

クロム酸銀法によるフレッシュコンクリート中の塩化物の定量

山田明文[®], 荒川 豊*, 加藤皓一**, 吉国忠重, 程内和範*

(1989 年 11 月 2 日受理)

クロム酸銀と塩化物イオンとの置換反応を利用する方法(クロム酸銀法)によって, フレッシュコンクリート中の塩化物の分析法を検討した. 緩衝溶液として 0.1 M ($1\text{ M}=1\text{ mol dm}^{-3}$) ホウ酸ナトリウム-0.1 M 硝酸溶液を用い, 置換反応を行うと良好な結果が得られることが分かった. 100 ml メスフラスコにフレッシュコンクリート汙液及び 0.1 M 硝酸を各 1 ml 採り, これに緩衝溶液 5 ml を加える. 蒸留水を標線まで満たした後, 100~200 メッシュのクロム酸銀 200 mg を加え, 2 分間激しく振り混ぜる. 過剰のクロム酸銀及び生成した塩化銀を No. 5C の汙紙で汙別し汙液に 4 M アンモニア水 1 ml を加える. 置換反応で生じたクロム酸イオンを厚さ 1 cm のセルを用いて波長 405 nm で吸光光度定量し, 塩化物の濃度を求めた. 検量線は塩化物イオン $1\sim 90\text{ mg dm}^{-3}$ の範囲で直線となり, この方法によって, フレッシュコンクリート中の 3~170 mM の塩化物イオンが相対標準偏差 2~7% で定量できることが分かった.

1 緒 言

コンクリート中にある程度以上の塩化物が存在すると, コンクリート中の鉄筋のさびの発生を促進し, 構造物の損傷をもたらす¹⁾²⁾. 又, 塩化物が NaCl の場合, その Na^+ はアルカリ骨材反応を助長する要因ともなる³⁾.

これまで, コンクリート中に含まれる塩化物量は, その主な塩化物源である海砂の使用を考慮して, 骨材の塩分含有量とすることとして規定されてきた⁴⁾⁵⁾. しかし, 構造物の耐久性向上の要求とともに, 1986 年にまだ固まらないコンクリート(フレッシュコンクリート)中に含まれる塩化物総量の規制がなされることになった⁶⁾.

1986 年に規定された JIS A 5308 (レデーミクストコンクリート)の付属書においてはフレッシュコンクリートに含まれる塩化物量を求めるための試験方法として, 電位差滴定法並びに吸光光度法 {チオシアン酸水銀(II)法}及び容量法(硝酸銀滴定法)が推奨されている. しかしこの吸光光度法を実際にフレッシュコンクリート中の塩化物の分析に適用してみると, 管理分析法としては問題点の多いことが感じられる⁷⁾.

著者らは, 既報⁸⁾において, Cl^- と Ag_2CrO_4 との置換反応を利用して, セメントペースト中の塩化物を分析する方法を確立した. この方法は, Ag_2CrO_4 と置換反応させる際の pH を一定に保つことによって良好な精度が得られることが分かっている. 発色安定性も良いことから, この方法のフレッシュコンクリート中の塩化物定量への適用性を検討することにした.

2 実 験

2.1 試薬及びコンクリート調製

Ag_2CrO_4 : 特級 Ag_2CrO_4 (添川理化製) をめのう乳鉢中で 100~200 メッシュに粉碎したものを用いた.

0.1 M ($\text{M}=\text{mol dm}^{-3}$) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -0.1 M HNO_3 緩衝溶液: 特級試薬を 1:1 の割合で混合して調製した. 25°C における pH は 8.5 であった.

塩分源は特級 NaCl を用い, 練り水(イオン交換水)に溶解させて調合した. NaCl 水溶液の濃度の振り分けについては, 1986 年の JIS A 5308 における総量規制値(Cl^- として 0.30 kg/m^3)を目安にした. これは, 単位水量を 132 kg とした場合 Cl^- 濃度が 65 mM となることから, その前後に振り分け 17~170 mM とした.

