


グリースロミイン試薬を用いたコンクリート中の 亜硝酸イオン量の測定方法の検討



コンクリートメンテナンス協会
日産化学
近未来コンクリート研究会
広島工業大学

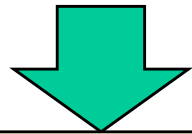
徳納 剛
大森健太郎
十河 茂幸
竹田 宣典

■背景

- 亜硝酸イオンは、コンクリート中の鉄筋の防食効果があることが知られている。
⇒ 亜硝酸カルシウム（防錆材）、亜硝酸リチウム（表面含浸材）など
 - コンクリート構造物に対する予防保全的な対策工法として、表面含浸材を塗布する工法が期待されている。
- 
- 表面含浸材中の亜硝酸イオンを鉄筋位置まで浸透させる必要があるが、亜硝酸イオンの浸透量や浸透範囲を簡易に測定することは難しい。

亜硝酸イオン含有量の測定方法

- ① イオンクロマトグラフ(IC)による分析
⇒分析の時間がかかる, 費用が高い
- ② 2, 4トルエンジイソシアネート(TDI)の塗布
⇒安全性(衛生面)に注意が必要
含有量は定量的に測定できない



[簡易に亜硝酸イオン濃度を測定する方法]

抽出液にグリースロミン試薬を用いて呈色させ, その呈色程度を吸光計により測定する(グリースロミン法)

■亜硝酸イオン含有量の測定方法の比較

	イオンクロマト分析	トルエンジイソシアネート塗布 (TDI)	グリースロミン試薬
試料	コンクリート粉末	コンクリート(割裂面)	コンクリート粉末
測定方法	化学分析	変色域の測定	炉液の呈色を吸光度で測定
精度	高 (定量可)	低 (定量は困難)	定量できる 可能性あり
安全性	良好	薬品の取扱い注意 (衛生面)	良好
コスト	高	低	低

■ 実験方法

(1) 供試体

供試体 番号	表面含浸剤 (浸透助剤の有無)	塗布量 (kg/m ²)	水セメント比 (%)
1	助剤なし	0.3	50
2		0.3	65
3		0.6	50
4		0.6	65
5	助剤あり	0.3	50
6		0.3	65
7		0.6	50
8		0.6	65



供試体の種類

亜硝酸リチウムの塗布

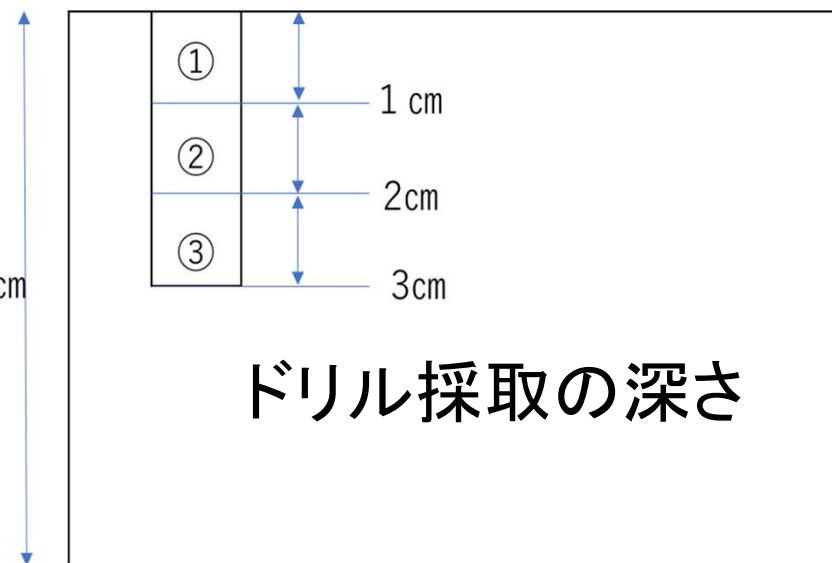
(2) 分析試料の採取

・採取時期：塗布後2ヶ月

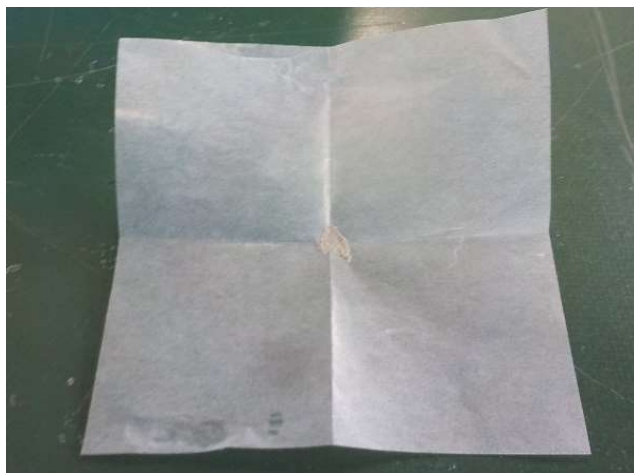
・採取方法

Φ19mmドリルによるコンクリート粉末
表面から深さ1cmおきに3cmまで採取

・試料量：一か所約3g × 3か所 = 約9g



(3) グリー스로ミン法による亜硝酸イオン濃度の測定方法



① 試料 (ドリル粉5mg)



