References

- 1) T. Seiyama and S. Kagawa, *Anal. Chem.*, **28**, 1069 (1966).
- 2) T. Kawasaki et al., *Ohyobutsuri*, **35**, 355 (1966).
- 3) T. Seiyama et al., *Denkikagaku*, **40**, 244 (1972).
- 4) E.J.W. Verwey et al., *Philips Res.*, **5**, 173 (1950).
- 5) J.B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids*, **5**, 107 (1958).

ノート・Note

セメント水和硬化体中の有機質添加剤分析における 高速液体クロマトグラフィーの適用

内 川 浩・古 田 力 久

(小野田セメント(株)中央研究所)

(1978年6月20日受付)

Application of High Speed Liquid Chromatography to Analyses of Organic Additives in Hardened Cement Paste

Hiroshi UCHIKAWA and Rikihisa FURUTA

(Central Research Laboratory, Onoda Cement Co., Ltd., Koto-ku 135)

[Received June 20, 1978]

Key-words : High speed liquid chromatography, Hardened cement paste, Water-reducing additive, Setting retarder, Analytical method, Existing state

1. 緒 言

超速硬セメント^{1),2)}は短時間で高強度が得られるが、その使用に際しては特性を十分に発揮するために、通常、減水剤及び凝結遅延剤等の有機質添加剤を使用する。これらの添加剤は目的に応じて適正な添加量で使用する必要があるが、硬化後、確認のためにコンクリート中の添加剤の分析を必要とする場合があり、凝結遅延剤の定量法については既に報告した³⁾。

近年、液体クロマトグラフィーの迅速化、高性能化及び高感度検出器の開発が急速に進み、各分野で活用されるようになってきたが、セメント水和硬化体中の有機質添加剤の分析に適用した報告は見られない。そこで著者らはこの点に関して検討を行い、更に硬化体中における添加剤の存在状態について考察した。

2. 実 験

2.1 供試試料

セメントとして超速硬セメントを用いた。セメント水和硬化体は水セメント比 31% とし、セメント量に対して β -ナフタレンスルホン酸のホルムアルデヒド縮合物系減水剤(液状)を 1.83%, クエン酸系凝結遅延剤(固

形物)を 0.25% それぞれ添加した。比較用として、添加剤を含まない硬化体を同一条件で作成した。いずれも材令 1 月 ($20 \pm 3^\circ\text{C}$, 湿度 80% 以上の湿気箱養生)である。

添加剤の標準試料として、セメントに実際に添加した減水剤(市販品原液の 100 倍希釈液)及び凝結遅延剤(1 w/v% 溶液)を用いた。

添加剤の組成を知るために、赤外分光光度計(日本分光 IRA-2 型)を用いて KBr 錠剤法(減水剤はあらかじめ常温で真空乾燥した)により赤外吸収スペクトルを測定した。その結果、減水剤は主成分が β -ナフタレンスルホン酸のホルムアルデヒド縮合物ナトリウム塩(以下、 β -NSF と記す)であること^{4),5)}、凝結遅延剤は特級試薬のスペクトルと比較することにより主成分がクエン酸(水和物)であることを確かめた。なお、いずれも不純物に起因すると思われるピークは認められなかった。

2.2 セメント水和硬化体試料の前処理

β -NSF 及びクエン酸はいずれも水溶性であるが、セメントに添加した場合、その水和過程でセメント成分と複雑に反応していると考えられる。そこで、ここでは次の 2 方法について検討した。まず、セメント水和硬化体

を 0.15 mm ふるい通過程度に粉碎した。この試料 5 g に水 30 ml を加えて約 10 分間スターラーでかくはんし、不溶分を汙別洗浄して汙液を定容 (50 ml) としたもの (水抽出法) 及び試料 5 g に水 30 ml と炭酸カリウム溶液 (10 w/v%) 5 ml を加え、約 1 時間水浴上で加熱後不溶分を汉別洗浄して汉液を定容 (50 ml) としたもの (炭酸カリウム抽出法) について供試液を作成した。

2.3 液体クロマトグラフ測定条件

検出器に波長可変流動光度計を備えた日立高速液体クロマトグラフ 635 型を使用した。分離カラムは日立カスタムイオン交換樹脂 No. 2618 (スチレン-ジビニルベンゼン系) を充てんした 8 mm i.d.×500 mm のものを用い、カラム温度は 55°C 一定に保った。溶離液には 0.5% リン酸を用い、1.5 ml/min の流速とした。

3. 結果と考察

溶出曲線上の各成分ピークの同定を行うには分離カラムからの溶出成分を分取して、IR, UV, NMR, MS 等のスペクトルを測定する必要があるが、本実験の場合、添加物質が既知であること、一定条件下で得られたクロマトグラム上のピーク位置はその物質に固有の性質を示すことから、標準試料及び添加剤添加の有無におけるクロマトグラムを相互に対比することによって成分の確認を行った。

図 1 に減水剤標準試料の溶出曲線を示す。図から分る

Fig. 1. Elution curve of a standard solution (1 vol%) of commercial water-reducing additive (main component: β -NSF). The sample was adjusted to pH 12 with NH_4OH .

