

硬化コンクリート中の有機質系混和剤の定量方法に関する検討

中山 信雄

武 高 男

丸 一 俊 雄

§ 1. 序

構造用コンクリートの性能を改善し、その用途の拡大を図るため各種のコンクリート用有機質系混和剤（以下混和剤と略す）が使用されている。現在生コン工場から出荷されるコンクリートの大半にAE剤、減水剤などの混和剤が用いられ、このうち80%以上をリグニンスルホン酸塩系減水剤が占めている。また最近では、コンクリートのワーカビリティを改善する結果として、単位水量の減少を図るような高性能減水剤（流動化剤）も開発され、コンクリートの高強度化をもたらしている。これらの混和剤はすべて使用に際し、厳密な管理の下に施工されているはずであるが、時として、

- (1) 混和剤の使用法、使用量が不適当であった、
- (2) セメントや骨材の種類によって、混和剤の効果が異なった、
- (3) 混和剤の効果を過信して材料、調合、施工、養生などの管理を怠った、

などの理由から異常凝結（ペーストのこわばり）や材料の分離、あるいは強度低下を生ずるばかりでなく不硬化に至るような不本意な結果を招くことがある。このような場合、原因を追求し早急に対策を講ずる必要がある。このための調査の一環として、使用した混和剤が適正な添加量にあったかを確認する目的で、コンクリート中の混和剤の定量分析が行なわれる。

この定量方法に関する既往の研究報告では、§ 2. に示すような問題点があり、実際に適用できる分析方法は確立されていない。そこで筆者らは、機器分析の中からガスクロマトグラフィーを応用し、硬化コンクリート中の微量な混和剤の定量方法を検討した。なお、実験はリグニンスルホン酸塩系減水剤（以下、リグニン系混和剤と略す）を中心に行なったが、本定量法の1応用例として多環芳香族系減水剤（以下、ナフタレン系混和剤と略す）についても検討を加えたので、併せて報告する。

§ 2. 定量方法に関する問題点

2.1 既往の研究報告

リグニンスルホン酸塩の定量法に関する研究は、次のものが報告されている。

(1) Pregl¹⁾ 法：リグニンスルホン酸塩中にはメトキシル基($-OCH_3$)が存在するが、この有機原子団を定量するために1958年ツアイゼル法を微量化した Pregl の重量法が提案された。この方法は試料をヨウ化水素で分解し、生成するヨウ化アルキルをアルコール性硝酸銀で捕え、沈殿をこし別けて重量測定する方法である。

(2) Vieböck-Brecher²⁾ 法：Pregl法に代わって一般に用いられているヨウ素滴定法を応用した方法である。試料の分解によって生じるヨウ化メチルを酢酸ナトリウムの存在下において、過剰のブロムによってヨウ素酸に変化させ、ヨウ化カリウムと無機酸とを添加して遊離するヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定し、定量する方法である。

(3) Swenson, 他³⁾の検討：1959年にセメントペースト中のリグニン系リターダの定性的な検出方法を発表した。この報告では混合剤を添加したペーストを水で抽出し、その抽出液の紫外線吸収スペクトル測定から、リターダの検出が可能であることを実証した。

(4) Wexler, 他⁴⁾の検討：1963年にセメント中に添加されたリグニン系粉砕助剤の定量に炭酸ソーダ抽出法を適用し、この抽出液の紫外線吸収スペクトルを測定した定量結果を発表した。

(5) 島, 他⁵⁾の検討：分析の対象物はリグニンではないが、1964年に水和セメントの蔗糖の定量法を発表した。この方法は糖類の微量定量にフェノール・硫酸による比色定量法を応用したものである。

(6) W. G. Hime, 他⁶⁾の検討：1965年に硬化コンクリート中の混和剤およびセメントの有機添加剤の検出、同定(Identification)に赤外線吸収スペクトル測定を用いた結果を報告している。この中で特にリグニン系混合剤の検

出には炭酸ソーダ・陰イオン交換法および酸―クロロフォルム法を推奨している。

(7)吉原, 他⁷⁾の検討: 1966年, Wexler の方法を改良した紫外線吸収スペクトル法を発表した。

(8)長谷部, 他⁸⁾の検討: 1975年, Vieböck-Schwappach の方法を改良したヨウ素滴定法によるメトキシ基の定量結果を発表した。

(9)丸田, 他¹⁰⁾の検討: 1977年, 過マンガン酸カリウムによって, 分解されやすい物質を酸化するのに要する酸素の量を求める方法を発表した。報告では数種の混和剤を対象に, 酸素消費量の測定から硬化セメントペースト中の有機質混和剤を定量している。

2.2 問題点

既往の研究報告について, 分析手法とその結果を整理すると表―1 に示すとおりとなる。この表―1 から次の問題点を提起することができる。

(1)コンクリート中に含有する混和剤の濃度が0.03wt%以下となるような微量成分に適用できない。

(2)混和剤のセメントに対する吸着現象によって定量成分の回収率が低く, 分析精度が十分でない。

(3)混和剤の種類によって分析方法が限定され, 汎用性に乏しい。

(4)分解, 抽出などの複雑な操作を含み, 迅速な分析が不可能である。

以上に示す問題点を解決するために, 本報告では熱分解ガスクロマトグラフィー(Pyrolysis Gas Chromatography, 以下PGC法と略す)を応用し実験検討を試みた。また, このPGC法を比較検討するために, まず§ 3. で既往の分析手法による検討を行なった。なお, 実験はセメントペースト, モルタルによる基礎実験後, コンクリート供試体を用いた。

§ 3. ヨウ素滴定法によるリグニン系混和剤の定量

3.1 実験材料

(i)セメントは, 代表的な3銘柄の普通ポルトランドセメントを使用時に同量ずつ混合して用いた。

(ii)骨材は, 粗骨材, 細骨材とも鬼怒川産のものを用いた。骨材の諸性質は表―2 に示すとおりである。

(iii)リグニン系混合剤は, P, Pc, S の代表的な3銘柄を使用した。表―3 に予備試験によって確認した3銘柄の混和剤の品質を示した。

分 析 手 法	報 告 者	文献	問 題 点
沈 殿 法	Pregl	1)	(i)生成した沈殿が定量的でない。 (ii)操作が複雑である。 (iii)微量成分に適用できない。
ヨウ素滴定法 (メトキシ基の定量法)	Vieböck-Brecher Vieböck-Schwappach, 長谷部, 他	2) 9) 8)	(i)リグニンの回収率が低い。 (ii)測定値の偏差が大きい。 (iii)コンクリート試料を対象とした基本的な検討がされていない。
呈 色 法	島, 他	5)	(i)他成分の影響を受けやすい。 (ii)リグニンを定量する場合はセメントに対する吸着を考慮する必要がある。 (iii)回収率, 分析精度に問題がある。
酸化還元滴定法 (過マンガン酸カリウムによる酸素消費量の測定)	丸田, 他	10)	(i)炭素質の有機物は酸化されやすいが, 窒素質の有機物は酸化されにくい。 (ii)塩素イオンを多量に含む試料は測定に正の誤差を与える。 (iii)セメントペーストでの検討であり, 実際にコンクリート試料を対象とした場合は, 分析精度に問題がある。
赤外線吸収スペクトル法	W. G. Hime	6)	(i)筆者らの確認実験から, 酸クロロフォルム法, 炭酸ソーダ―陰イオン交換法によって試料を前処理した場合, 定性的に検討することは可能であるが, 定量分析はむずかしい。
紫外線吸収スペクトル法	Swenson Wexler 吉原, 他	3) 4) 7)	(i)抽出操作を含み, 複雑である。 (ii)材令の経過したコンクリート試料では 280m μ (リグニン)の特性吸収帯(ピーク)が低くなり, 220m μ にピークが移動する。 (iii)塩素イオンが存在すると液が黄色を帯び, フィルターの役目をしてピークがブロードになる。