② ろ過 (イオン交換水30ml)



③ 炉液抽出



④ グリー스로ミン試薬
(NO₂パケット) 添加・振とう



⑤ 呈色 (赤色)



⑥ 吸光度測定
(波長525nm)

(4) 手順と評価方法

表面含浸材(亜硝酸
イオン含有)塗布



ドリル粉末採取
(3か所)



分析用試料採取
(5mg)



ろ過(イオン交換水)
(30ml)

炉液から採取した液体試料を
グリースロミン試薬に添加・振とう



呈色



吸光度測定

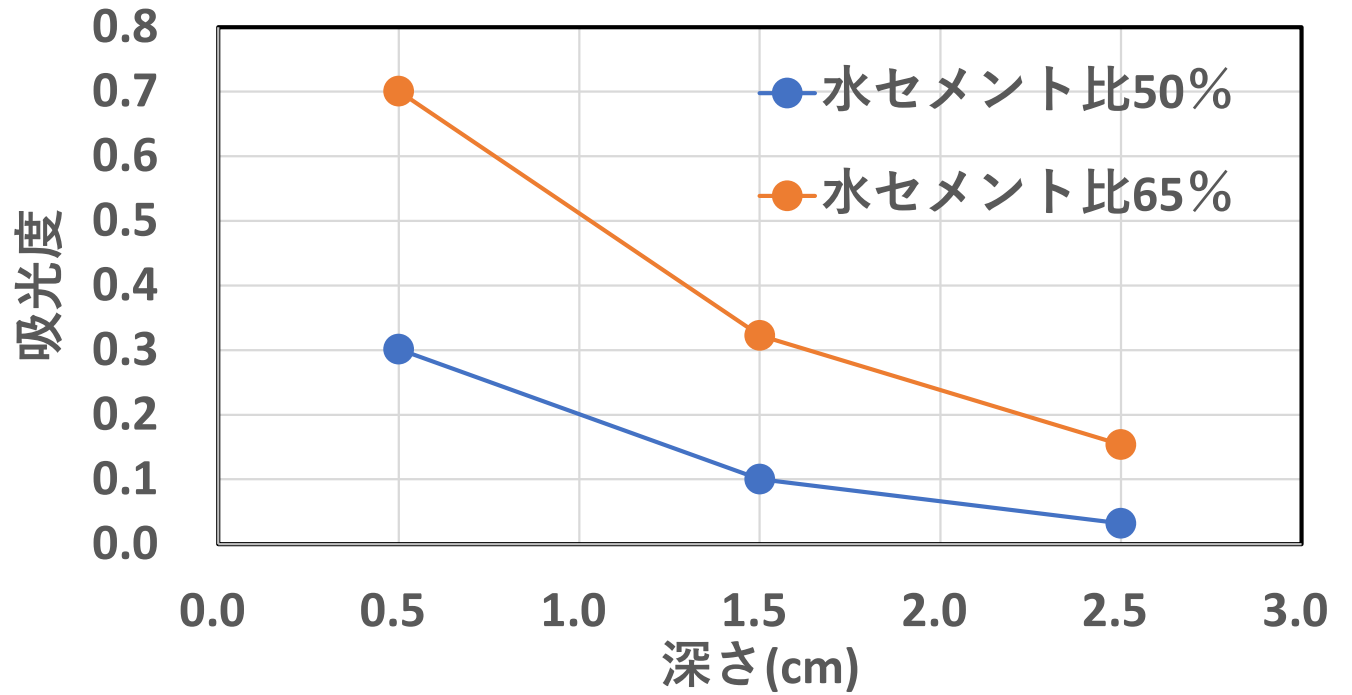


