

足利工業大学工学部 正会員 松村 仁夫
足利工業大学工学部 正会員 黒井登起雄

1. まえがき

海砂のコンクリート用細骨材としての使用が十数年来多くなり、西日本では、50%近くの割合に達している。これに伴いコンクリート中の塩化物イオンの総量規制（コンクリート標準示方書）が昭和61年から実施され、海砂の塩化物イオン含有率の管理が行われている。塩化物イオン含有率の試験は、土木学会規準「海砂の塩化物イオン含有率試験方法」で滴定法と簡易測定器法が制定された。そこで、本研究では、簡易型の塩化物イオン測定器（以下「簡易測定器」と略称）を海砂の塩化物イオン含有率の管理試験に応用したときに生ずる諸問題、すなわち、許容塩化物含有率（海砂の絶乾質量に対して0.02~0.06%）近傍のかなり低濃度領域で利用されること、化学的な滴定法に比べて測定方法の簡便さが要求されること等から、市販の簡易測定器の測定精度、海砂中のの妨害イオン（Br⁻）影響、海砂の塩化物イオンの抽出時間、および測定時の海砂の付着水分量の影響を代表的な簡易測定器4種類で検討し、その結果を報告する。

2. 実験の概要

2.1 試料および使用機器 試料は、NaClを所定量混入して、塩化物イオンの濃度レベルを0.02%、0.06%および0.20%に調整した人工海水と川砂（粗粒率；2.83）、および水洗いによって、濃度レベルを0.07%および0.20%に調整した海砂（粗粒率；1.45）を用いた。塩化物イオンの濃度を調整した川砂は、約3ヶ月貯蔵しておいたのちに実験に供した。海砂の塩化物イオン含有率の測定は、簡易測定器は、測定原理の異なる簡易測定器①（原理；イオン電極法）、簡易測定器②（原理；電極電流測定法）、簡易測定器③（原理；電量滴定法）、および簡易測定器④（モール法）を用いて行い、比較のために化学的な電位差滴定法も用いた（一部実験では、化学的な滴定法の1つであるファヤンス法も用いた）。

2.2 実験方法 実験は基本的に、次の手順で実施した。

- (1) 測定精度に関する実験； 蒸留水にNaClを溶解して、塩化物イオン含有率を0.05、0.10および0.20%に調整した試験液により行った。なお、初期調整機能を有する機器は、校正液で調整してから測定を行った。
- (2) 海砂の塩化物イオン含有率測定； ①試料約500gを広口ビンに入れ、絶乾状態にして、正確に質量を測定し、蒸留水200mlを加えて攪拌する。② 10m、30m、60m、3h、6h、10h、24h、および48h 試験液を静置したのち、再度攪拌してから上澄溶液を採取し、溶液の塩化物イオン濃度を各種の測定法によって測定する。

一部の実験では、試料に水分が5%および8%含有する状態のものも行った。妨害イオンの影響を調べるに当たっては人工海水を用いた。

3. 実験結果及び考察

3.1 簡易測定器の測定精度 表1は、各種原理の簡易測定器①~④および滴定法（電位差滴定）の測定精度を濃度レベル毎に調べた結果である。なお、測定時の温度は、19.5~21.5℃の範囲で、平均20.6℃であった。滴定法は、測定値と計算値との比率が1.00~1.06の範囲で、測定精度は高い。しかし、簡易測定器法は、測定器の特性、測定電極の管理状況などが影響し、誤差がかなり大きくなる。簡易測定器法の測定精度は、測定方式により異なり、電極式の測定器①~③は高濃度領域ほど電極状態の影響を強く受け、塩化物イオン含有率の値が小さくなり、また試験紙式の測定器④は毛管浸透を応用しているため、常に測定値が大きくなる傾向にある。

