

報告 硬化コンクリート中の塩化物イオン含有量の現場迅速測定法の検討

後藤 年芳*1・五寶 光基*2・野島 昭二*3

要旨：コンクリート構造物の維持管理を行う際に、コンクリート中の塩化物イオン含有量を把握することは重要である。規格化されている方法は、現場で採取した試料を室内に持ち込んで分析するもので、現位置で簡易に測定する方法は提案されているものの一般化するにはいたっていない。本報告では、ドリル粉、加熱蒸留水およびポータブル型の電量滴定式塩分計を用いて現場で実施できる可溶性塩分の迅速測定法を検討した結果を示した。また、検討した迅速法により実現場で得られたドリル粉の可溶性塩分を現位置で測定した結果、十分現場測定に適用可能であることが確認できた。

キーワード：塩化物イオン含有量、可溶性塩分、現場測定、電量滴定式塩分計、ドリル粉

1. はじめに

国内のコンクリート構造物の劣化要因は、塩害であることが多く、塩害対策の実施例は非常に多い。海岸付近に設置された構造物は、飛来塩分の影響を受け、骨材の調達が悪化した時代には、除塩が不足した海砂を使用した例もある。また、冬季の積雪寒冷地において交通を確保する必要がある区間に設置された構造物は、凍結防止剤（主に塩化ナトリウム）の影響を大きく受ける。

塩害の劣化診断を適切に行い、効果的な対策方法を提案するためには、コンクリート中の塩分調査が欠かせない。塩分調査は一般に、対象構造物よりコンクリートコアを採取し、分析室等に持ち帰ったうえで、コンクリートコアを粉砕するなどの前処理をして塩分分析を行うため、サンプル採取から結果の把握まで相当の時間を要する。サンプルの採取をハンマードリルで実施し、前処理の手順を簡略化して調査に必要な時間を短縮する提案¹⁾もあるが、塩分分析に要する時間は従前と同様である。

一方、最近の塩害対策では、補修工事にあわせて塩分調査を実施することも多く、この場合、塩分調査の時間

短縮は、工事工程を短縮するうえで重要である。

本報告では、塩分調査に要する時間を短縮するため、サンプルはドリル粉とし、ポータブル型の電量滴定式塩分計と加熱蒸留水を使用して可溶性塩分量を測定する現場で適用可能な方法を検討し、その方法の現場での適用性を検討した結果を示す。

2. 塩化物イオン含有量の測定方法の概要

2.1 塩化物イオン含有量の測定方法の種類と提案法

塩化物イオン含有量の測定方法の種類と測定概要を提案法とともに表 - 1 に示す。規格化された方法はほとんどが試料を持ち帰り分析室で実施する方法である。

提案法（室内）は、JIS 法等に準じドリル粉やコアを 0.15mm 以下に粉砕しピーカに 10g 計り取り、95 で保温した蒸留水を 50g 加え、マグネティックスターラで 10 分間混合後静置して、上澄み液をそのまま採取して溶液の塩素イオン濃度を測定する方法である。本方法によると JIS A 1154 による可溶性塩化物イオン含有量よりも高い値が得られることを確認している^{2),3)}。

表 - 1 塩化物イオン含有量の試験方法比較

分類	方法	試料	試料量	溶解・溶出	Cl ⁻ 測定法
全塩分量	JIS A 1154	コアまたはドリル粉を 0.15mm 以下に粉砕	1 ~ 10g	硝酸溶解	電位差滴定法 吸光光度法 硝酸銀滴定法 イオンクロマトグラフ法
	JCI-SC4		40g	硝酸溶解	
	JCI-SC5		0.1 ~ 4.0g	硝酸溶解	
可溶性塩分量	JIS A 1154	ドリル粉	10g	50 温水 50ml, 30 分	イオン電極塩分計 電量滴定塩分計
	JCI-SC4		40g	50 温水 200ml, 30 分	
	JHS310	約 10ml 質量計量	約 2 倍の蒸留水, ガラス棒攪拌		
	提案法室内	ドリル粉粉砕	10g	95 の蒸留水約 50ml, 10 分	
	提案法現場 (迅速法)	ドリル粉	約 10g	80 ~ 95 の蒸留水約 50ml PP 広口ピン手振り混合, 10 分	電量滴定塩分計

*1 (株)中研コンサルタント 関東支店 工博 (正会員)