イオンクロマトグラフによる
分析値とグリースロミン法
による吸光度(3回の平均値)
の関係を調査

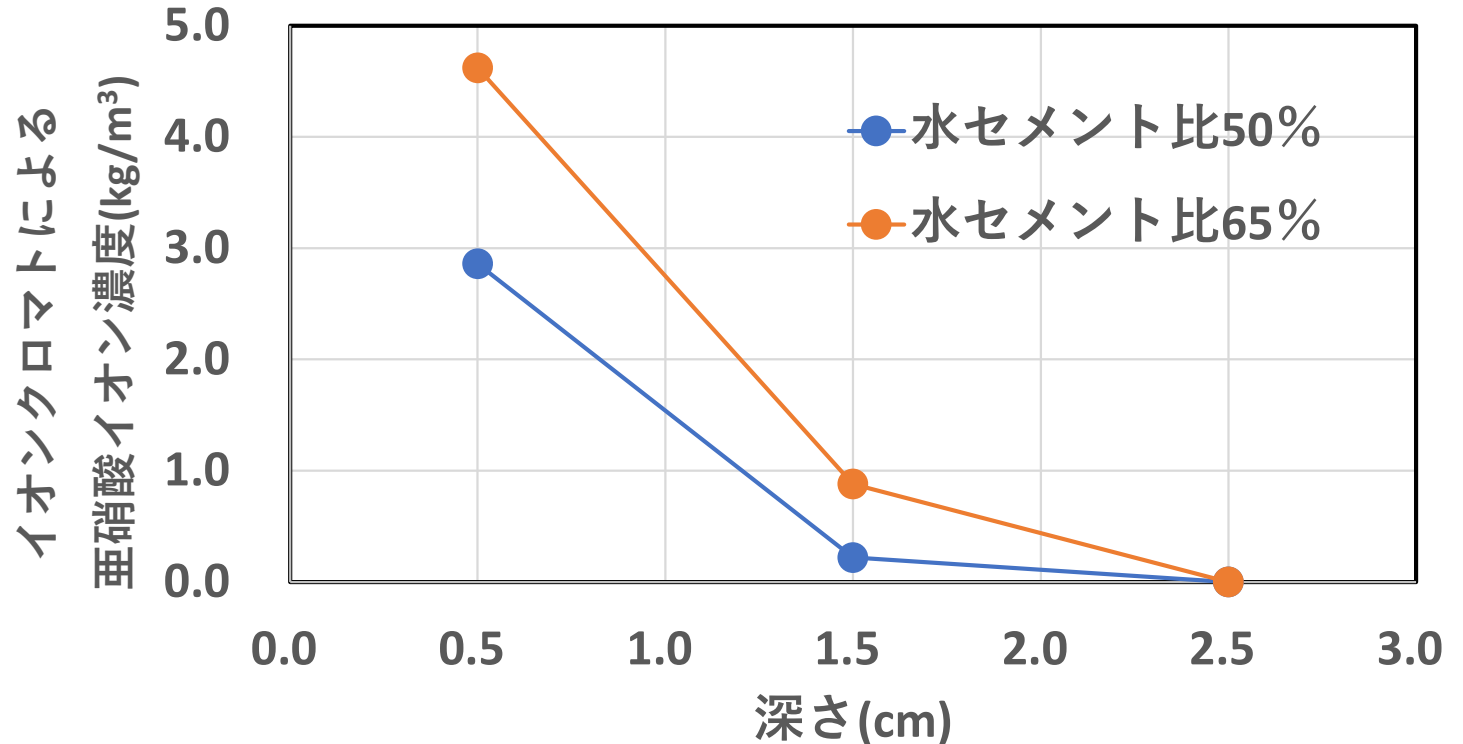
■ 実験結果

吸光度及び亜硝酸
イオン濃度の分布の例
(塗布量 : 0.3kg/m^2
, 助剤無し)

グリースロミン法 



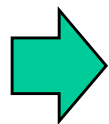
イオンクロマト分析 



吸光度及び亜硝酸
イオン濃度の分布の例
(塗布量 : 0.6kg/m²,
助剤無し)