表1 簡易測定器の測定精度

塩化物イオン濃度の水準 測定器の種類	測定値%			
	0.05%	0.10%	0.20%	
滴定法 (電位差滴定)	平均	0.053 (1.06)	0.102 (1.02)	0.202 (1.01)
	最大	0.053 (1.06)	0.103 (1.03)	0.204 (1.02)
	最小	0.053 (1.06)	0.101 (1.01)	0.199 (1.00)
簡易測定器法① (イオン電極法)	平均	0.046 (0.92)	0.089 (0.89)	0.161 (0.81)
	最大	0.047 (0.94)	0.092 (0.92)	0.168 (0.84)
	最小	0.045 (0.90)	0.085 (0.85)	0.155 (0.78)
簡易測定器法② (電極電流測定法)	平均	0.050 (1.00)	0.092 (0.92)	0.153 (0.77)
	最大	0.053 (1.06)	0.094 (0.94)	0.167 (0.84)
	最小	0.043 (0.86)	0.088 (0.88)	0.145 (0.73)
簡易測定器法③ (電量滴定法)	平均	0.048 (0.96)	0.098 (0.98)	0.190 (0.95)
	最大	0.053 (1.06)	0.100 (1.00)	0.201 (1.01)
	最小	0.045 (0.90)	0.097 (0.97)	0.172 (0.86)
簡易測定器法④ (モール法)	平均	0.058 (1.16)	0.122 (1.22)	0.218 (1.09)
	最大	0.059 (1.18)	0.126 (1.26)	0.247 (1.24)
	最小	0.055 (1.10)	0.118 (1.18)	0.196 (0.96)

各測定値は、5回繰り返し実験した結果である。
() の数値は、測定値と各種塩化物イオン濃度レベルの計算値との比率である。

3.2 妨害イオンの影響 海砂中のBr⁻等の測定値に及ぼす影響は、測定器①および②の場合、高濃度領域で認められるが、測定精度の影響も大きく明確でない。また、測定器③および④の場合、影響は少ない。

3.3 海砂の塩化物イオンの抽出時間と溶出率

図1、および図2は、塩化物イオン含有率の異なる海砂、およびNaClで含有率を調整した川砂で、抽出時間を24時間および48時間までとしたときの塩化物イオンの溶出率と抽出時間との関係の一例を示した。図より、粒径の細かい海砂(FM=1.45)では1~3時間必要である。粒径の粗い、塩化物イオン含有率0.20%程度の高濃度領域の川砂(FM=3.00)は、抽出時間10~60分で、塩化物イオンの溶出率が80~90%であり、完全に溶出するまでに3時間程度の抽出時間が必要である。また、塩化物イオン含有率0.02~0.07%の低濃度領域の場合には、塩化物イオンの溶出にかなりの時間を要し、川砂で、含有率が0.02%程度の場合には、24時間程度の抽出時間が必要である。海砂のように比較的粒径が細かい場合でも、塩化物含有率レベル0.07%程度のとき、溶出に約6時間を要する。このように、海砂の塩化物イオンを常温で、静置状態で溶出させるには、24時間程度の抽出時間が必要である考えられる。

