

# イオン電極法によるフレッシュコンクリート中の 塩化物イオン含有量測定方法 (1)

Test Method to Determine Chloride Content in Fresh Concrete using Ion Electrode (1)

魚 本 健 人\*・辻 恒 平\*・米 澤 敏 男\*・国 府 勝 郎\*  
Taketo UOMOTO, Kohei TSUJI, Toshio YONEZAWA and Katsuro KOKUBU

## 1. は し が き

コンクリート構造物の劣化は、今日社会的にも大きな問題となっており、さまざまな方法で対処しようとしている。コンクリート構造物の劣化のうち、塩分によるコンクリート補強鋼材の腐食は、構造物の耐力、機能等を大幅に減少させるため<sup>1)</sup>、その対策ははなはだ重要である。

補強用鋼材の腐食を生じさせる塩化物がコンクリート構造物中に入る原因としては、コンクリート製造時において各種材料から入る場合と、構造物の外部から供給される場合とがある。外部から供給される場合には、その供給を阻止しないかぎり多量の塩化物がコンクリート中に入ることになるため、エポキシ樹脂塗装鉄筋の使用など<sup>2)</sup>本格的な防食策を講ずることが必要となる。しかし、外部から塩化物が供給されない構造物の場合には、コンクリート製造時に塩化物が入らぬよう配慮することが大切となる。そこで、各学協会では、塩化物による鋼材腐食に対処する目的で、打設時のコンクリートに含まれる塩化物量を制限している<sup>3)</sup>。

このような問題に対処する目的で、現場においても簡便にフレッシュコンクリート中の塩化物イオン含有量を測定する方法として種々の方法が提案されているが<sup>4)</sup>、中でもイオン電極法は簡便な方法の1つとして使用されている<sup>5)6)</sup>。しかし、この方法は簡易試験方法であるため使用にあたっては、種々の注意すべき点がある。そこで本報告は、イオン電極法によりフレッシュコンクリート中の塩化物イオン含有量を測定する場合に留意すべき点を明らかにすることを目的として、各種要因の及ぼす影響について明らかにしたものである。

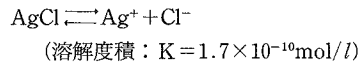
## 2. イオン選択電極による塩化物イオン測定方法の原理

塩化物イオン選択電極は、難溶性のハロゲン化銀、またはハロゲン化銀と硫化銀との混合粉末を、加圧成形あ

\*東京大学生産技術研究所 第5部

るいは熔融成形して、厚さ数ミリメートルの感応膜とした固体膜電極である。一般に、塩化物イオン選択電極の場合には、膜組成としてAgCl/Ag<sub>2</sub>Sが用いられている。硫化銀の混合は、膜の成形を容易にすると共に、電導性を増大させ、光照射の影響を減少させる目的で使用されている。

塩化物イオン選択電極(以下、イオン電極と呼ぶ)を測定する溶液(被検液)中に浸せきさせると、感応膜と溶液との境界層には次式で示されるような感応膜の溶解度に相当した塩の解離が生じる。



この解離イオンと、測定する溶液中に存在するイオンとの間に平行電位が生じる。この電位は、溶液の活量(a)の対数に比例することから、次式の関係を用いれば溶液中のイオン濃度を求めることができる。

$$a = \gamma \cdot c \dots \dots \dots (1)$$

ただし、 $\gamma$ : 活量係数、

$c$ : イオン濃度

通常、市販のイオン濃度計では、低濃度と高濃度の2種類の標準液を用い、(1)式の活量係数 $\gamma$ の調整を行い、電位からイオン濃度への換算を行っている。

塩化物イオン電極を用いた測定方法の場合、測定値に影響を及ぼす主な要因としては(a)測定器、(b)測定方

表1 実験要因と水準

要 因	水 準
A: 水セメント比	40%, 60%
B: スランプ	5 cm, 15cm
C: 塩化物イオン濃度	0.3%, 0.6% (NaCl溶液)
D: 測定機器	HB, TA, TKA, TKD.
E: 測定方法	直接挿入法, ウェットスクリーニング法, 7 ℓ 純水加水法, 1 ℓ 純水加水法

表 2 セメントの化学成分

セメント	化 学 成 分 (%)														
	ig. loss	insol.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	S	Cl
普通ポルトランドセメント	1.3	0.1	21.7	5.0	2.9	64.2	1.6	1.7	0.27	0.49	0.26	0.17	0.11	0.0	0.003