グリースロミン法 →

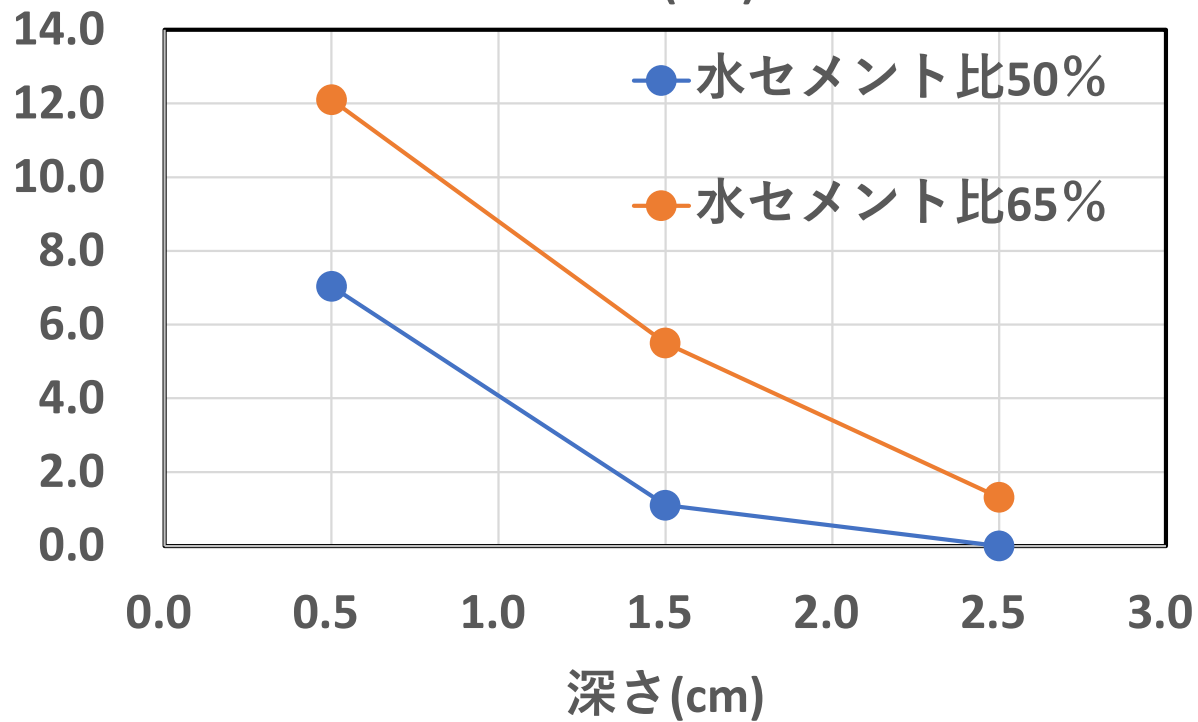
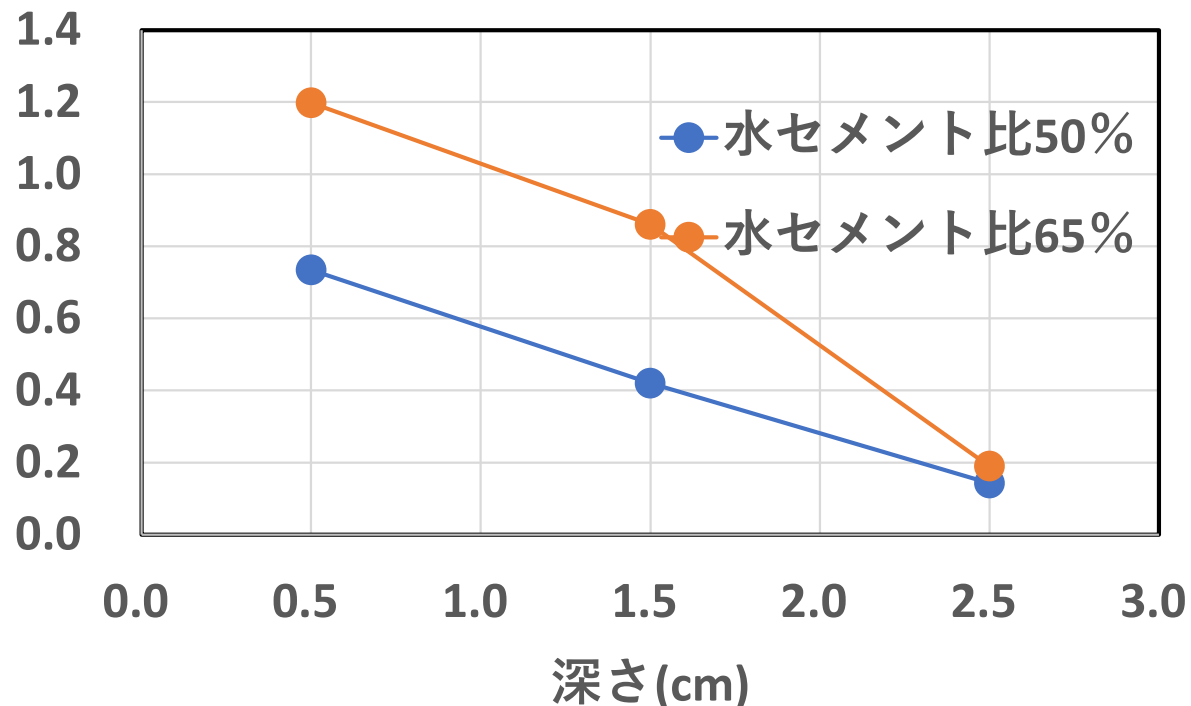
イオンクロマト分析



