方法とその適用例，コンクリート工学協会，フレッシュコンクリートの単位水量迅速測定および管理システムに関するシンポジウム論文集，pp.91-98，2002.12

5) 清水昭之，梅津裕二：フレッシュコンクリート中の水量推定のための簡易試験方法に関する研究（その 1）測定方法の一試案，日本建築学会大会講演梗概集，pp.661-662，1986.8

6) 大成建設株式会社：コンクリート等の単位水量測定方法，特開昭 62-106368，公開特許公報（A），pp.449-454，1987.5

7) 宇部三菱セメント株式会社　技術部：フレッシュコンクリートの単位水量測定方法について，2001.4

8) 松尾敏治，松島勝己，松崎勇：食塩水によるコンクリートの単位水量推定，第 8 回全国生コンクリート技術大会，1995

9) 松尾敏治，近藤俊美，松島勝己，田中信也：食塩水によるコンクリートの単位水量推定－その２，第 10 回全国生コンクリート技術大会，1999

10) 清水･石原･今本：フレッシュコンクリートの水量･セメント量に影響する要因に関する実験研究，日本建築学会大会講演梗概集,1992