*2 西日本高速道路株式会社 関西支社 大阪技術事務所 技術指導課 (正会員)

*3 (株)高速道路総合技術研究所 道路研究部 橋梁研究室 主任研究員 (正会員)

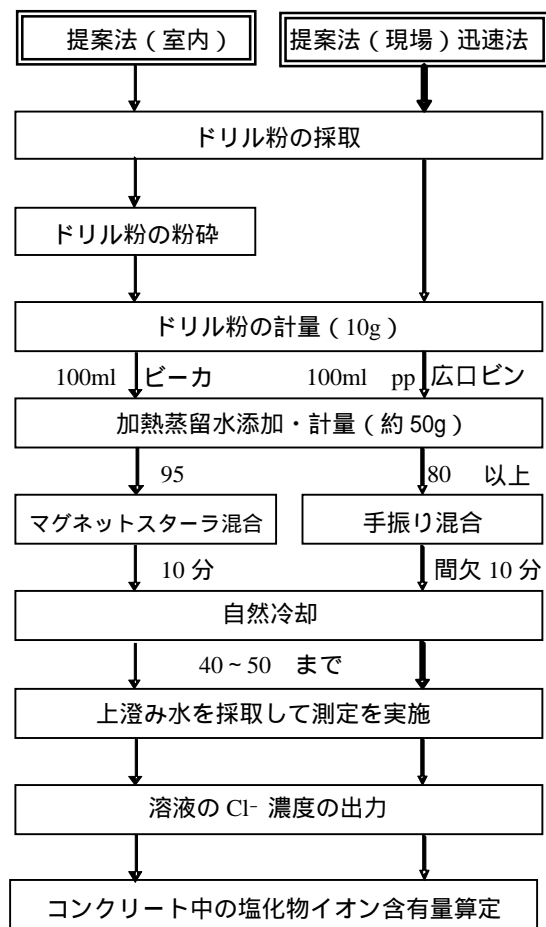


図 - 1 塩化物イオン濃度迅速分析フロー

提案法（現場）（以下、「迅速法」という）は現場で能率よく測定するために検討した方法で、図 - 1 に示すようにドリル粉をそのまま使い、塩素イオンの抽出はポリプロピレン製広口ピン（以下 pp ピンという）に 80 以上の蒸留水を試料量の約 5 倍量添加して手で振って混合して実施できると都合が良い。

迅速法の標準化にあたって検討の必要がある項目には以下のものがあり、それぞれ実験により確認することとした。

- 1) ドリル粉のまま測定する影響
- 2) 蒸留水温度の影響
- 3) 試験溶液温度の影響
- 4) pp ピンの利用

2.2 電量滴定式塩分計

迅速法で用いるポータブル電量滴定式塩分計（SALMATE）は、フレッシュコンクリート中の塩化物イオン含有量の測定用に開発された可搬式の測定器である。測定部の概要を図 - 2 に示す。

0.200ml の測定液をピペットで緩衝液に入れ、攪拌しながら緩衝液中に浸した電解用電極と銀電極間に電流を流すと電気分解により電解用電極から溶出した銀イオ

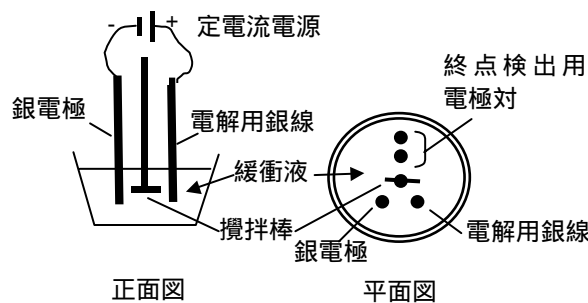


図 - 2 測定部の概要

ンと緩衝液中の塩素イオンが反応して塩化銀の沈殿を作る反応が生じる。塩素イオンがなくなり銀イオンが緩衝液中に増加することによる電気伝導度変化を終点検出用電極対で検出し通電を停止して測定が完了する。緩衝液中の銀イオン量はブランク測定操作により一定量に保たれ測定誤差とならないようになっている。通電量と銀イオンの発生量（塩素イオン量）の関係から塩素イオン濃度（質量比%）を表示する機構となっている。特徴は以下のようである。

- ・ 測定範囲：0.001 ~ 3.000%
- ・ 測定時間が短く（0.020% で 30 秒程度）、連続して測定ができる
- ・ 低温時でも測定時間は変わらない
- ・ 3 電源方式：AC100V、DC バッテリー、DC12V（シガライター）