イオンクロマトによる

亜硝酸イオン濃度(kg/m³)

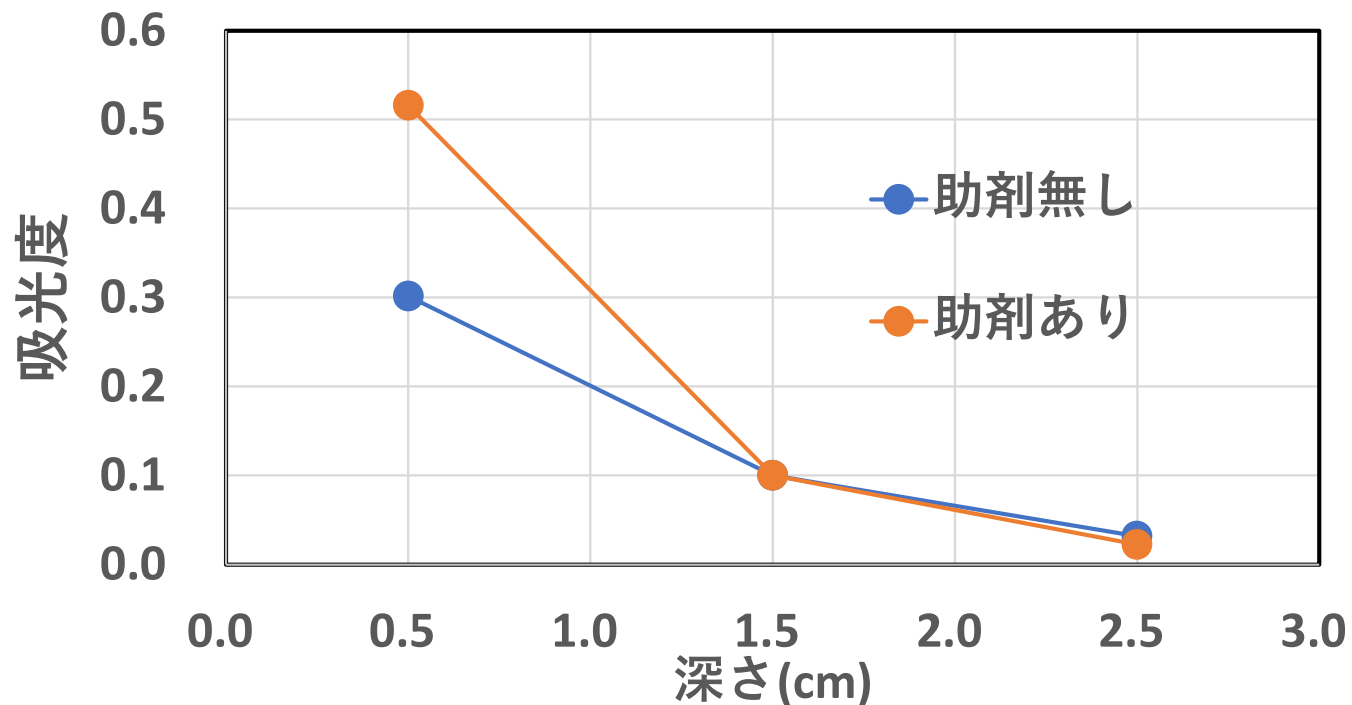
吸光度



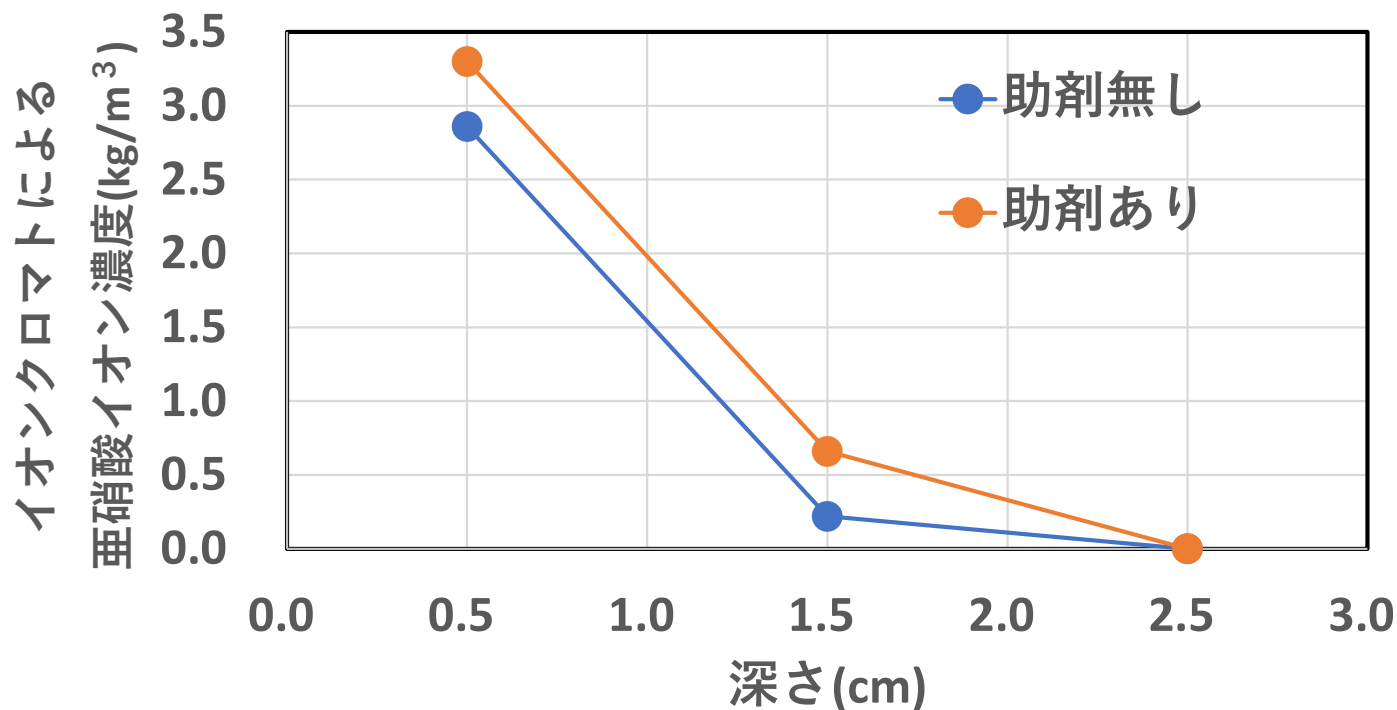