表―1 既往の分析手法とその問題点

品質	銘柄	P	Pc	S	備考
リグニンスルホン酸量(%)		41.1	41.7	42.8	1)メトキシ基(—OCH ₃)の測定結果から算出
樹種		(広葉樹+針葉樹)系	広葉樹系	針葉樹系	2)リグニンスルホン酸量およびグリコールキトーザンの定量 ¹¹⁾ (針葉樹>広葉樹)結果から判定した。
分子量分布(傾向)		小 → 大			3)赤外線吸収スペクトル測定の結果から 1720cm ⁻¹ , 1660cm ⁻¹ (—C=O)の吸収が広葉樹>針葉樹の傾向にあること、および 1325cm ⁻¹ (帰属不明)の吸収帯が広葉樹(有), 針葉樹(無)であることを参考に判断した ^{12), 13)} 。
還元性糖類(%)		2.9	13.3	3.6	4)定量法として Somogyi-Schaffer 法を採用した。 5)還元性糖類 >10%……酸化法 <10%……醱酵法 6)酸化法は一般にやや凝結遅延の傾向がある。
pH		7.3	5.5	7.2	7)品質規定, pH>4
SO ₄ ²⁻		0.7	0.7	1.6	

表—3 リグニン系混和剤の品質

性 質	粗骨材	細骨材	要 因	水 準	単位重量(kg/ m ³)				水セメント比	スラン	細骨材
					C	S	G	W	(%)	(cm)	率
粗粒率	7.12	2.70	セメントの使用量	1) 315kg/ m ³ , 2) 340kg/ m ³							
粒大 (mm以下)	25	2.5	減水剤の銘柄	1) P, 2) Pc, 3) S							
比 重	2.62	2.59	減水剤の使用量	1) Plane, 2) α, 3) 2α, 4) 4α, 5) 8α	315	795	989	204	65	21	45
吸水率 (%)	1.95	1.88	試験体の材令	1)3日 2)7日 3)14日 4)28日 5)180日	340	756	1007	204	60	21	43

表—2 骨材の性質

表—4 実験の要因と水準(αは混和剤の標準添加量)

表—5 コンクリートの調査

3 実験方法

3.2.1 実験計画

実験の条件は表—4に示す要因と水準を採用した。なお混和剤のセメントに対する吸着の影響を検討するためセメント使用量を315kg/m³と340kg/m³の2水準とした。

3.2.2 供試体と測定試料

(i)供試体は表—4および表—5に示す実験条件、およびコンクリートの調査表に準じて作製した。スランブは21cmに規定し、直径100mm、高さ200mmのシリンダー型わくに打ち込んだ。

(ii)測定試料の調製は次の方法によった。所定の養生期間を経た供試体を圧縮強度試験後、粗粉砕し105℃で約2時間乾燥する。これを振動ミルで微粉砕し、105μフルイ通過部分を再び105℃で約12時間乾燥し、ヨウ素滴定法の測定試料とした。

3.2.3 セメント量の推定試験

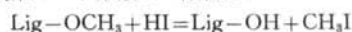
混和剤の使用量はセメント重量に対して規定されているため、硬化コンクリート中のセメント含有量を推定する必要が生ずる。この方法として本稿では、セメント協会コンクリート専門委員会F—18「硬化コンクリートの

配合推定に関する共同試験報告」に準じて行なった。

3.2.4 メトキシ基 OCH₃ の定量

(1)測定原理

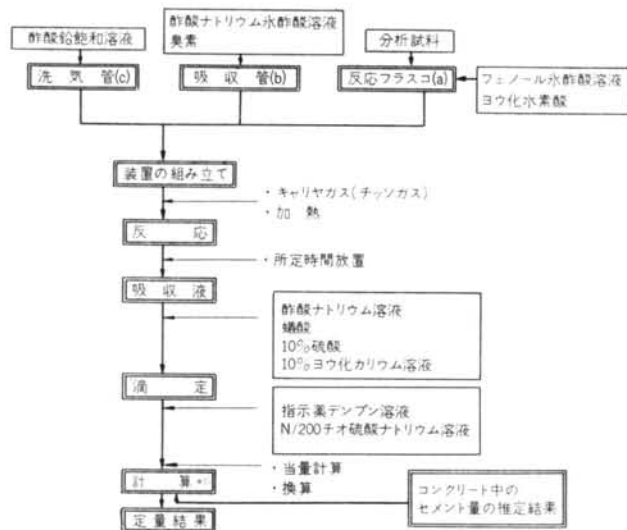
この方法は Viebösch と Schwappach のセミマイクロ法に基づいたもので、原理は Zeisel 法と同一である。相違する点は、ヨウ化水素酸にフェノールを加えることと、ヨウ化アルキルを臭素の含む酢酸溶液中に捕集することである。メトキシ基はヨウ化水素酸により分解され、生成したヨウ化メチルのヨウ素は次式に従って離脱し、次に臭素でヨウ素酸まで酸化される。



過剰の臭素はギ酸で分解し、ヨウ素酸はチオ硫酸ナトリウムで滴定する。このとき、1個のメトキシ基から6原子のヨウ素が遊離するので、この方法はきわめて精密な方法と考えられている。

(2)装置および実験操作法

(i)既往の報告を検討し、筆者らが改良した装置は図—



$\ast 1) V \times 0.0259 \times FK \times 100.5$
 ただしS:コンクリート試料中のNa量, mg
 $V: N/200 Na_2S_2O_3$ 標準溶液の消費量, ml
 FK : 1.7 以上の factor
 $0.0259 (N/200 Na_2S_2O_3 \text{ 溶液 } 1ml \text{ 中の } OCH_3 \text{ 相当量 } - mg)$

図-2 メトキシル基定量方法とその試薬

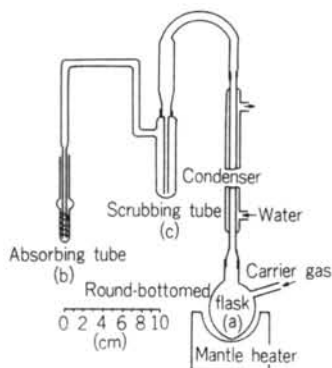


図-1 メトキシル基定量装置

1に示すとおりである。吸収管にらせん部分を設け、発生するヨウ化メチルと酢酸ナトリウム氷酢酸溶液の接触時間を増加するように改良を加えた。また、分解フラスコの加熱は予備実験ではグリセリン浴を使用した。反応温度を一定に保つようにマンツルヒーターを用いた。

(i)実験操作および使用した試薬類は、図-2のフローチャートに示すとおりである。

(3)測定条件

(i)試料の採取量がメトキシル基の測定値にどのような影響を及ぼすか検討するため0.49, 0.89, 1.09の試料量について検討した。この結果、図-3に示すとおり試料量、混和剤の添加量、測定値の変動係数の間に相関がみられ、試料量が多いほど、混和剤の濃度が高いほど変動係数が小さい傾向にあった。このことから、試料の

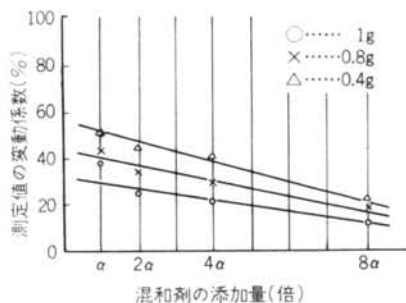


図-3 試料の採取量と測定値の変動 (a :標準量)