3. 測定条件に関する検討

3.1 ドリル粉のまま測定する影響

採取したドリル粉を JIS A 1154 等の規格にしたがい 0.15mm 以下に粉砕する場合と粉砕せずにそのまま分析する場合の差の有無を検討した。

検討に用いた試料は、下水処理場の異なる施設構造物の異なる深さ（0-2cm、2-4cm、4-6cm）で採取された 10 試料である。参考のためにドリル粉 5 試料をふるいわけた結果、1.4mm 残分が 0.3 ~ 3.2% で 0.15mm 残分は 37.5 ~ 55.0% であった。分析の手順は以下のようである。

- 1) ドリル粉をビニール袋中で混合する
- 2) 約 15g を分取し、磁製乳鉢で粉砕し 0.15mm ふるいを通過させる
- 3) 粉砕試料、未粉砕試料それぞれを 100ml ビーカーに計り取る
- 4) 95 の蒸留水を 50g 添加し、時計皿で蓋をした状態でマグネティックスターラで 10 分間混合する
- 5) 時計皿についた水滴をビーカー内に戻し自然冷却させる
- 6) 上澄み液をピペットで採取し、電量滴定式塩分計で塩素イオン濃度を測定する

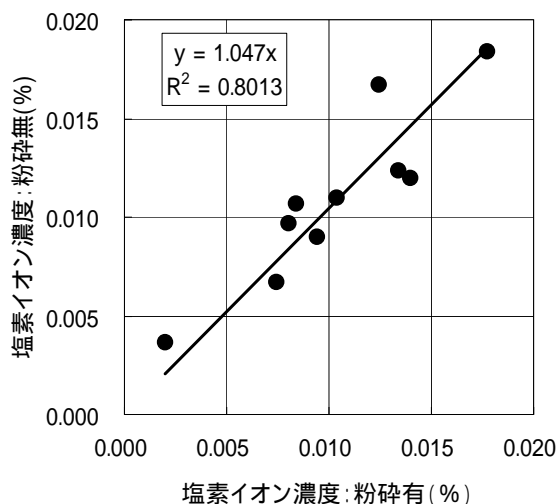


図 - 3 粉砕の有無の塩素イオン濃度への影響

粉砕した試料の分析結果と粉砕しない試料の分析結果の関係を図 - 3 に示す。

1 つのデータが 1:1 の関係から離れているものの、全体としては良い相関関係があると判断でき、粉砕をせずに測定しても問題ないと判断できる。

3.2 蒸留水温度の影響

粉体試料から塩化物イオンを溶出させるために 95 で保温した蒸留水を用いてきたが、95 の蒸留水をピーカ等に取り分けた後の温度は急激に変化するため温度管理が難しい。試料に加える蒸留水の温度の影響を把握するために、同一ドリル粉を用い蒸留水の温度を 95 , 75 , 50 として 3.1 で示した手順でそれぞれ 3 回測定した。測定結果を図 - 4 に示す。

また、図中には溶解する容器を容量 100ml の pp ビンとし、蒸留水温度を 95 , 45 として 1 試料ずつ測定した結果ならびに 10 分後の液温の測定結果も示した。