■実験結果(浸透助剤の影響)

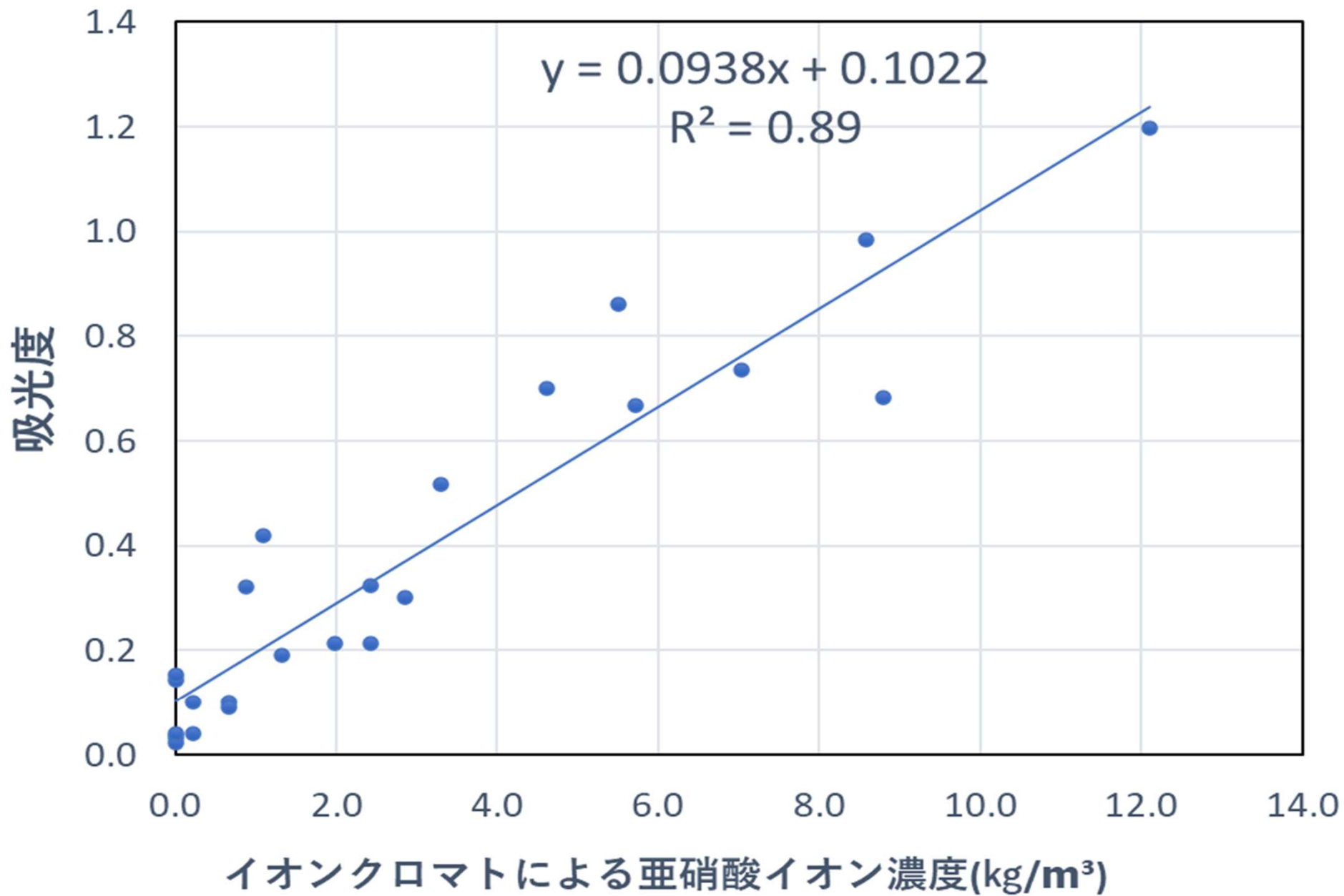
吸光度及び亜硝酸
イオン濃度の分布の例
(W/C:50%, 塗布量0.3kg/m²)