セメントはアサノ普通ポルトランドセメント {日本セメント(株)} を使用し, 細骨材及び粗骨材には信濃川産の川砂及び川砂利を使用した. 使用した細骨材及び粗骨材中の塩分は, モール法でチェックした. 川砂, 川砂利を用いていることもあり, Cl^- 濃度は 0.001 wt% 以下

* 長岡技術科学大学工学部: 940-21 新潟県長岡市上富岡町 1603-1

** 新潟大学工学部: 950-21 新潟県新潟市五十嵐二の町 850

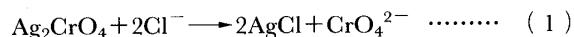
であった。混和剤には AE 減水材のポゾリス No. 70 {ポゾリス物産(株)} を用いた。基礎条件の検討にはセメントペーストを用いた。フレッシュコンクリート及びセメントペーストの配合を Table 1 に示す。

セメント及び AE 減水剤中の塩化物含有量は自動滴定装置(セントラル科学製 TIC-31 型)を用い AgNO_3 溶液で滴定した。その値は Cl^- に換算して、0.006 wt% 及び 0.002 wt% であった。可視吸収スペクトル及び吸光度の測定には、日本分光工業製 Ubest-30 分光光度計を用いた。

2・2 実験方法

フレッシュコンクリート及びセメントペーストは、JIS A 1138⁹⁾に従って 3 min 練り混ぜた後、30 min 放置しブフナー漏斗及び普通濾紙を用いて濾過し、それぞれ濾液を収集した。これらの試料をそれぞれ、コンクリート濾液及びセメント濾液と呼ぶことにする。

各試料溶液を HNO_3 で中和した後、緩衝溶液と共に 100 ml メスフラスコに入れ、蒸留水で所定容量に希釈する。測定試料の調製を Table 2 に示す。続いて 100~200 メッシュの Ag_2CrO_4 粉末 200 mg を加え、栓をして 2 min 激しく振り混ぜ、式(1)の置換反応を完結させる。



未反応の Ag_2CrO_4 及び反応生成物の AgCl を濾紙

(No. 5C, ADVANTEC 製)で濾別する。しかし、濾液は濾紙を通過した AgCl の微粒子でかすかに白濁している。そこで 4 M アンモニア水 1 ml を加え、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ としてこの白濁を消去する。この溶液の吸光度を厚さ 1 cm のセルを用い、から試験溶液を対照として波長 405 nm で測定する。あらかじめ標準 NaCl 溶液を用いて検量線を作成しておき、この検量線から Cl^- 濃度に換算して定量した。

3 結果及び考察

3・1 緩衝溶液の選択

Ag_2CrO_4 と Cl^- との置換反応を利用するこの方法の検出下限は、塩化物を含まない状態での Ag_2CrO_4 の解離に基づくから試験値によって左右される。従って、できるだけから試験値が小さくなるような緩衝溶液が望ましい。既報⁸⁾においては、天然水中の Cl^- の分析¹⁰⁾に

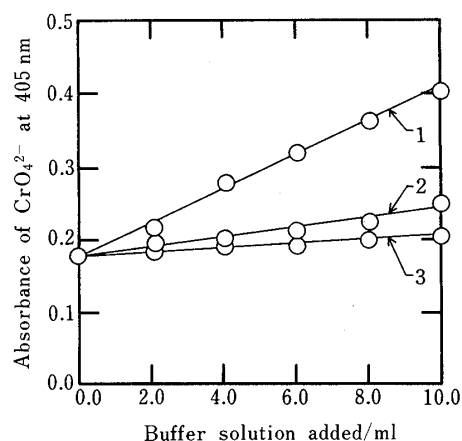


Fig. 1 Effect of buffer solution volume on the dissociation of silver chromate

1: 1 M CH_3COOH -1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ buffer; 2: 0.1 M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (sodium citrate)-0.1 M NaOH buffer; 3: 0.1 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (sodium borate)-0.1 M HNO_3 buffer. The solution (100 ml) contains 200 mg Ag_2CrO_4 and the buffer solution (0~10 ml).

Table 1 Proportional content of the test concrete (weight percent for cement)

	Cement paste	Fresh concrete
Cement	100	100
Water	55	60
Fine aggregate	—	300
Coarse aggregate	—	300
Admixture	—	0.4

Table 2 Preparation of analytical samples

Sample	Chloride added/mM	Sample taken/ml	0.1 M HNO_3 added/ml	Buffer added/ml	Dilution factor	Final concentration of Cl^- /mg dm ⁻³
1	17	1.0	1.0	5.0	100	6.03
2	34	1.0	1.0	5.0	100	12.1
3	85	1.0	1.0	5.0	100	30.2
4	170	1.0	1.0	5.0	100	60.3

用いられた $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 緩衝溶液を用いたが、緩衝溶液の添加量と共にかなり解離が促進される傾向があった。置換反応を妨害せずから試験値が小さくなる緩衝溶液を探した結果、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ 緩衝溶液が優れていることが分かったので、本研究ではこの緩衝溶液を用いることとした。