添加する蒸留水の初期温度が 75 では 95 と同等の塩素イオン濃度の測定値が得られ、初期温度が 50 ,

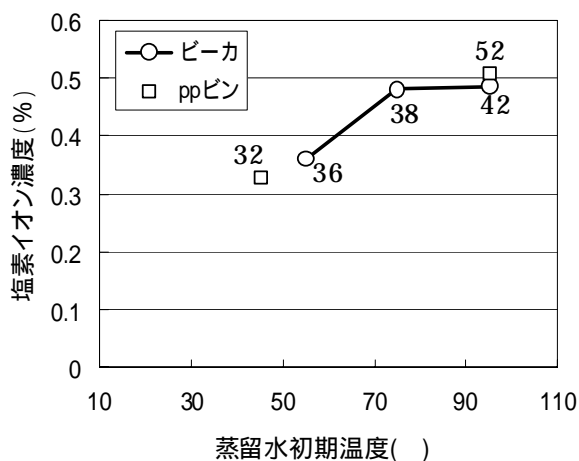


図 - 4 蒸留水温度の測定値への影響

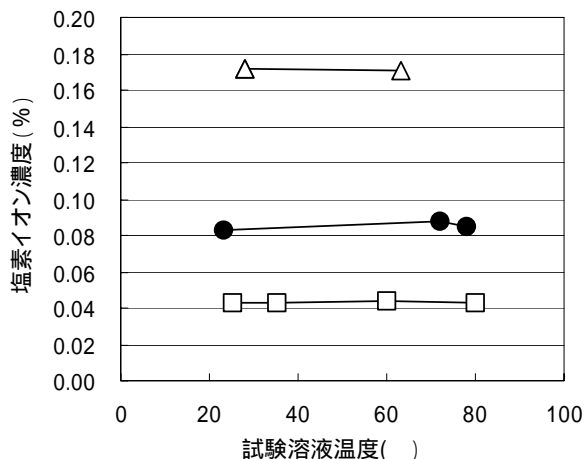


図 - 5 試験溶液温度と塩素イオン濃度の関係

45 では 95 に比べ低くなることが確認された。また、空調の入った 23 室内で、初期温度 75 , 95 の蒸留水は 10 分後に 38 ~ 52 となることがわかった。

3.3 試験溶液温度の影響

電量滴定式塩分計で塩素イオン濃度を測定する際の試験溶液温度の影響を調べた。

塩化ナトリウムを蒸留水に溶解させ濃度を 3 種類とし、異なる温度の試験溶液を用い、電量滴定式塩分計で塩素イオン濃度を測定した。測定結果を図 - 5 に示す。

試験溶液温度の影響はほとんどなく、図 - 4 に示したように 20 程度の室内では 10 分間混合後直ちに測定を実施できることが確認できた。

3.4 ポリプロピレン製広口ビン (pp ビン) の使用

pp ビンは耐熱温度が 115 で、95 の蒸留水を入れることができ密封が可能で、特に破損の危険性がない。室内での測定においては、特段問題となることはなかったため、現場での測定においても、pp ビンの利用が適していると考えられる。

4. 測定方法の標準化

これまでの検討結果から、ドリル粉を用いた硬化コンクリート中の可溶性塩化物イオン含有量の測定方法としての迅速法を次のように標準化した。

4.1 使用器具

- 1) 電量滴定式塩分計 1 台
- 2) 電子天秤 感量 0.01g 秤量 200g 以上 1 台
- 3) 電気ポット 容量 2 ~ 4 リットル 1 台
- 4) pp ビン 容量 100ml 30 ~ 50 個
- 5) 蒸留水 2 ~ 4 リットル
- 6) 薬さじ 1 本
- 7) 取手付き計量カップ 1 個
- 8) 軍手、紙タオルなど

4.2 測定手順

- 1) ドリル粉を採取する
- 2) ppビン(容量 100ml)にドリル粉を 10g(0.1g まで)計り取る
- 3) 電気ポット等で 80 以上に加熱した蒸留水を 50g 程度加え、質量(0.1g まで)を記録する
- 4) しっかり蓋を閉じ、手で振って混合する。1 分ごとに懸濁状態になるように 5 回程度振り 10 分間溶出させる
- 5) ppビンが手で触って熱くない程度(50 以下)まで放置冷却する
- 6) 上澄み液をピペットで採取し、準備しておいた電量滴定式塩分計で塩素イオン濃度を測定する
- 7) 式(1)により可溶性塩化物イオン含有量(C : kg/m^3)を算出する

$$C = \frac{W_w \times S}{W_s \times 100} \times 2,300 \quad (1)$$

ここに、 W_w : 加えた加熱蒸留水(g)
 W_s : 試料計り取り量(g)
 S : 上澄み液の塩素イオン (Cl^-) 濃度(%)
 (コンクリートの単位体積質量が $2,300\text{kg}/\text{m}^3$ の場合)

なお、上澄み液の塩素イオン濃度が 0.002% 以下の場合は、上澄み液を標準ピペット (0.200ml) で 2~5 回測定部に入れて塩素イオン量を多くして測定し、入れた回数で除して塩素イオン濃度とすると精度が向上する。採取容量が可変式のピペットを用意し、0.002ml の整数倍に設定して用いると 1 回の操作で測定できる。

5. 現場適用性の検討

5.1 現場測定概要

現場での適用性を確認するために、写真 - 1 に示すように海岸に近接して建設された道路橋の橋脚の可溶性塩化物イオン含有量を測定することとした。測定は、橋脚よりドリル粉を採取し、ただちに現場に近接する仮設事務所で行った。海岸に近接して建設されている橋脚であるため、飛来塩分による塩害劣化が発生している。