グリースロミン法 →



イオンクロマト分析 →





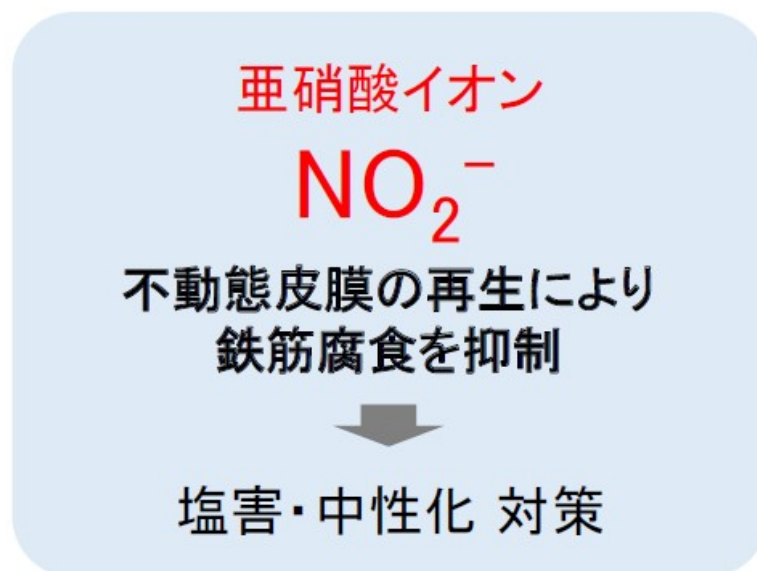
吸光度とイオンクロマトによる亜硝酸イオン濃度の関係

まとめ

- (1) コンクリート中の亜硝酸イオン濃度とグリースロミン試薬による吸光度との間には関係性が認められた。
- (2) グリースロミン試薬による吸光度とイオンクロマトグラフによる定量分析結果との間には高い相関関係が認められた。
⇒ グリースロミン試薬を用いた吸光度を測定することによって、亜硝酸イオン濃度の推定が可能と考えられる。
- (3) 今後、さらに測定精度を向上させるために、試料量や測定回数などについて検討する必要がある。