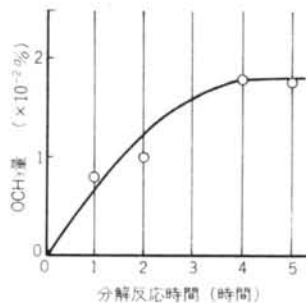
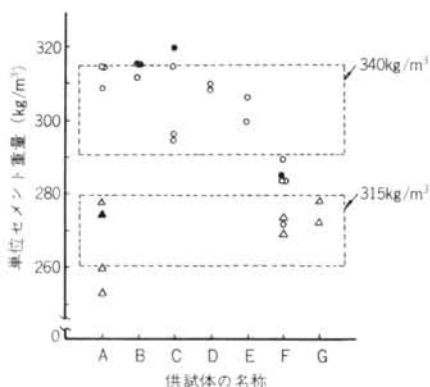


図-4 分解反応時間~OCH₃の関係

採取量を1gに規定した。

(ii)分解反応時間とメトキシル基量の関係は図-4に示すとおりであった。この図から試料の分解に必要な反応時間を4時間以上とした場合に、安定したメトキシル基量の測定が可能であることが確認され、反応時間を4時間に規定した。



図—5 コンクリート供試体中のセメント量の推定結果

3.3 実験結果と考察

3.3.1 セメント量の推定結果

コンクリート専門委員会F—18に準じた化学分析の結果は図—5に示すとおりである。○印は単位セメント量を 340kg/m^3 とした場合、△印は 315kg/m^3 の単位セメント量を使用した供試体を用いてセメント量の推定を行なった結果を示した。また●、▲印はそれぞれの単位セメント量に対応した供試体を他の試験所へ依託し、同時に分析して得た結果を図示したものである。点線で囲まれた部分は、それぞれのセメント量に対応した推定範囲を示している。

この結果から単位セメント量を推定する場合、計画調合表の 340kg/m^3 については $315\sim 291\text{kg/m}^3$ の範囲に、また 315kg/m^3 は $279\sim 261\text{kg/m}^3$ の範囲で、調合表のセメント量と比較すると $30\sim 50\text{kg/m}^3$ 少なく推定される傾向にあった。ここで計画調合表から算出した値を理論値^{注1)}とすると実測値との関係から、化学分析より推定したセメント量の回収率が求まる。この結果、平均回収率は87.3%であった。すなわち、セメント量の推定結果が混和剤の測定値に及ぼす影響は、換算係数1.15（コンクリートの材令180日の場合）で示されることが確認された。

なお、この理論値と実測値の偏差は、分析上の問題として、数グラムの分析試料がコンクリートを代表するか

注1) $C/C+S+G+Ad+W_{105}$

ただし、

C:セメント量 (kg/m^3)

S:砂 (kg/m^3)

G:砂利 (kg/m^3)

Ad:リグニン系混和剤 (kg/m^3)

W_{105} :コンクリートの105℃における含水率 (%)

なお、この含水率は硬化セメントの105℃における含水率25%を引用した¹⁶⁾。

混和剤の銘柄	理論式($\times 10^{-2}$) / 実験式($\times 10^{-2}$)	変動係数 (%)				回収率 (%)
		α	2α	4α	8α	
P	$Y=1.488X / Y'=0.697X$	35.58	24.02	21.10	15.71	46.84
Pc	$Y=1.546X / Y'=0.625X$	26.60	18.47	16.41	9.39	46.98
S	$Y=1.293X / Y'=0.589X$	27.90	14.67	9.11	12.86	45.74

注) α は混和剤の標準添加量を示す

表—6 メトキシ基の回収率

否か、コンクリート組成の変化（石灰の溶出、炭酸化、水分の増加など）、長期材令の場合にセメント中のシリカなどが塩酸に難溶性になることなどが考えられる。

3.3.2 メトキシ基の定量結果

(1)メトキシ基の回収率

コンクリート中のリグニン系混和剤に起因したメトキシ基の回収率を検討するため、まずリグニン系混和剤自身のメトキシ基量を測定した。この結果、銘柄P=5.95%、銘柄Pc=7.73%、銘柄S=5.17%であった。これに各混和剤の標準添加量（PおよびSは0.25%対セメント量、Pcは液状であるが固形分換算すると0.20%対セメント量）を考慮して、コンクリート中のセメント量に対するメトキシ基の理論量を算出し、理論式を求めた。一方、実験によって求めたメトキシ基量をプロットし、最小二乗法によって実験式を求め、先の理論式とからメトキシ基の回収率を求めた。この結果は表—6に示すとおりである。

回収率は混和剤中のメトキシ基量、および混和剤の銘柄による使用量の差異を考慮しても平均46.5%であった。したがって、残り53.5%はセメントに対する吸着現象によるものか、定量誤差と考えられる。また測定値の変動係数は、コンクリート中のリグニン系混和剤の濃度が高くなるほど小さくなる傾向にあった。

(2)セメント量と測定値の関係

リグニン系混和剤のセメントに対する吸着現象を検討するため、 340kg/m^3 と 315kg/m^3 のセメント量を使用したコンクリート供試体について測定を行なった。その結果は図—6に示すとおり、セメント量の差による有意差を認めることはできなかった。

(3)コンクリートの材令と測定値の関係

コンクリートの材令とメトキシ基の測定値の関係は図—7に示すとおりであった。材令180日の範囲まで、3銘柄の混和剤とも全く測定値に影響を及ぼすことがなかった。

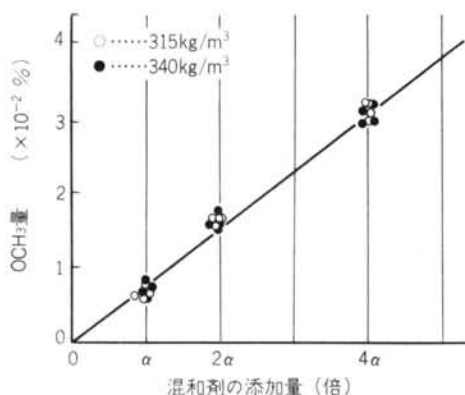


図-6 セメント使用量～ OCH_3 の関係 (α :標準量)

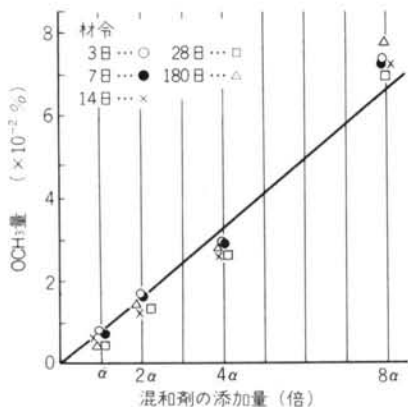


図-7 コンクリートの材令～ OCH_3 の関係 (α :標準量)

(4)混和剤の銘柄と測定値の関係

混和剤の銘柄別に添加量と混和剤中のメトキシル基量を算出すると、銘柄Pは $Y=0.01488X$ 、銘柄Pcは $Y=0.01546X$ 、銘柄Sは $Y=0.01293X$ で示される。(Xは添加量の倍数を表わす)すなわち、銘柄PとPcはほぼ同量のメトキシル基を含有し、銘柄Sはやや少ない傾向にあることが分かる。実験の結果、図-8に示すとおり前述の傾向を実証している。この銘柄によるメトキシル基量の差異は樹種、製造法(脱メチル、脱メトキシル処

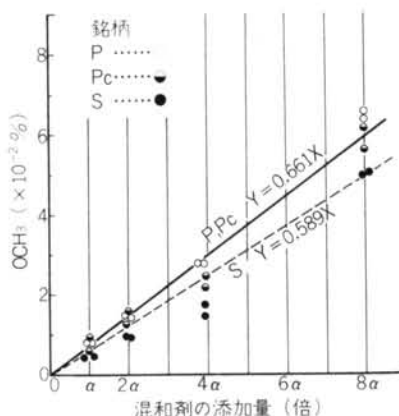


図-8 混和剤の銘柄～ OCH_3 の関係 (α :標準量)