表 3 骨材の品質

骨材	産 地	比重	吸水率(%)	F.M.	塩 化 物 イオン濃度
川砂	大井川産	2.64	1.23	3.00	—
海砂	玄海産	2.56	0.98	3.09	0.25%**
碎石*	秩父両神	2.69	0.66	6.71	—

\*最大寸法 20mm

\*\*砂の絶乾重量に対する重量比 (NaCl換算)

表 4 コンクリートの配合

配合	W/C (%)	目標スランプ (cm)	単 位 量 (kg/m <sup>3</sup> )					スランプ (cm)	空気量 (%)	コンクリート温度 (°C)
			W	C	S	G	AE 剤*			
A	40	5	165	412.5	706	1090	C×0.04%	5.8	2.7	21.0
B		15	180	450	678	1046	C×0.04%	14.5	3.7	21.5
C	60	5	165	275	827	1083	C×0.04%	5.2	2.7	20.5
D		15	180	300	801	1048	C×0.04%	15.3	2.3	21.0

\*AE剤はAE減水剤 250ml/100kg (原液)

(主成分: リグニンスルホン・ポルオール複合体

Cl<sup>-</sup>: 0.1~0.15%)

法, (c)コンクリートの配合, (d)妨害イオンなどが考えられる。

### 3. 実 験 概 要

本実験は, 2で述べた(d)の妨害イオン以外の要因の影響を明らかにすることを目的として行った。取り上げた要因は表1に示すように, 測定機器, 塩化物イオン濃度, コンクリートの配合(水セメント比およびスランプ)および測定方法である。

実験に用いた測定機器は, 市販されている4種類の塩化物イオン選択電極測定機器(HB, TA, TKA, TKD)である。いずれの測定機器も低濃度と高濃度の2種類の標準液を用い, 測定した電位を塩化物イオン濃度に換算する方法を採用している。しかし, 各測定装置のイオン電極の化学組成, 標準液, 換算方法などは, 使用する測定機器によって異なっているため, それぞれ異なった特

表 5 第1シリーズ実験分散分析結果

要 因	自由度	変 動	F 値
A : W/C	1	3.6113×10 <sup>-4</sup>	9.07*
B : スランプ	1	0.011685	293.45**
C : 塩化物イオン濃度	1	0.816482	20,504.20**
D : 測定機器	3	0.037078	310.38**
E : 測定方法	3	5.4977×10 <sup>-3</sup>	46.02**
A × B	1	4.2413×10 <sup>-4</sup>	10.65**
A × C	1	3.1008×10 <sup>-5</sup>	0.78
B × C	1	1.7776×10 <sup>-3</sup>	44.64**
A × D	3	2.8538×10 <sup>-3</sup>	23.89**
B × D	3	2.9240×10 <sup>-4</sup>	2.45
C × D	3	1.0566×10 <sup>-3</sup>	8.85**
A × E	3	4.4240×10 <sup>-4</sup>	3.70
B × E	3	1.7502×10 <sup>-4</sup>	1.46
C × E	3	1.0095×10 <sup>-3</sup>	8.45**
D × E	9	4.2928×10 <sup>-3</sup>	11.98**
A × B × C	1	0.001533	38.50**
A × B × D	3	2.7890×10 <sup>-4</sup>	2.33
A × C × D	3	4.3165×10 <sup>-4</sup>	3.61
B × C × D	3	2.5246×10 <sup>-4</sup>	2.11
A × B × E	3	1.6652×10 <sup>-4</sup>	1.39
A × C × E	3	7.1773×10 <sup>-5</sup>	0.60
B × C × E	3	3.4834×10 <sup>-4</sup>	2.92
A × D × E	9	6.8457×10 <sup>-4</sup>	1.91
B × D × E	9	3.3857×10 <sup>-4</sup>	0.94
C × D × E	9	1.3025×10 <sup>-3</sup>	3.63*
A × B × C × D	3	1.2084×10 <sup>-4</sup>	1.01
A × B × C × E	3	1.4396×10 <sup>-4</sup>	1.21
A × B × D × E	9	1.0782×10 <sup>-4</sup>	0.30
A × C × D × E	9	2.9744×10 <sup>-4</sup>	0.83
B × C × D × E	9	3.7301×10 <sup>-4</sup>	1.04
誤 差	9	3.5838×10 <sup>-4</sup>	
合 計	127	0.89027	