Q. 亜硝酸リチウムの効果とは？

- A. 亜硝酸イオンによる鉄筋腐食抑制効果
リチウムイオンによるASR膨張抑制効果

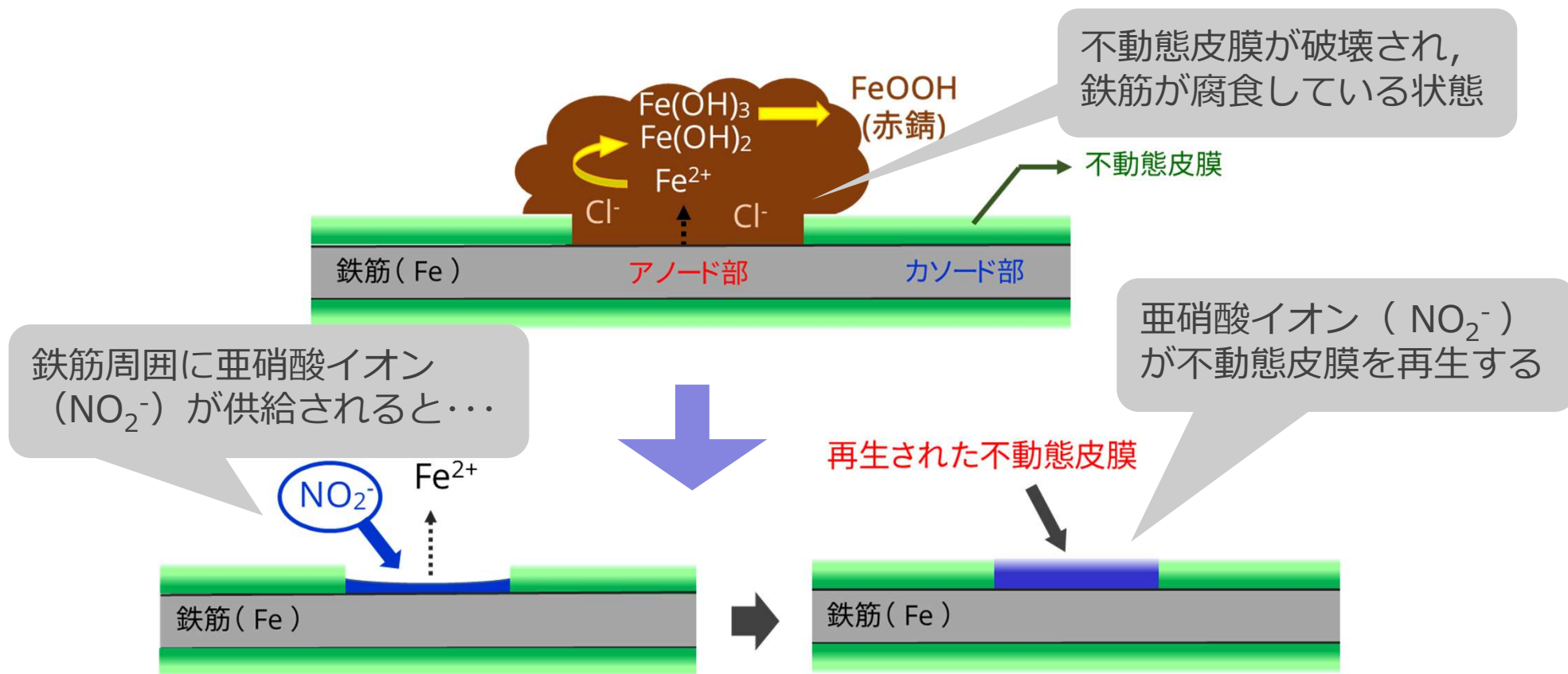


- ・ 亜硝酸イオン、リチウムイオンを含有する水溶液
- ・ 原材料は「天然ガス」と「リシア輝石」
- ・ 濃度は40%（限界濃度）

Lithium Nitrite ; LiNO_2



Q. 亜硝酸リチウムの効果とは？





亜硝酸イオン (NO₂⁻) による不動態被膜再生メカニズム

- 亜硝酸イオンの存在により、鉄筋の腐食を抑制することができる
- あとは、鉄筋位置に亜硝酸イオンを供給する手段を考えればよい！

⇒ 亜硝酸リチウムを用いた各種補修工法

Q. 亜硝酸リチウムの効果とは？

<p>【アルカリシリカゲルの吸水膨張】</p>  <p>反応性骨材 Si アルカリシリカゲル</p> <p>《化学式》</p> $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + m\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ <p>アルカリシリカゲル 水 吸水膨張</p>	<p>【リチウムによるゲルの非膨張化】</p>  <p>反応性骨材 Si 非膨張化されたゲル</p> <p>《化学式》</p> $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \xrightarrow{\text{Li}^+} \text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ <p>イオン交換</p>
---	---

リチウムイオン (Li⁺) によるアルカリシリカゲルの非膨張化

- ・ リチウムイオンの存在により、アルカリシリカゲルが非膨張化する
- ・ あとは、ゲルにリチウムイオンを供給する手段を考えればよい！

⇒ 亜硝酸リチウムを用いた各種補修工法