100 ml メスフラスコに 0~10 ml の緩衝溶液を加え蒸留水で標線まで満たす。これに Ag_2CrO_4 200 mg を添加し 2 分間激しく振り混ぜた後、未反応の Ag_2CrO_4 を汙別し、汙液に 4 M アンモニア水 1 ml を加え 405 nm で吸光度を測定した。各種緩衝溶液の添加量と Ag_2CrO_4 の解離の傾向を Fig. 1 に示す。

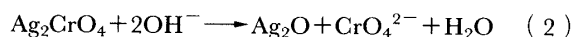
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (クエン酸ナトリウム)- NaOH 緩衝溶液も良好な結果を与えたが¹¹⁾、から試験値は $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ 緩衝溶液のほうが小さかった。又、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ 緩衝溶液を用いた場合には、置換反応させた溶液が 2~3 min で澄むという特徴があった。

3・2 アルカリ性領域における Ag_2CrO_4 解離

Ag_2CrO_4 の解離が pH に大きく影響されることは、先に述べたとおりである⁸⁾。

200 ml ビーカーに 0.1 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 5 ml をとり、水でうすめて 100 ml とし、pH 7.2~9.2 までは 0.1 M HNO_3 を、pH 9.5~10.5 までは 0.1 M NaOH を適量加えて、各種 pH の緩衝溶液を調製した。この緩衝溶液を 100 ml のメスフラスコにとり標線まで満たした。これに、 Ag_2CrO_4 200 mg を添加し、激しく 2 min 振り混ぜた後、未反応の Ag_2CrO_4 を汉別し、汉液に 4 M アンモニア水 1 ml を添加し、405 nm で吸光度を測定した。このようにして弱アルカリ性領域での Ag_2CrO_4 の解離に与える pH の影響を調べたものが Fig. 2 である。

pH 9.5 以上で CrO_4^{2-} の吸光度が急増しているが、これは



の反応により Ag_2CrO_4 の解離が進むためであると思われる。pH 7.2~9.5 の領域で Ag_2CrO_4 の解離が小さくなり一定の値を示しているので、この pH 範囲で置換反応を行わせることとした。

セメント汉液は、セメントの水和によって生じた $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のために、強アルカリ性 (pH 12~13) を呈する。100 ml メスフラスコにセメント汉液 5 ml と中和剤として同量の 0.1 M HNO_3 5 ml を加え、蒸留水で 100 ml とした試料溶液に、pH 8.5 の $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

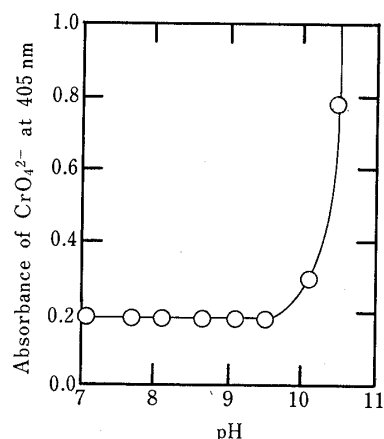


Fig. 2 Effect of pH on dissociation of silver chromate

The solution (100 ml) contains 200 mg Ag_2CrO_4 and borate buffer solution of desired pH value.

$10\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ 緩衝溶液を添加し pH 変化を観察したところ、添加量が 2 ml 程度までは急激に pH が変化した。4~10 ml では pH の差は 0.15 程度であったので、緩衝溶液の適当量として 5 ml を用いることとした。

3・3 検量線

検量線は以下のようにして作成した。100 ml メスフラスコに 5 ml 標準 NaCl 溶液を、 Cl^- 濃度で 1~90 mg dm^{-3} になるように適当に分取し、これに 5 ml ホウ酸塩緩衝溶液を加え蒸留水で標線まで満たす。次に、 Ag_2CrO_4 200 mg を添加し、2 min 激しく振り混ぜた後未反応の Ag_2CrO_4 及び生成物の AgCl を No. 5C の汉紙で汉別した。

このとき、汉液は汉別できない AgCl 及び微量の Ag_2CrO_4 によりコロイド状に白濁しているの、4 M アンモニア水 1 ml を加え白濁を消去する。

Fig. 3 に示されるように Cl^- 濃度 1~90 mg dm^{-3} の範囲で直線となり再現性の良い検量線が得られた。

3・4 セメントペースト中の塩化物の分析

コンクリートの調合から粗骨材及び細骨材を取り除いたものは一般にセメントペーストと呼ばれ、フレッシュコンクリートの基礎研究に用いられている。標準 NaCl 水溶液を用いて調製した、水/セメント比 55% のセメントペーストについて、その中の塩化物の分析を行った。セメントペーストを汉紙を用いて吸引汉過し、その汉液について Cl^- の濃度を測定した。 Cl^- 濃度として