\*危険率5%で有意

\*\*危険率1%で有意

性を有している。

塩化物イオン濃度は, 塩化ナトリウム水溶液で調節し, 練り混ぜ水の重量に対し0.3%, 0.6%の2種類とした。セメントは普通ポルトランドセメントを用い, 細骨材は大井川産川砂を, 粗骨材は秩父両神産碎石を用いた。コンクリートの配合は水セメント比を40%と60%の2種類

研 究 速 報 として、スランプを 5 cm と 15 cm になるよう定めた。

測定方法としては、(1)イオン電極をコンクリート試料中に挿入する方法、(2)コンクリートを 5 mm ふりでウェットスクリーニングし、イオン電極をモルタル中に挿入する方法、(3)コンクリートに水を加水して上澄み液で測定する方法について検討した。なお、加水する場合には、加える水をイオン交換水と水道水の 2 種類とし、水質の違いについても検討した。

実験に使用した材料の品質をまとめて表 2、3 に示す。また、コンクリートの配合を表 4 に示す。

4. 各種要因が測定値に及ぼす影響

各種要因がイオン電極法による測定結果に及ぼす影響について行った実験結果をまとめたものを表 5 に示す。なお、この表に示した結果は各種要因の分散分析結果である。この表からも明らかなように、危険率 1% で測定値に影響を及ぼす主要因は塩化物イオン濃度以外に、測定機器の種類、水セメント比、スランプ、測定方法があり、さらに各要因の交互作用がある。しかし、塩化物イオン濃度が主要因となることは当然であるから、その影響を極力減らすために、材料中に含まれる全塩分量に対

する比を用いた分散分析もあわせて行った。その結果、最も寄与率の高い要因として測定機器と水セメント比があげられ、寄与率はそれぞれ 35.4% および 29.7% となった。この分析結果を各要因ごとに図示したものが図 1 である。

4.1 測定機器の種類

図 1 から明らかなように、同じ条件で同一のコンクリートを対象として測定した場合でも、測定機器によっては最大約 20% の違いが生じている。この原因は、各測定機器の有する特性がそれぞれ異なっているためであるが、コンクリートの水セメント比や塩化物イオン濃度との交互作用を考慮しても、測定機器の特性は他の要因による影響をあまり受けていない。一方、測定方法との交互作用による影響は使用機器によって異なっており、特に少量の水を添加して希釈する方法の場合には、使用機器の違いが大きくなる。これは、使用する測定機器のイオン電極の違いが原因であると推察される。

本実験で行った範囲では、測定方法が一定であれば塩化物イオン濃度が大きくする機器は常に大きな値を示し、逆に塩化物イオン濃度が小さくする機器は常に小さな値を示すといえよう。