理)、化学成分の相違によるものと判断することができ。なお、筆者らの予備試験の結果(表-3)からも銘柄Pcは広葉樹、銘柄Pは針葉樹+広葉樹、およびSは針葉樹であった。一般にメトキシル基量は広葉樹>針葉樹の傾向にあり、このことから実験結果の妥当性が確認できる。

すなわち、銘柄PおよびPcは $Y=0.661X$ 、Sは $Y=0.589X$ と、混和剤の銘柄によって2本の検量線が得られることが明らかとなった。

(5)ヨウ素滴定法の定量精度

ヨウ素滴定法を応用したコンクリート中の混和剤に起因するメトキシル基の定量精度は、表-7に示すとおりである。ここで、メトキシル基の測定範囲と、これにセメント量の推定誤差を関与させた場合の精度、すなわち定量範囲の2つに別けて考えた。

この結果、ヨウ素滴定法による測定範囲は、混和剤の各添加量に対し銘柄PおよびPcは ± 0.62 倍、銘柄Sについては ± 0.69 倍の範囲であることが確認された。また定量範囲は、混和剤の添加量に対して定量値の下限の値を1.15で除した値で示されることを表わしている。

また、各検量線の標準偏差(σ_y)は銘柄PおよびPcが

混和剤 の銘柄	検量線	標準偏差 (wt%)	回収率 (%)	検出限界 (wt%)	*1) 測定範囲	*2) セメント 量換算係 数	定 量 範 囲 (倍)			
							α *3)	2α	4α	8α
P, Pc	$Y=0.661X \times 10^{-2}$	$\sigma_y=0.409 \times 10^{-2}$	46.91	0.0446	± 0.62	1.15	0.33 1.62	1.20 2.62	2.94 4.62	6.42 8.62
S	$Y=0.589X \times 10^{-2}$	$\sigma_y=0.407 \times 10^{-2}$	45.74	0.0497	± 0.69	1.15	0.27 1.69	1.14 2.69	2.88 4.69	6.36 8.69

*1) 混和剤の各濃度に対する範囲を示す

*2) コンクリートの材令180日の場合を示す

*3) 混和剤の標準添加量を示す

表-7 ヨウ素滴定法の定量精度

0.409 $\times 10^{-2}$ wt%, 銘柄 S が 0.0407 $\times 10^{-2}$ wt% であった。 $2\sigma_y$ を検出限界とすると P および Pc は 0.0446wt% であり, S は 0.0497wt% となる。これは、コンクリート中のリグニン系混和剤が標準量添加（銘柄 P の場合, 0.25% 対セメント量）された場合, 0.039wt% であることを考えると, 検出感度がきわめて悪いことを表わしている。

3.4 要約

以上の実験結果を要約すると、次のとおりになる。

- (1)セメント量の推定試験結果から、推定されたセメント量は計画調査表の単位セメント量と比較して、30～50 kg/m³ 少なく推定される傾向にあった（ただしコンクリートの材令が180日の場合）。調査表から計算した理論値と、化学分析によるコンクリート供試体中のセメント量の実測値から回収率を求めると88.4%であった。したがって、セメント量の推定誤差が測定値に及ぼす影響は、換算係数1.15で示される。
- (2)ヨウ素滴定法によるコンクリート中のリグニン系混和剤に起因するメトキシル基の回収率は、平均46.5%であった。
- (3)材令とメトキシル基の測定値の関係は、材令180日まで3銘柄の混和剤とも測定値に影響を及ぼさなかった。
- (4)混和剤の銘柄と測定値の関係は、混和剤 P と Pc が $Y = 0.661X$, S が $Y = 0.589X$ と銘柄によって2本の検量線が作成された。
- (5)ヨウ素滴定法の検出限界は 0.0446wt% であり、一般にコンクリート中に標準量添加された混和剤の濃度を 0.039wt% とすると、検出感度がきわめて悪いことが確認できた。

§ 4. PGC法によるリグニン系混和剤の定量

3.4の要約に示すとおり、ヨウ素滴定法は§ 2. で述べた定量法に関する問題点の解決について、定量精度および信頼度の観点から十分でないことが明らかになった。

そこで筆者らは、以下に示すPGC法を応用した定量法の検討を行なった。

4.1 実験材料

実験材料は3.1の(i), (ii), (iii)に準じたものを用いた。

4.2 実験方法

4.2.1 実験計画

実験計画は、表—4に示す要因と水準を採用した。

4.2.2 供試体と測定試料

(i)供試体は3.2.2(i)で作製したものをを用いた。

(ii)測定試料の調製は3.2.2(ii)に準じて行なった。ただし、試料の乾燥温度はすべて60℃を採用した。

4.2.3 セメント量の推定試験

硬化コンクリート中のセメント量の推定は、3.3.1の結果を用いた。

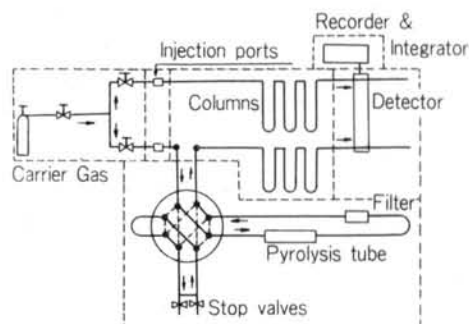
4.2.4 PGCによる定量方法

高分子の熱分解生成物をガスクロマトグラフ (GC) で分析する試みは、約20年前Davison 他¹⁰⁾によって初めて発表された。それ以後、GCカラム(分離管)、検出器および熱分解装置の開発が進み、高分子の熱分解に関する基礎的な研究がされ、最近では高分子の微細構造や分解機構の解明に用いられるようになった¹³⁾。

GCはその原理から分析対象とされる試料は気体状態になりうるもの、すなわち分離カラムの温度で一定限度以上の蒸気圧を持ちうるものに限定される。一方、高分子材料は通常のGCで用いられる温度(常温～約300℃)ではほとんど蒸気圧をもっていない。したがって高分子の分析を行なう場合は、熱的あるいは化学的手法などを用いて高分子を分解し、より高いフラグメントにしてGC測定をする必要がある。これらのことを考慮して、筆者らはGCに熱分解付属装置を取り付け測定する方法を検討した。

(1)装置

実験に使用した装置は、熱分解装置 PYR-1A を島津ガスクロマトグラフ (GC-4B) に接続して用いた。装置の構成および流路は図—9に示すとおりである。分析対象となる試料をある所定の温度の分解管に導入し、管内をチッ素ふん囲気とする。熱分解された各成分は、キャリアーガスによって一定温度のカラムに一定流量で送りこまれる。ここで、図—10に示すように試料中の各成分はカラムを通過する間に、分解管内の充てん剤による吸着力あるいは分配力の差によって、カラム内の移動速



図—9 PGCの構成と流路

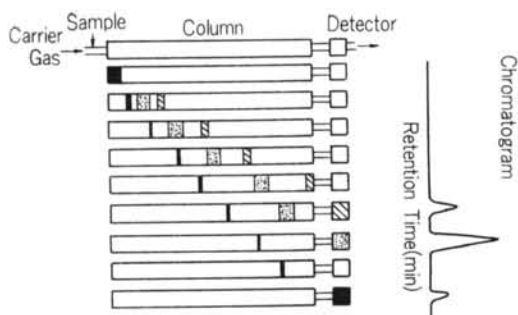


図-10 GCの分離機構

度に差が生じる。カラム内につめた充てん剤に対して、分子間力の小さい成分は短時間に、分子間力の大きい成分は長時間で通過し、各成分量の大小に応じたシグナルとして時間を追ってクロマトグラムが描かれる。