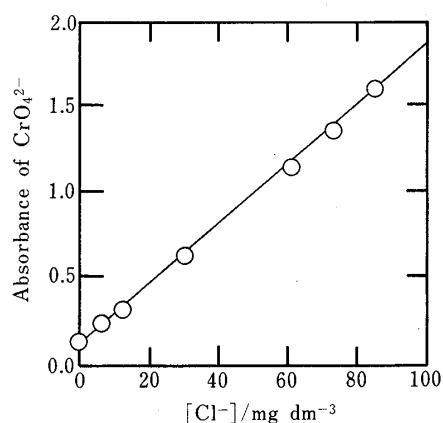


Fig. 3 Working curve measured as the absorbance of chromate ions at 405 nm

は、17, 34, 85 及び 170 mM の 4 点を選んだ。この値は、先に述べたように 1986 年の JIS の総量規制値⁶⁾に対して、単位水量として 132 kg の場合を考えると、 Cl^- 濃度 0.1, 0.2, 0.5 及び 1 wt% に相当する。規制の対象となる濃度範囲は 0.1~0.5 wt% の範囲である。

Cl^- の初濃度 17~170 mM (602.6~6026 mg dm^{-3}) のセメントペースト液は、2.2 の操作により 100 倍に希釈され分析されることになる。測定溶液は厚さ 1 cm のガラスセルに取り、測定波長 405 nm でから試験溶液を対象として吸光度を測定した。から試験溶液には NaCl を含まないセメントペースト液を用いた。得られた吸光度をもとに、あらかじめ標準 NaCl 水溶液で作成しておいた検量線 (Fig. 3) より定量した。検量線から得られ

た濃度を添加量 (既知量) で割って 100 倍したものを回収率として表示した。6 回測定した結果の平均値並びに標準偏差を Table 3 に示す。

表中には、 CH_3COOH 塩緩衝溶液を用いた場合⁸⁾の回収率も示した。本実験の回収率は 100% 前後を示しており、 CH_3COOH 塩緩衝溶液を用いる場合よりはるかに良い結果を示している。

3.5 フレッシュコンクリート中の塩化物の分析

セメントペースト中の塩化物の分析について良い結果が得られたので、フレッシュコンクリートの場合について実験した。セメントペーストの場合と同様に、 Cl^- 濃度は 17, 34, 85 及び 170 mM の 4 点とした。練り上げたフレッシュコンクリートを 30 min 放置した後、濾紙を用いて吸引濾過し、その濾液について Cl^- を測定した。

あらかじめ用意しておいた検量線 (Fig. 3) より定量し、試料溶液の Cl^- 濃度を求めた。セメントペーストの場合と同様に検量線から得られた濃度を添加量 (既知量) で割って 100 倍したものを回収率として表示した。6 回測定した結果の平均値並びに標準偏差を Table 4 に示す。

基準値 100% に対する相対誤差はおおよそ 2~7% であり、多少ばらつきは大きいもののセメントペーストの場合と同様に良好な結果が得られた。

建設省が、昭和 59 年度に行った建設技術評価制度の公募課題の一つに“コンクリート中の塩化物含有率測定

Table 3 Determination of chloride in cement paste solution

Sample No.	Chloride added/mM	Cl^- calcd./ mg dm^{-3}	Cl^- found ^{a)} / mg dm^{-3}	Recovery of Cl^- , %	
				In borate buffer	In acetate buffer ^{b)}
1	17	6.03	6.03 ± 0.23	100 ± 3.8	104 ± 2.7
2	34	12.1	12.1 ± 0.18	100 ± 1.5	102 ± 2.2
3	85	30.2	30.0 ± 0.97	99.4 ± 3.2	105 ± 2.5
4	170	60.3	61.5 ± 3.5	102 ± 5.8	104 ± 4.8

a) measured as the absorbance of chromate ions at 405 nm; b) reference 8)

Table 4 Determination of chloride in fresh concrete solution

Sample No.	Chloride added/mM	Cl^- calcd./ mg dm^{-3}	Cl^- found ^{a)} / mg dm^{-3}	Recovery of Cl^- , %
1	17	6.03	6.27 ± 0.25	104 ± 4.1
2	34	12.1	12.2 ± 0.24	101 ± 2.0
3	85	30.2	30.2 ± 1.4	100 ± 4.6
4	170	60.3	60.3 ± 4.5	100 ± 7.4

a) measured as the absorbance of chromate ions at 405 nm

器の開発”が取り挙げられている¹²⁾。その評価基準の中に“測定値の誤差は、水溶液の Cl^- 濃度 0.1~0.5% (Cl^-/water) において、基準値に対して $\pm 10\%$ 以内であること”という項目がある¹³⁾。本法はこの評価基準の分析精度を十分に満足しており、吸光光度法を用いたフレッシュコンクリート中の塩化物の管理分析法として有効な方法と考えられる。