Sample size: 1 μl

Conditions

Column: Hitachi Custom Resin # 2618
(8 mm i.d.×500 mm)

Eluent: 0.5% H_3PO_4

Flow rate: 1.5 ml/min

Pressure: 45 kg/cm²

Column temp.: 55°C

Detector: UV (208 nm) 0.64 AUFS

ように減水剤の主成分である β -NSF は二つのピークを有しており、これは分子構造との関連 (核数の相違等)、供試液と溶離液との pH の違いによるカラム中での移動速度の相違等によるものと推定される。

図 2 に水抽出法の場合、図 3 に炭酸カリウム抽出法の場合の溶出曲線を示す。いずれの場合も添加剤を加えた場合 (図 2 (b), 3 (b)) には無添加の場合 (図 2 (a), 3 (a)) に見られないピーク②が確認され、これは図 1 で示した減水剤標準試料のピーク②の保持時間と一致しており、 β -NSF に基づく特徴的なピークと見なすことができる。ピーク①は添加剤の有無にかかわらず共通に見られ、セメントから溶出した無機塩類、セメント製造過程で混入した有機物等によるものと考えられる。

減水剤標準試料の溶出曲線の形状は供試液の pH によって変化し、中性に比べてアルカリ性側ではピーク①と②の分離率 (ピークの谷の深さ) が良好となり、同時にピーク①に対する②の感度比が大となった。これは図 2 (b) 及び図 3 (b) に見られるようにセメント水和硬化体の抽出液 (pH=12~13) においてピーク①と②の分離率が大きいことと一致した。したがって、減水剤の定量に

Fig. 2. Elution curves of aqueous extracts from hardened pastes with (b) and without (a) additives.

Sample size: 100 μl

Conditions are the same as in Fig. 1 except for Detector (UV 0.64 $\rightarrow$ 0.04 AUFS).

際してピーク②を用いる場合には供試液の pH を一定に保つ必要があるが、溶離液に緩衝溶液を用いるのも有効であろう。β-NSF に基づくピーク全体を共存成分のピークと分離する場合には、分離特性に影響を及ぼす諸因子の検討を要するが、塩化ナトリウムの塩析作用と分子吸着を利用する方法⁶⁾ 等も有効と考えられる。

本実験の範囲では試料量とピーク高さの間には近似的に直線関係が認められたので、ピーク高さ法によってβ-NSF に基づくピークから抽出液中の減水剤の含有量を求め、強熱減量からセメント量を推定してセメント水和硬化体中の減水剤の回収率を求めたところ、水抽出法の場合約 50%、炭酸カリウム抽出法の場合約 70% であった。β-NSF はミセル形成能力が小さいことから⁷⁾、セメント粒子表面に単分子層を形成して静電気的な反発により減水効果を発揮すると考えられるが、前記の回収率の結果から硬化体中では比較的難溶性のカルシウム塩を形成しているものと考えられ、その挙動が硬化ペーストの組織に關与する結晶性水和物の大きさと晶癖に影響を与えているものと推定される⁸⁾。β-NSF はメチレン橋架けにより核数が増加するにつれて溶解度が増すが⁹⁾、ここで生成すると考えられる縮合物のカルシウム塩の溶解

度が 1 核体 (1 水塩) の場合の溶解度 (16.5°C; 1.987 g/100 ml 水)¹⁰⁾ と同程度であると仮定し、強アルカリ性溶液中 (pH≒12.5) においても変化しないものとするれば、回収率 50% という結果は溶解度からのみでは説明できず、更に、セメント水和物への吸着等を考える必要がある。炭酸カリウム抽出法により回収率が増加したのは、 Ca^{2+} イオンが不溶性の炭酸カルシウムとなり、縮合物がより可溶性のアルカリ塩となって硬化体からの溶出が促進されたものと考えられる。

凝結遅延剤の主成分であるクエン酸については、水抽出法及び炭酸カリウム抽出法のいずれの場合にも検出されなかった。一般に難溶性の化合物を形成する有機物は特に遅延効果が大きい¹¹⁾、この場合もクエン酸はセメント水和硬化体中では難溶性のカルシウム塩 ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot \text{Ca}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) になっているものと考えられ、

Fig. 3. Elution curves of extracts with K_2CO_3 solution from hardened pastes with (b) and without (a) additives.
Sample size : 100 μl
Conditions are the same as in Fig. 1 except for Detector ((a) UV 0.16 $\rightarrow$ 0.04 AUFS, (b) UV 1.28 $\rightarrow$ 0.04 AUFS).

Fig. 4. Elution curves of a standard solution (1 w/v%) of commercial setting retarder (main component: citric acid).

Sample and its size :

(a) Retarder, 4 μl

(b) Added retarder (4 μl) to the sample (100 μl) is the same as that indicated in Fig. 2 (b).

Conditions are the same as in Fig. 1.