(2)測定条件

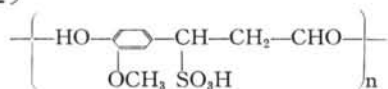
PGC法の測定条件で最も重視すべきことは、得られたクロマトグラムがその物質の特徴を良く現わしていること、および2次生成物の2次分解や再結合をできる限り防ぐよう配慮することである。クロマトグラムに描かれたピークのパターンは、熱分解温度とカラム温度の2つの因子によって決まる。すわわち、分解温度の適温とは、小さい分解生成物（クロマトの前方に集まるもの）になるべく少なく、他のものと識別する手がかりとなるような位置に主ピークが現われる温度である。さらに、分析しようとする試料に対して、どのような種類の充てん剤を選定すべきかなど多くの検討すべき要因が存在する。筆者らは、表-8に示す条件設定のための検討を行ない、次の指針を得た。

(i)充てん剤

充てん剤の選定は、分析する試料の高沸点物質をとらえるか、低沸点物質かによって異なり、また分析する成分の濃度（感度）によっても異なる。リグニン系混和剤の分解生成物は、リグニンの化学構造^{注2)}から酸素を含む低沸点化合物が多量に検出される可能性があり、これらに対応できることが選定条件となる。すなわちリグニンが極性物質であること、高感度測定が可能なこと、および試料中の水分の影響を無視できることなどである。

実験では、表-9に示す5種類の充てん剤を検討した。この結果、含酸素溶剤、低級脂肪酸の分離に用いられる強極性の充てん剤であるPEG-6000を用いた場合が最もピークの分離が優れ、高感度測定（ 10^4Mg , $16 \times 0.01 \text{V}$ ）

注2)



要 因	水 準
充てん剤の選定	1) OV-17, 2) PEG20M, 3) DC550, 4) PEG1000, 5) PEG6000
分解生成物の直線性	パイログラム上の各分解生成物
熱分解温度	1) 400℃, 2) 500℃, 3) 600℃, 4) 700℃, 5) 800℃
チューブ時間	1) 0.5分, 2) 1分, 3) 2分, 4) 3分, 5) ∞
分解時間	1) 1秒, 2) 3秒, 3) 5秒, 4) 7秒, 5) 9秒
試料の採取量	1) 5mg, 2) 10mg, 3) 15mg, 4) 20mg
試料の乾燥温度	1) 60℃, 2) 105℃, 3) 150℃, 4) 300℃, 5) 400℃
操作棒の材質	1) ステンレス線, 2) ガラス(製), 3) 白金線

表-8 PGCの条件設定

が可能であった。

(ii)定量対象ピーク

(i)で選定した充てん剤PEG-6000を用いて、分解生成物の直線性について検討を行なった。この結果、図-11に示すとおり、リテンションタイム（以下 Rt. と略す：ガスクロの保持時間）5分付近の生成物のみが最も良い直線性を示した。この直線性を示した分解生成物の成分を GC-MASS（ガスマス）測定によって同定した結果、メタノールであることが確認された。なお、試薬のメタノールを標準物質として熱分解を行なっても、同じ Rt. が得られることから確認できる。

このメタノールのピークに着目して、以後の条件設定を行なった。

(iii)熱分解温度

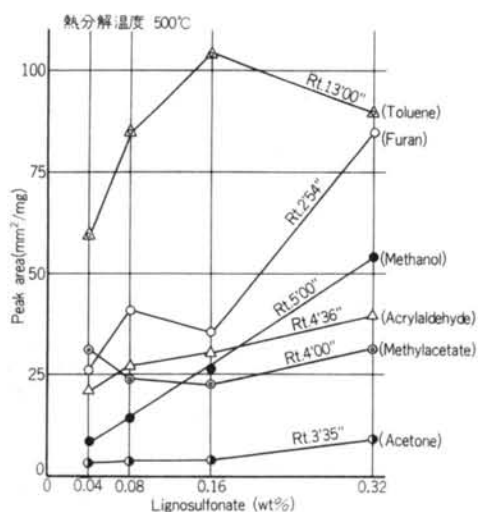
熱分解温度の検討は、分解管の温度を種々かえメタノールのピーク面積がどのように変化するかを調らべるもので、一般には生成物の最も多い温度を設定する。この分解温度と分解生成物（メタノール）との関係は、図-12に示すとおりである。

分解温度 500℃ 付近でピークは極大を示した。

一方、実際の測定を想定して、リグニン系混和剤の添加されていないコンクリート試料（ブレン）と標準量の4倍に相当するリグニンを含有する試料について検討した。図-13に Rt. 5分付近のパイログラムを示した。図-13より、ブレンには定量対象成分であるメタノールのピークが存在しないことが分かる。ところが、Rt. 5分付近にピーク A およびピーク B の妨害成分（微量なため GC-MASS による同定は不可能）が存在し、これが

充てん剤 名称	液 相 名 (推奨温度)	液相量 (%)	担 体 名 (粒度, mesh)	主 な 用 途
OV-17	Silicone OV-17 (20~300)	3	Shimalite W (80~100)	高沸点化合物 微極性
PEG20M	Polyethyleneglycol 20M (70~210)	25	Shimalite (60~80)	炭化水素, 溶剤一般(Ex. アルコール, エステル, ケトン) 強極性
DC550	Silicone DC550 (~200)	10	Flusin T6 (40~60)	炭化水素 微極性
PEG1000	Polyethyleneglycol 1000 (20~120)	15	Shimalite F (20~80)	低級アルコール, 含水溶剤 強極性
PEG6000	Polyethyleneglycol 6000 (65~200)	10	Shimalite TPA (60~80)	含酸素溶剤, 高沸点化合物, 低級脂肪酸 強極性

表—9 充てん剤の種類と性能



図—11 分解生成物の直線性

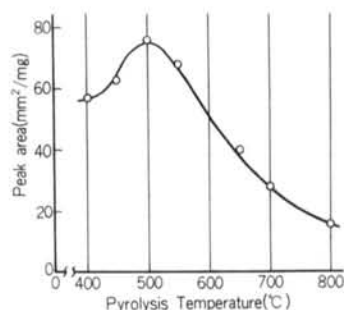
分解温度によって図—14に示すように変化するため、キャリブレーションの際に誤差を生ずる原因となっていることが確認された。

そこで、これらの妨害成分を消去する手段として、筆者らは次の方法を検討した。

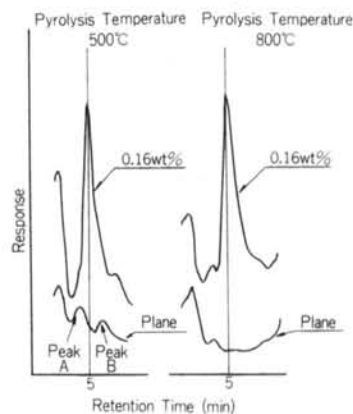
①試料を事前に150℃で12時間熱処理する。この熱処理によってメタノールのピークを消去し、この時の値をブレンとする方法。

②図—14から熱分解温度を800℃に設定し、妨害ピークを消去する方法。

この結果、①および②とも妨害ピークの除去が可能であるが、②の方法を採用することによってより迅速な定量分析ができることを確認した。



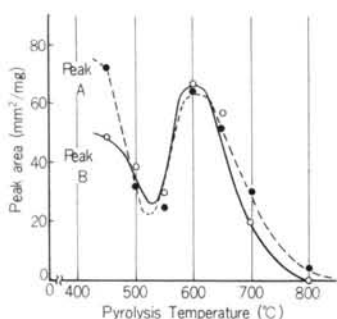
図—12 分解温度～分解生成物の関係



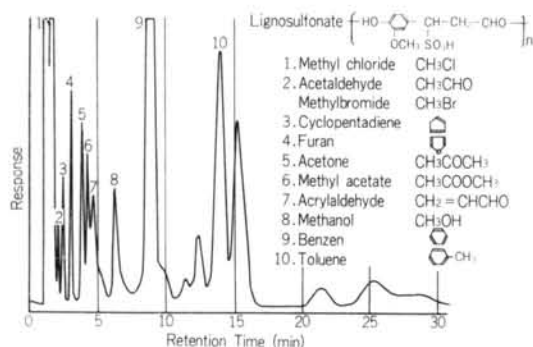
図—13 分解温度500℃および800℃のピログラム

なお、800℃におけるリグニン系混和剤のピログラムは図—15に示すとおりである。各ピークの番号に相当する分解生成物は、GC-MASS測定から同定したものである。また、800℃における定量ピークであるメタノールのRt.は6分10秒付近である。