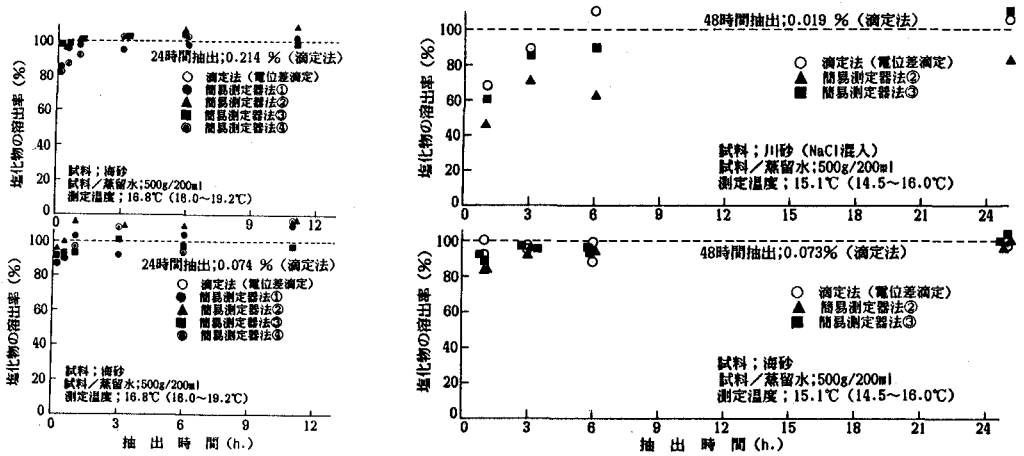


図1 海砂の塩化物イオン溶出率と抽出時間の関係 図2 海砂の塩化物イオン溶出率と抽出時間の関係

3.3 海砂の付着・含水量

通常、海砂の塩化物イオン含有率の測定は、試料を絶乾状態にして行う。この作業は時間を要するので、湿潤状態でを行い、測定精度上特に問題なければ、試験は非常に簡便になる。海砂に付着した含水分の塩化物イオン含有率に及ぼす影響を試算、および実験した結果を表2および表3に示した。表より、砂の含水量が約1% (砂の吸水率に近い)であれば、塩化物イオンを約3%少なく測定するだけですむが、含水量3%以上では、塩化物イオンを9%以上少なく測定することになるので、海砂の塩化物イオン含有率の管理の点で、付着含水量は危険側に作用する。従って、海砂の塩化物イオン含有率測定における試料は絶乾、あるいは気乾状態にする必要がある。

表2 海砂の付着含水量の影響に関する試算

水分量	質量(g)		塩化物イオン濃度のレベル			比率
	絶乾	湿潤	0.02%	0.06%	0.20%	
絶乾状態	500	---	0.020%	0.060%	0.200%	1.00
α = 1%	"	505	0.0193%	0.0578%	0.193%	0.97
α = 3%	"	515	0.0181%	0.0542%	0.181%	0.91
α = 5%	"	525	0.0169%	0.0507%	0.169%	0.85
α = 9%	"	540	0.0154%	0.0463%	0.154%	0.77

表中の数値は海砂の水分量を無視して計算したときの塩化物イオン含有率の計算値である。比率は砂の水分量を考慮して求めた値に対する数値である。

表3 海砂の付着含水量の影響(実験)

塩化物イオン濃度レベル	0.02%	0.06%	0.20%	
測定法	試料の状態 測定値(一部の値は水分量を補正して求めた値)			
測定法*	絶乾状態	0.021%	0.049%	0.187%
	α = 5.00%	0.0153% 0.0130% (0.85)	0.0552% 0.0467% (0.85)	0.218% 0.185% (0.85)
	α = 8.00%	0.0177% 0.0133% (0.77)	0.0638% 0.0492% (0.77)	0.229% 0.176% (0.77)
簡易測定器法①	絶乾状態	0.022%	0.050%	0.222%
	α = 5.00%	0.0306% 0.0259% (0.85)	0.0693% 0.0587% (0.85)	0.254% 0.215% (0.85)
	α = 8.00%	0.0232% 0.0179% (0.77)	0.0821% 0.0633% (0.77)	0.279% 0.215% (0.77)
簡易測定器法②	絶乾状態	0.019%	0.056%	0.218%
	α = 5.00%	0.0180% 0.0152% (0.84)	0.0635% 0.0537% (0.85)	0.194% 0.164% (0.85)
	α = 8.00%	0.0227% 0.0173% (0.77)	0.0773% 0.0593% (0.77)	0.245% 0.189% (0.77)
簡易測定器法③	絶乾状態	0.020%	0.057%	0.203%
	α = 5.00%	0.0178% 0.0151% (0.84)	0.0603% 0.0510% (0.85)	0.250% 0.211% (0.85)
	α = 8.00%	0.0176% 0.0136% (0.77)	0.0667% 0.0515% (0.77)	0.254% 0.196% (0.77)
簡易測定器法④	絶乾状態	0.020%	0.048%	0.248%
	α = 5.00%	0.0173% 0.0148% (0.85)	0.0625% 0.0529% (0.85)	0.192% 0.164% (0.85)
	α = 8.00%	0.0212% 0.0164% (0.77)	0.0844% 0.0497% (0.77)	0.211% 0.153% (0.77)

()内の数値は水分量を補正した式で求めた海砂の塩化物イオン含有率に対する比率を示したものである。
*測定法は電位差測定法を用いた。