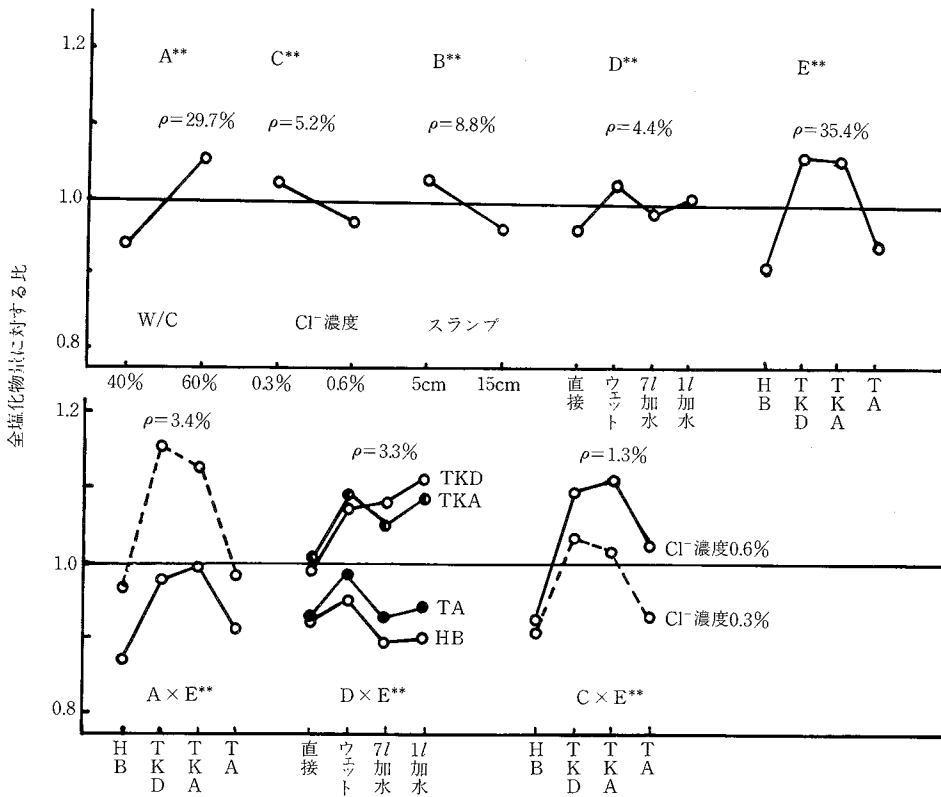


図 1 第 1 シリーズ実験における主要要因の影響

#### 4.2 コンクリートの水セメント比

水セメント比は、測定機器に次いで大きな寄与率を有する要因で、本実験では水セメント比を40%と60%の2水準としたためにこのように大きな寄与率となったとも考えられる。図1から明らかなように、コンクリートの水セメント比が小さな場合ほど塩化物イオン濃度は小さく、水セメント比が大きな場合ほど大きな測定値となる。これは、ここに示した全塩化物量に対する比を算出する場合に、セメント中に含まれる塩化物イオン等をも計算していることなどが原因とも考えられる。しかし、水セメント比の小さい、高強度コンクリートを使用する場合には、この傾向を考慮する必要がある。

#### 4.3 その他の要因

コンクリートのスランブについては、本実験ではスランブ5cmと15cmの2水準であるが、スランブの大きいものほど全塩化物量に対する比が小さな値となる点に注意が必要である。また、添加された塩化物量が大きい場合ほど全塩化物量に対する測定値の比が小さくなることは、たとえばセメントによる塩化物イオンの吸着等が生じている可能性も考えられる。

直接法、ウェットスクリーニング法、水による希釈法の測定方法の違いについては、上記4要因に比べその影響は小さい。しかし、スランブの小さなコンクリートでは、直接法のようにコンクリート中へイオン電極を挿入する方法では、イオン電極を損傷しやすい。コンクリートに加水する方法の場合、図2に示すように使用水が水道水であっても純水であっても特に違いは認められなかった。しかし4.1でも述べたように、測定機器が異なる場合には、少量の水を添加する方法では測定機器の影響が小さくないと言えよう。なお、比較のためにコンクリートのプリージング水による測定も行ったが、採取時間がかかり過ぎるなど実用的な方法とは言いがたい。

#### 5. あ と が き

本報告では、フレッシュコンクリート中の塩化物イオン濃度を測定する方法として用いられつつあるイオン電極法について、妨害イオン以外の要因が及ぼす影響につ

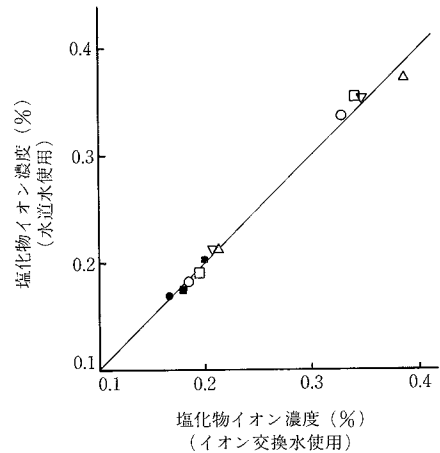


図2 加水法における使用水質の影響

いて記述した。本文で示したように、測定機器、コンクリートの配合、測定方法等によって、得られる測定値が最大20%異なる場合があることが明らかとなった。

今後、さらに妨害イオンの影響について報告する予定である。  
(1987年8月31日受理)

#### 参考文献

- 1) 魚本健人, 辻 恒平, 柿沢忠弘: 鉄筋腐食によるコンクリート構造物の劣化機構に関する基礎的研究, 第6回コンクリート工学年次講演会論文集, 1984
- 2) 日本コンクリート工学協会: 海洋コンクリート構造物の防食設計施工指針(案), 1983.2
- 3) たとえば土木学会: 昭和61年制定コンクリート標準示方書(施工編), 1986.10
- 4) 榎田佳寛: フレッシュコンクリートの塩化物含有量の試験方法, コンクリート工学, Vol. 25, No. 2, 1987.2
- 5) 小林賢治: 建設技術評価コンクリート中の塩分含有量測定器の開発, 建築技術, No. 410, 1985.10
- 6) 日本コンクリート工学協会腐食防食研究委員会: 塩化物イオン選択電極法によるフレッシュコンクリート中の塩化物イオン含有量試験方法(案), コンクリート工学, Vol. 24, No. 10, 1986.10