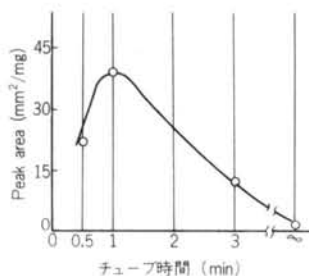
(iv)チューブ時間



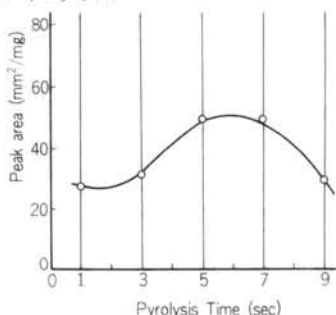
図—14 分解温度によるピークA，ピークBの挙動



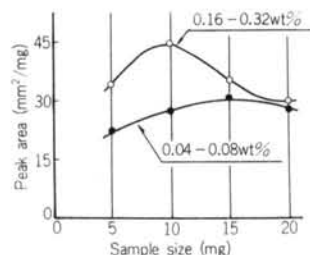
図—15 リグニン系混和剤の800℃におけるバイログラム



図—16 チューブ時間～分解生成物の関係



図—17 分解時間～分解生成物の関係



図—18 試料量～分解生成物の関係

分解管内のキャリヤガス流路中に、試料を放置する時間をチューブ時間と呼ぶ。このチューブ時間と分解生成物量との関係は、図—16に示すとおりである。この結果から、チューブ時間はメタノール量の極大値を示した1分間を採用した。

(v) 分解時間

分解時間とは、熱分解温度を800℃、チューブ時間を1分間に設定したとき、試料が分解管中に放置される時間を表わす。この分解時間と分解生成物量との関係は図—17に示すとおりである。

分解時間が5秒から7秒の時にピークは極大を示し、

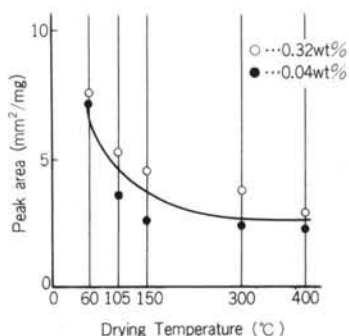
試料		Lignosulfonate
条件		
Pyrolysis Temperature	(°C)	800
Column L	(m)	5
ID	(mm)	3
Temperature	(°C)	70
Temperature Rate	(°C/min)	—
Packing		PEG—6000
wt%		10
Support		Shimalite TPA
Mesh		60—80
Detector		FID
H ₂ Flow Rate	(kg/cm ²)	0.6
Air Flow Rate	(kg/cm ²)	0.8
Temperature	(°C)	230
Carrier Gas		N ₂
Flow Rate	(ml/min)	35
Range	(×0.01V)	16
Sensitivity	(MΩ)	10 ⁴

表—10 GCの分析条件

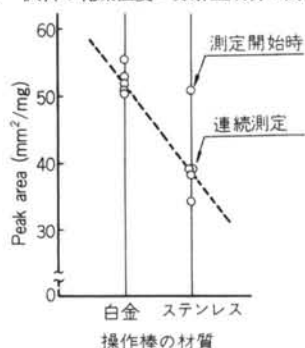
7秒以後は急激な減少を示した。この結果から、分解時間を5秒に規定した。

(vi) 試料量

試料の採取量と分解生成物量との関係は図—18に示すとおり、試料中混和剤の濃度によって2本の曲線で示された。試料の採取量を決定する基準は、Y軸に示されるピークの定量精度および再現性を含めた観点から検討した。この結果、コンクリート中のリグニン系混和剤の濃度が低い場合(0.04～0.08wt%)は15mgを、また高濃度の場合(0.16～0.32wt%)は10mgが適当であることを確認した。



図—19 試料の乾燥温度～分解生成物の関係



図—20 操作棒の材質～分解生成物の関係

(iv) 試料の乾燥温度

試料調製における乾燥温度は、4.2.2(ii)ですべて60℃としたことを述べた。この根拠は図—19に示すとおり、乾燥温度によってメタノールの生成量が変化することによるものである。乾燥温度が60℃を越えると、メタノール量は急激に減少する傾向にあった。この結果から、通常試料の乾燥温度として用いられている105℃という温度は、筆者らの実験では不適当であった。さらに、乾燥温度を60℃とした場合、リグニン系混和剤の濃度による測定値の偏差が最も少ない傾向にあった。なお、セメント量の推定試験では105℃乾燥を行っており、このPGC用試料の乾燥温度を60℃とすることによって、含水量補正をする必要がある。乾燥条件と完全水和したポルトランドセメントの含水量の関係¹⁶⁾は、105℃において25%、60℃において31.5%である。この値をもとに計算してみると、60℃乾燥とした場合には約1%試料重量が大きい傾向にある。すなわち、PGC法によって定量された混和剤の濃度に換算係数1.01（使用セメント量：10%～20%の範囲）を乗ずれば補正ができる。

本実験では、すべてこの換算係数1.01を用いた。

(v) 操作棒の材質

試料を白金ボートに採取し、これを熱分解炉の分解管（石英製）へ挿入するための操作棒の材質は、通常ステ

ンレス線が用いられている。図—20に示すようにステンレス線を用いた場合は、連続測定によりカーボンが付着し、その上に分解生成物が吸着されるため、メタノールが急激に減少する傾向にあった。これを白金線とすることによって吸着現象を防止することができ、たえず一定の定量値を得ることが可能となった。また、ガラス製の操作棒についても検討したが、白金線と同様な傾向を示した。

以上の検討から筆者らは、測定条件として、GCの分析条件は表—10に示すように、またその他の条件は以下のように設定した。

- ① 充てん剤は強極性のPEG-6000を採用した。
- ② 定量対象ピークはメタノールに着目した。
- ③ 熱分解温度は800℃に設定した。
- ④ チューブ時間は1分間を採用した。
- ⑤ 分解時間は5秒間を採用した。
- ⑥ 試料量はコンクリート中のリグニン系混和剤の濃度が高濃度の場合を10mgに、低濃度の場合を15mgとした。
- ⑦ 試料の乾燥温度は60℃とした。
- ⑧ 操作棒の材質は白金線とした。

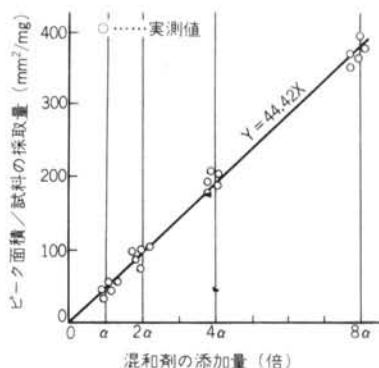
4.3 実験結果と考察

(1) 理論値の検討

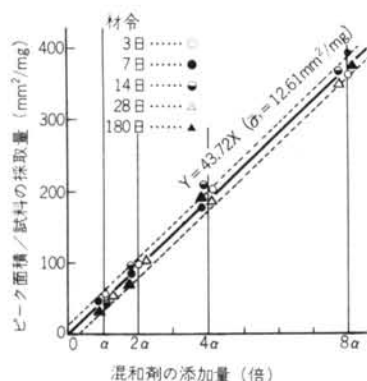
理論値は、1：2（重量比）のセメントモルタルを標準物質として用いた。またリグニン系混和剤の添加量は、実際のコンクリート試料を測定する場合を想定して、その濃度が一致するように、セメント量に対して0.1wt%から0.8wt%の範囲とした。図—21に、標準物質の測定から求めた理論式とコンクリート試料の実測値との関係を示した。この結果、実測値が理論式 $Y = 44.42X$ に一致する、良い直線関係を示していることが確認された。