セメント水和初期における液相からのクエン酸の消失と Ca^{2+} イオン濃度の急速な低下からも説明される^{11), 12)}. これらの結果は, $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ の初期水和の抑制, C_3S の水和反応の遅延現象等となって現れている^{8), 13), 14)}. クエン酸カルシウムの溶解度 (25°C ; $0.0959 \text{ g}/100 \text{ g}$ 水)¹⁰⁾ 及び本法におけるクエン酸の検出限界 (10^{-7} g) から考えると, クエン酸が検出されなかったことは, β -NSF の場合と同様に, 更に, セメント水和物への吸着等を考える必要がある. なお, 図 2 及び図 3 において見られるピーク③は溶媒ピークと考えられる.

図 4 (a) に凝結遅延剤標準試料の溶出曲線, 図 4 (b) に添加剤を含むセメント水和硬化体を水抽出した試料に同量の凝結遅延剤標準試料を添加した場合の溶出曲線を示した. 凝結遅延剤の主成分であるクエン酸のピーク④は図 4 (b) で明らかなようにセメント溶出成分の影響を受けることなく検出されている. したがって凝結遅延剤の定量を目的とする場合, 硬化体からクエン酸の抽出が可能であれば紫外吸収による検出は容易である. 硬化体を酸分解して発色反応を利用する場合³⁾ でもイオン交換法によれば妨害成分を分離する上で有効であると考えられる.

本実験では陽イオン交換カラムを用いているので, セメント溶出成分のうち陽イオンは吸着分離されるが, β -NSF 及びクエン酸 (陰イオン) はそのままではカラムを素通りすることになる. ここで両者の保持時間が異なるのは主として次の理由によるものと考えられる. すなわち, ここで用いた β -NSF は赤外吸収スペクトルの測定結果から主として 6 核体前後と推定され⁵⁾, この場合は高分子電解質的挙動を示す⁷⁾. 一方, クエン酸は用いた溶離液のもとで一部未解離の状態で存在し, これらの結果相互に分子・イオンふり効果, 分子吸着作用等が関与した一種のイオン排除的效果による分離と考えられる.

以上はすべて検出波長を 208 nm とした場合であるが, 波長を 254 nm として同様に測定したところ, 共存成分に基づくピークが低減することを認めた. β -NSF は紫外領域に三つの極大吸収帯を有するので⁹⁾, 共存する物質を考慮して β -NSF に選択的な吸収極大波長を用いるのが有利である.

4. 総 括

高速液体クロマトグラフィー (強酸性陽イオン交換樹脂) を用いてセメント水和硬化体中の有機質添加剤の分析法及び存在状態について検討した.

硬化体中の減水剤の定量は, 主成分である β -NSF を検出 (紫外吸収) することによって可能であり, その回収率は水抽出法の場合約 50%, 炭酸カリウム抽出法の場合約 70% であった. この結果から, β -NSF は硬化体中で比較的難溶性のカルシウム塩となり, 一部がセメント水和物に強く吸着されて存在するものと推定される.

硬化体中の凝結遅延剤の主成分であるクエン酸は, 水抽出法及び炭酸カリウム抽出法のいずれの場合にも検出されなかった. これはクエン酸が硬化体中で難溶性のクエン酸カルシウムとなり, セメント水和物に強く吸着された結果と考えられる. なお, クエン酸を酸処理等によって溶出すれば効率良く検出, 定量が可能と考えられる.

文 献

- 1) 内川 浩, 松崎安宏, セラミックス, **7**, 249-61 (1972).
- 2) 内川 浩, 宇智田俊一郎, 石膏と石灰, No. 117, 72-77 (1972); *ibid.*, No. 118, 121-28 (1972).
- 3) 内川 浩, 沼田全弘, セメント技術年報, **24**, 164-67 (1975).
- 4) Sadtler Commercial Infrared Spectra, "Surface Active Agents", vol. 5, C 1607 (1963).
- 5) 服部健一, 小西一生, 工化, **66**, 59-64 (1963).
- 6) 舟阪 渡, 小島次雄, 藤村一美, 分化, **9**, 852-57 (1960).
- 7) 服部健一, 谷野幸雄, 工化, **67**, 1576-82 (1964).
- 8) H. Uchikawa and S. Uchida, *Cement and Concrete Res.*, **3**, 607-24 (1973).
- 9) 服部健一, 谷野幸雄, 工化, **66**, 65-69 (1963).
- 10) Landolt-Börnstein, "Zahlenwerte und Funktionen", 6 Aufl., II Band, 2 Teil, Bandteil b, Springer-Verlag (1962) p. 3-371-72, p. 3-348-49.
- 11) 鈴木節三, 西 晴哉, セメント技術年報, **13**, 160-70 (1959).
- 12) 内川 浩, 宇智田俊一郎, セメント技術年報, **31**, 30-33 (1977).
- 13) H. Uchikawa and S. Uchida, *Cement and Concrete Res.*, **2**, 681-95 (1972).
- 14) 内山 浩, 槻山興一, 宇智田俊一郎, セメント技術年報, **27**, 56-62 (1973).