測定は、写真 - 2 に示すように現場事務所内の長机が 1~2 程度のスペースがあれば十分であった。

現場での測定は、6 箇所 (P-104, P-105 および P-106 橋脚の各海側, 山側) の 6 深度から採取した 36 試料を対象に実施した。ビニール袋中の試料を分取して測定に用い、残った試料は全塩化物イオン含有量測定に供した。

測定作業は 9 時ごろより開始し、午前中に 36 試料を採取し、平行して行った塩化物イオン濃度の測定は 14 時すぎに完了した。



写真 - 1 対象構造物の設置環境

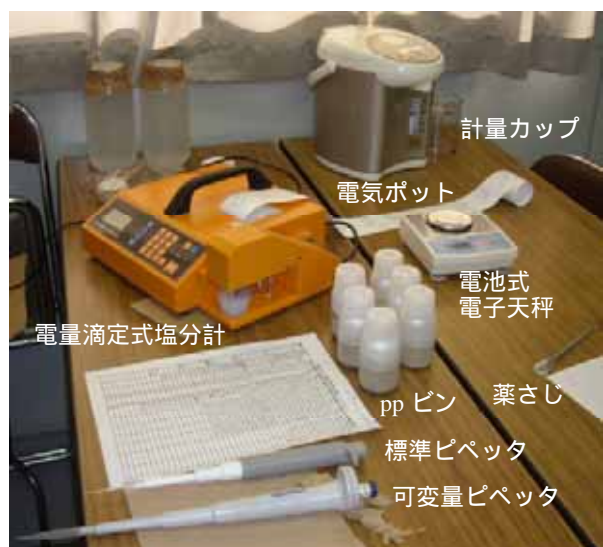


写真 - 2 測定器具配置状況

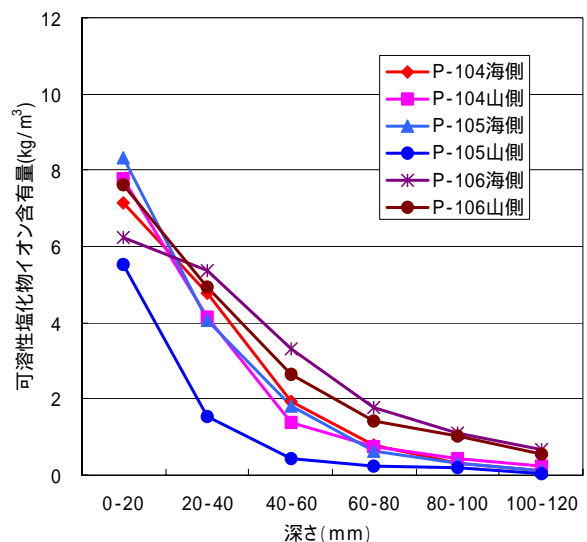


図 - 6 可溶性塩化物イオン含有量の分布

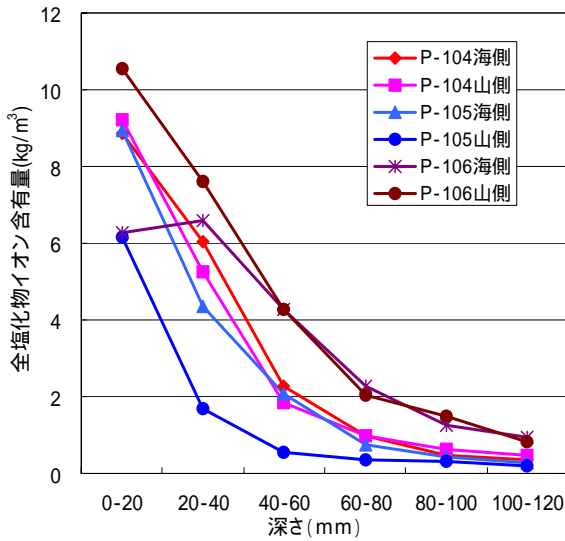


図 - 7 全塩化物イオン含有量の分布

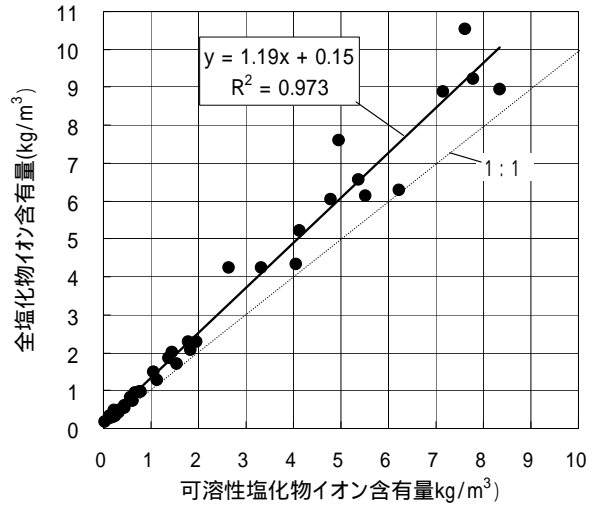


図 - 8 可溶性塩化物イオン含有量と全塩化物イオン含有量の関係

5.2 迅速法による測定結果

迅速法による測定結果を表面からの深さと可溶性塩化物イオン含有量の関係として図 - 6 に示す。

いずれの地点でも可溶性塩化物イオン含有量は表面が高く内部が低い結果となり、最大値は 8.33kg/m^3 、最小値は 0.03kg/m^3 であった。P-106 山側は分布傾向からすると表面がやや小さい値となった。

5.3 全塩化物イオン含有量との関係