(2) 回収率

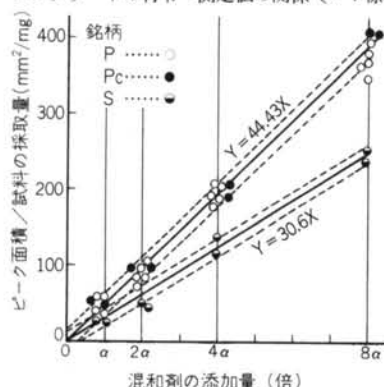
理論式 $Y = 44.42X$ と、図—21の実測値を最小二乗法



図—21 標準物質による検量線～測定値の関係（ α ：標準量）



図—22 コンクリートの材令～測定値の関係 (α:標準量)



図—23 混和剤の銘柄～測定値の関係 (α:標準量)

で求めた式 (セメント量 $340\text{kg}/\text{m}^3 \cdots Y = 43.73X$, セメント量 $315\text{kg}/\text{m}^3 \cdots Y = 44.08X$) との比を回収率として表わすと, 回収率は, おおの98.42%と99.17%であった。

(3) コンクリートの材令と測定値の関係

コンクリートの材令が測定値にどのような影響を及ぼすか, 材令3日から180日の範囲で検討を行なった。この結果, 図—22に示すとおり $Y = 43.72X$ と理論値にほぼ一致し, 材令による測定値の影響は認められなかった。

(4) 混和剤の銘柄と測定値の関係

図—23に代表的な3社の混和剤についての測定結果を示した。銘柄PおよびPcは $Y = 44.43X$ の直線によって示され, 銘柄Sは $Y = 30.60X$ となり, 混和剤の銘柄によって測定値に差が生じ, 2本の検量線が得られた。この原因は, 表—3に示したリグニン系混和剤の品質によるものと考えられる。なお, §3.に述べたヨウ素滴定法による定量においても同じような傾向が得られた。

(5) セメント量と測定値の関係

本実験におけるセメント使用量は, $340\text{kg}/\text{m}^3$ と $315\text{kg}/\text{m}^3$ の2水準を採用した。測定結果では, 混和剤のセメントに対する吸着現象が全く見られず, 両セメント量ともに $Y = 49.55X$ の実験式が得られた。

(6) PGC法の定量精度

4.3(1)～(5)に示した結果と考察から, PGC法の定量精度を検討すると概ね表—11のようにまとめることができる。表—11から, PGC法の測定精度は, 混和剤PおよびPcが混和剤の各添加量に対して ± 0.04 倍の範囲に, 混和剤Sが ± 0.18 倍の範囲で定量できることを示している。

また, コンクリート中のセメント量の推定誤差を考慮した場合の最終的な定量範囲は, 混和剤の各濃度における測定範囲の下限を1.15 (コンクリート材令180日の場合) で除した範囲で表わされることを示している。

さらにPGC法によって求めた銘柄P, PcとSの検量線の標準偏差 (σ_y) は, それぞれ $1.88\text{mm}^2/\text{mg}$ および $5.25\text{mm}^2/\text{mg}$ であり, $2\sigma_y$ を検出限界とすると $0.0031\text{wt}\%$ $0.0129\text{wt}\%$ となる。これは §3.で述べたヨウ素滴定法による検出限界 $0.0446\text{wt}\%$ と比較して, 約10倍の検出感度をもっていることが確認できた。

4.4 要約

4.3に示した実験結果を要約すると次のとおりとなる。

(1) PGC法を応用することによって得られたパイログラムは, その物質特有のピークパターンを示す。したがっ

混和剤 の銘柄	検 量 線	標 準 偏 差 (mm^2/mg)	回 収 率 (%)	検出限界 ($\text{wt}\%$)	測定範囲 (倍)	セメント 量換算係 数	定 量 範 囲 (倍)			
							$\alpha^{*3)}$	2α	4α	8α
P, Pc	$Y = 44.1X$	$\sigma_y = 1.88$	99.16	0.0031	± 0.04	1.15	0.83	1.70	3.44	6.92
							1.04	2.04	4.04	8.04
S	$Y = 29.3X$	$\sigma_y = 5.25$	—	0.0129	± 0.18	1.15	0.71	1.58	3.32	6.80
							1.18	2.18	4.18	8.18

*1) 混和剤の各濃度に対する範囲を示す

*2) コンクリートの材令180日の場合を示す

*3) 混和剤の標準添加量を示す

表—11 PGC法の定量精度

て、コンクリート中の各種の微量な混和剤を識別することが可能となる。

(2) 定量成分が微量であったり、セメントに対する吸着現象が無視できないような場合に、PGC法はきわめて有効な分析手法となる。

(3) リグニン系混和剤を定量する場合は、定量対象ピークとして、Rt. 6分10秒付近のメタノールに着目することによって直線性の良い検量線を作成することができる。

(4) PGC法は理論値と実測値が非常に良く一致する。

(5) コンクリートの材令は、測定値に影響を及ぼさない。

(6) 混和剤の銘柄によって、P、PcとSの2本の検量線が得られる。

(7) PGC法の定量精度は、混和剤の各添加量に対して±0.04倍の測定範囲で示され、またセメント量の推定誤差を考慮した場合は、混和剤の各添加量における測定範囲の下限を1.15（コンクリート材令180日の場合）で除した範囲で表わされる。

(8) 試料の乾燥温度を60℃としたことによる試料量の重量換算は1.01である。

(9) PGC法の検出限界は0.0031wt%であり、§3.で述べたヨウ素滴定法の検出限界0.0446wt%と比較して約10倍の検出感度をもっている。

§ 5. 現場採取試料による実験

本章では§3.、§4.で検討したヨウ素滴定法およびPGC法を現場採取試料に適用し、定量法の確認実験を試みた。測定試料の調製および測定条件、コンクリート中のセメント量の推定は前述した方法を採用した。

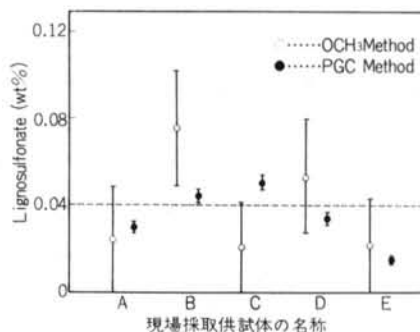
5.1 試料の詳細

現場から採取した供試体は直径100mm、高さ200mmであ

り、その詳細は表—12に示すとおりである。なお供試体はすべてリグニン系混和剤(銘柄:P)を使用しており、その材令は3日から28日であった。また、養生はすべて現場標準養生のものであった。

5.2 実験結果と考察

検量線は、§3.および§4.で求めたヨウ素滴定法については $Y=0.661X$ を、PGC法は $Y=44.08X$ を使用した。また、コンクリート中のセメント量の推定結果およびその換算係数は表—12に示すとおりである。これらを使用して、現場採取試料中のリグニン系混和剤の定量を行った。結果は図—24に示すとおり、PGC法がヨウ素滴定法よりもきわめて精度良く定量できることが確認できる。また、試料BについてPGC法では標準添加量を示しているが、ヨウ素滴定法では混和剤添加量の許容範囲(筆者らの実験では2倍まで)を越える1.2倍から2.5倍の定量範囲を示した。A、E、Dの試料は、ヨウ素滴定法の定量範囲にPGC法の範囲が包含され、双方の定量値の妥当性とPGC法の測定が高感度であることを表わしている。