Cl^- を分析する方法は各種あるが、それらの中から標準的な方法として、JIS A 5308⁶⁾では次の三つの方法が選ばれている。すなわち、i) JIS K 0101 (工業用水試験方法) に準拠したチオシアン酸水銀(II) 吸光光度法¹⁴⁾、ii) 同じく JIS K 0101 に準拠した AgNO_3 滴定法 (ファヤンス法)¹⁵⁾、及び iii) JIS K 0113 (電位差、電流、電量滴定法通則¹⁶⁾ に準拠した電位差滴定法である。しかし、i) のチオシアン酸水銀(II) 吸光光度法では、発色速度は温度により異なるので、発色時の温度差を $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内にすることが必要である。更に、吸光係数が小さいため、吸収セルとしてセル厚さ 20 mm 以上のセルが必要である。このような点から簡便さに欠ける。又、ii) の AgNO_3 滴定法 (ファヤンス法) では、コンクリート溶液に適用した場合、発色が不鮮明で終点の判明が不明りょうであり、管理分析法として問題点が残っている⁷⁾。

これらの方法に比べ本実験法は、発色安定性も良く、又分析操作も簡単なことから、吸光光度法を用いたフレッシュコンクリート中の塩化物の管理分析法として十分な適用性を有するものと考えられる。

文 献

- 1) 小林一輔: コンクリート工学, **23** (2), 4 (1985).
- 2) 川村正敏: 日経アーキテクチャー, **264**, 56 (1986).
- 3) 岡田 清: 材料, **35**, 1095 (1986).
- 4) 友沢史紀: コンクリート工学, **25**, 111 (1987).
- 5) 小林茂敏, 丹野 弘, 高橋弘人: コンクリート工学, **25**, 115 (1987).
- 6) JIS A 5308, レデーミクストコンクリート (1986).
- 7) 奥田弥生, 長岡技術科学大学修士学位論文 (1986).
- 8) 山田明文, 荒川 豊, 奥田弥生, 程内和範, 加藤皓一, 横山 友: 分析化学, **37**, 654 (1988).
- 9) JIS A 1138, 試験室におけるコンクリートの作り

方 (1975).

- 10) 加藤 武: 新良宏一郎, 日化, **77**, 245 (1956).
- 11) 荒川 豊: 長岡技術科学大学修士学位論文 (1988).
- 12) 山田明文, 橋田長一: 電気化学, **52**, 728 (1984).
- 13) 国土開発技術開発センター: コンクリート中の塩分含有量測定器の技術評価書, 昭和 61 年, 昭和 62 年.
- 14) JIS K 0101, 工業用水試験方法, 32.1 吸光光度法 (1979).
- 15) JIS K 0101, 工業用水試験方法, 32.3 硝酸銀滴定法 (1979).
- 16) JIS K 0113, 電位差・電流・電量滴定方法通則 (1979).

☆

Determination of chloride in fresh concretes by the silver chromate method. Akifumi YAMADA, Yutaka ARAKAWA*, Koichi KATO**, Tadastugu YOSHIKUNI and Kazunori HODOUCHI* (*Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomioka-machi, Nagaoka-shi, Niigata 940-21; **Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Niigata University, 850, Ikarashi Ninocho Niigata-shi, Niigata 950-21)

Chloride in fresh concrete has been determined by using the displacement reaction with silver chromate. Excellent results were obtained with borate buffer of pH 7~9. The following procedure was used. A 1 ml aliquot of the fresh concrete solution and 1 ml of 0.1 M nitric acid were placed in a 100 ml volumetric flask. Five milliliters of 0.1 M sodium borate-0.1 M nitric acid buffer solution were added and diluted to the mark with distilled water. Next, 200 mg of silver chromate (100~200 mesh in size) were added to the solution and the flask was shaken for 2 min. The mixture was filtered through a No. 5C filter paper to remove any excess silver chromate and the silver chloride produced, and 1 ml of 4 M ammonia solution was added. The absorbance of filtrate was measured at 405 nm in a 1 cm cell using a chloride free blank. A linear relation was observed in the chloride concentration range of 1~90 mg dm^{-3} . Thus, 3~170 mM chloride in fresh concrete was determined with a relative standard deviation of 2~7% on repeated runs.

(Received November 2, 1989)

Keyword phrases

fresh concrete; chloride; silver chromate; displacement reaction.