JIS A 1154 により測定した同一試料の全塩化物イオン含有量と深さの関係を図 - 7 に示す。可溶性塩化物含有量が表面でやや低かった P-106 海側は表面の 0-20mm よりも 20-40mm の方が高い値となっている。また、可溶性塩化物イオン含有量の分析値とほぼ一致しており、セメントの水和物に固定された塩化物イオンがほとんどないことになり、中性化の進行などにより塩化物イオンの移動が生じていると考えられる。

現場で測定した可溶性塩化物イオン含有量と全塩化物イオン含有量との関係を図 - 8 に示す。36 点の分析結果の相関係数は 0.9726 と良好であった。また、全塩化物イオン含有量が 2kg/m^3 程度以下ではばらつきが小さくなる傾向にある。

ここで、可溶性塩化物イオン含有量 (x) より全塩化物イオン含有量 (y) を推定する式は式(2)のようである。

$$y = 1.19x + 0.15 \quad (2)$$

橋脚ごとの可溶性塩化物イオン含有量 (x) から全塩化物イオン含有量 (y) を推定する式は次のようになる。

$$\text{P-104 : } y = 1.20x + 0.13 \quad (3)$$

$$R^2 = 0.998$$

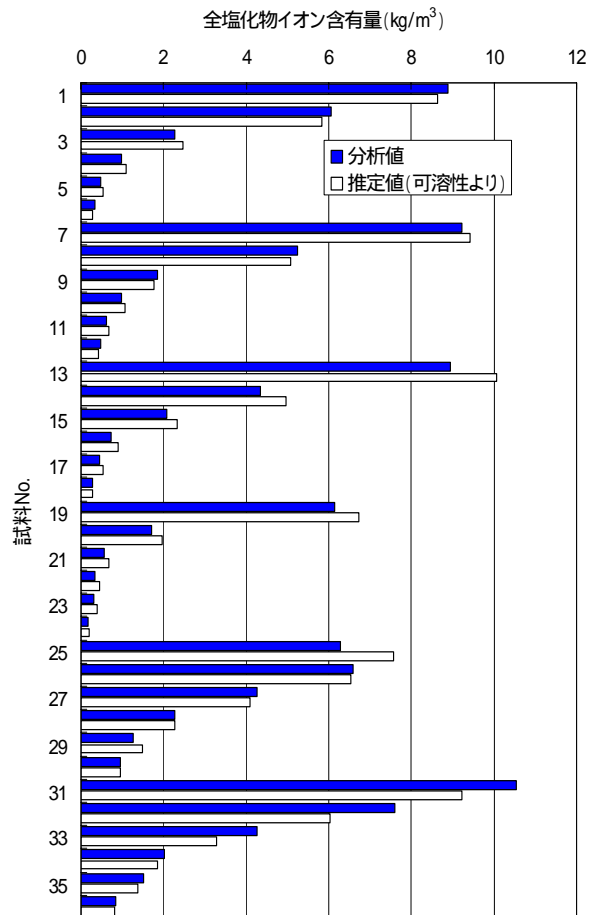


図 - 9 全塩化物イオン含有量の推定値と測定値

$$\text{P-105 : } y = 1.07x + 0.11 \quad (4)$$

$$R^2 = 0.999$$

$$\text{P-106 : } y = 1.26x + 0.17 \quad (5)$$

$$R^2 = 0.945$$

表面部で低い値が得られている P-106 を除くと非常に高い相関がある結果となった。

また、全データを用いた回帰式（式（2））により可溶性塩分から推定した全塩分の値（推定値）と分析結果を図 - 9 に示す。塩化物イオン含有量が多い場合に差が認められるが全体としては良く一致している。

可溶性塩化物イオン含有量が $1.0\text{kg}/\text{m}^3$ という結果が得られた場合、これらの推定式による全塩化物イオン含有量の推定結果は式（2）から式（5）の順に $1.32, 1.33, 1.18, 1.43\text{kg}/\text{m}^3$ となり、推定式により $0.25\text{kg}/\text{m}^3$ の差が認められた。

実際の現場への適用にあたっては、コンクリートの配合により判定に用いられる全塩化物イオン含有量と可溶性塩化物イオン含有量の関係式が異なると考えられるので代表的な試料を採取し、関係式を求め測定値の変動も考慮した可溶性塩化物イオン含有量の判定値を定める必要があると考える。

6. まとめ

硬化コンクリート中の塩化物イオン含有量を迅速に測定する方法として、ドリル粉を用い加熱蒸留水で塩素イオンを溶出させ、ポータブル型の電量滴定式塩分計（SALMATE）で測定する迅速法を検討し、標準化した。また、現場事務所内で、当日採取した試料の可溶性塩化物イオン含有量の迅速法による測定を試みた。

さらに、迅速法で測定した結果を別途実施された同一試料の全塩化物イオン含有量の測定結果と比較した結果、以下のような知見が得られた。

1) 迅速法による可溶性塩化物イオン含有量測定法は、蒸留水の加熱用 100V の電源がある現場事務所内で問題なく測定でき、40 試料程度であればその日のうちに測定できる。

2) 海岸線に建設された道路橋橋脚から採取した 6 箇所 \times 6 深度=36 試料の迅速法による測定の結果、全試料の可溶性塩化物イオン含有量 (x) と全塩化物イオン含有量 (y) の関係式および相関係数は以下のものであった。

関係式 : $y = 1.19x + 0.15$

相関係数 : 0.973

塩化物イオン含有量の多い部分では、差が大きくなる場合も見られるが、例えば発錆限界とされる $1.2\text{kg}/\text{m}^3$ 以下では $\pm 0.2\text{kg}/\text{m}^3$ 以内で推定できた。

3) 表面の塩分含有量が内部よりも低い結果が得られた試料では、相関がやや低下する傾向にあった。本試料では、可溶性塩化物イオン含有量と全塩化物イオン含有量が同一の結果も得られており、中性化の影響を受けて一般にいわれているように水和物に取り込まれた塩分が分離し、溶解しうる形の塩化物のみとなっているのではないかと考えられる。このようなケースでは中性化深さの測定結果と合わせて判断する必要があり、全塩化物イオン含有量の推定方法は今後検討する必要がある。

4) 今後は、コンクリートに使用されたセメントの種類や単位セメント量の情報も加味し、関係式が決まるようになる使いやすくなるため、さらにデータの収集・整理をする必要がある。

以上の結果から、若干の課題はあるものの全塩化物イオン含有量と可溶性塩化物イオン含有量の関係を把握した後、迅速法による可溶性塩化物イオン含有量測定結果を用いて補修範囲や深さを迅速に決定することができる可能性が伺えた。

謝 辞

現場での迅速法の試行に際し、中日本高速道路(株)東京支社小田原保全・サービスセンターならびに鹿島建設(株)の関係各位に協力をいただきました。ここに、感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 後藤年芳・松村也寸志・五寶光基：硬化コンクリートの塩化物イオン含有量の簡易測定法の検討，土木学会第 63 回年次学術講演会，pp.431-432，2008.9
- 2) 五寶光基・村上裕信：硬化コンクリートの塩化物イオン含有量の簡易測定法の適用，土木学会第 63 回年次学術講演会，pp.433-434，2008.9
- 3) 関根・増田・吉岡：硬化コンクリート中の全塩分と可溶性塩分の関係，pp.638-639，土木学会第 44 回年次学術講演会，1989