図—24 ヨウ素滴定法およびPGC法による現場試料中のリグニン系混和剤の定量結果

現場採取 試料の名称	材令 (日)	単位容積重量 (kg/m³)					水セメント 比 W/C (%)	コンクリート中のセメント量 (wt%)			
		セメント	砂	砂利	水	混和剤 銘柄P		調査表から a	F—18法か ら b	回収率 b/a×100	換算係数 a/b
A.	7	314	798	1015	179	0.785	57.0	15.23	13.56	97.33	1.03
B. 地中梁 B2 F床	28	334	762	1059	170	0.835	50.8	14.92	13.18	90.15	1.11
C. 地中梁 B2 Fスラブ	7	334	762	1059	170	0.835	50.8	14.92	13.08	89.61	1.12
D. B2 F B1 F	3	334	762	1059	170	0.835	50.8	14.92	13.33	91.29	1.10
E.	28	337	809	986	180	0.842	53.4	15.20	—	—	—

表—12 現場採取試料の調査とセメント量の推定結果

5.3 要約

現場採取試料を対象として、ヨウ素滴定法とPGC法による定量実験を行なった。この結果、測定精度および感度はPGC法の方がきわめて良く、信頼度の高い方法であることが確認できた。また、従来の報告ではセメント量の推定誤差を無視していたが、筆者らは別に換算係数を実験から設定し、最終的な定量範囲を求めた。この換算係数は、セメント量の推定に際し材令によってコンクリート中の推定セメント量が変化し、筆者らの確認では1.11（材令3日～28日）から1.15（材令180日）であり、推定セメント量も88%～100%の範囲にあった。これらを考慮することによって、より高い信頼度を持った定量法とすることが可能と考えられる。

§ 6. PGC法による多環芳香族系混和剤の定量

本章では、PGC法の1応用例としてナフタレン系混和剤（主成分：β-ナフタレンスルホン酸ナトリウム塩縮合物）について検討を試みた。

6.1 測定条件

PGC法の分析条件は、表—13に示すとおりである。§ 5. のリグニン系混和剤の定量では、充てん剤としてPEG-6000を使用した。ナフタレン系混和剤の場合は分解生成物として高沸点のものが多いこと、ベンゼンに類似してナフタレン系の試料は極性がないことなどによって、表—8に示す微極性のOV-17を選定した（極性カラムで無極性物質を定量するとピークがテーリングしやすい傾向にある）。

熱分解温度は700℃を、カラムは1分間に5℃の昇温で50℃から130℃の範囲を採用した。

6.2 実験結果と考察

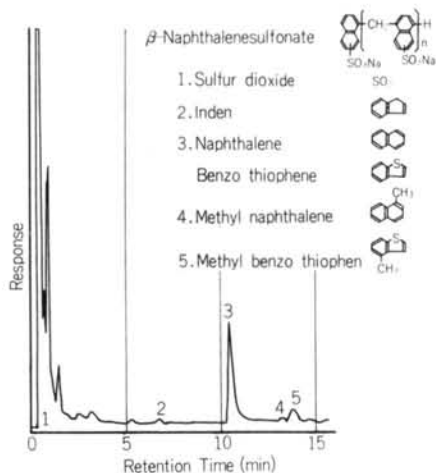
(1) 定量対象ピーク

ナフタレン系混和剤の700℃におけるパイログラムは図—25に示すとおりである。これらのパイログラムは、ナフタレン系特有なパターンを示している。パイログラム上のピーク番号に相当する分解生成物はGC-MASSによって同定した。実験で着目したピークは、Rt. 10分30秒のナフタレンのピークである。なお、このナフタレンのピークは極く微量（ナフタレンの $1/100$ 程度）のベンゾチオフェンを含んでいる。

(2) 検量線の作成

条 件	試 料	β-Naphthalen-sulfonate
Pyrolysis Temperature	(°C)	700
Column L	(m)	1
ID	(mm)	3
Temperature	(°C)	50—130
Temperature Rate	(°C/min)	5
Packing		OV—17
wt%		3
Support		Shimalite W
Mesh		80—17
Detector		FID
H ₂ Flow Rate	(kg/cm ²)	0.6
Air Flow Rate	(kg/cm ²)	0.8
Temperature	(°C)	270
Carrier Gas		N ₂
Flow Rate	(ml/min)	40
Range	(×0.01V)	2
Sensitivity	(MΩ)	10 ²

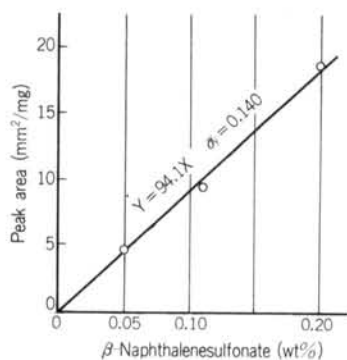
表—13 PGCの分析条件



図—25 ナフタレン系混和剤の700℃におけるパイログラム
検量線は1：2（重量比）のセメントモルタルに、3種類の濃度のナフタレン系混和剤を添加したものを用いた。測定結果は図—26に示すとおり、 $Y=94.1X$ ($\sigma_y=0.140\text{mm}^2/\text{mg}$) の良い直線性を示し、定量に十分適用できることが確認された。

6.3 要約

PGC法を応用することによって、コンクリート中の



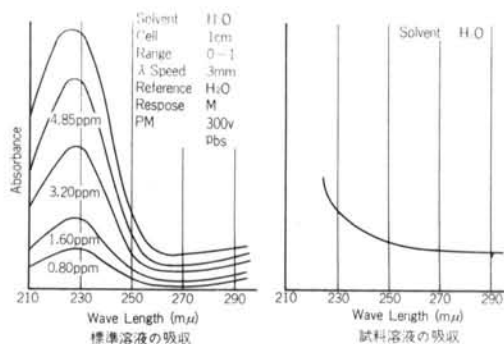
図—26 ナフタレン系混和剤の検量線

リグニン系混和剤だけでなく、ナフタレン系混和剤も定量できることが明らかとなった。このナフタレン系の化合物は、通常紫外領域において $229\text{m}\mu$ に極大吸収を示し、この特性吸収を利用して定性および定量分析が可能である。図—27に、ナフタレン系混和剤を含む標準液とナフタレン系混和剤を含む炭酸カルシウム乾燥粉末を純水で抽出した試料液の紫外線吸収スペクトルを示した。標準液の $229\text{m}\mu$ の吸収は各溶液濃度に比例したピーク高さを示すが、一方、抽出液は $229\text{m}\mu$ に全く吸収を示さない。すなわち、カルシウム塩に吸着されているため、純水で抽出しても検出できないことを表わしている。

このような吸着現象をとまなう場合でも、PGC法を応用することによって微量成分の定量が可能であることを6.2の結果から確認した。

§ 7. 結論

以上のように、PGC法を応用することによってコンクリート中の微量な各種混和剤を迅速に精度良く定量で



図—27 ナフタレン系混和剤の紫外線吸収スペクトル

きることが実証された。特に混和剤のセメントに対する吸着現象に対して、熱分解方法を採用することによって解決をはかった。また、これらの混和剤自身がセメント量によって規定されているため、コンクリート中のセメント量の推定試験をとまなうが、この場合推定セメント量の誤差を考慮した報告はなされていない。本報告では、これを定量範囲として含めて考えることによって、より信頼性の高い定量方法とすることができた。

これによって、§ 2.で述べた既往の研究報告の定量方法に関する問題点を十分に解決することが可能と考えられる。

最後に、ヨウ素滴定法による測定およびセメント量の推定試験にあたり、長谷川雅春君の協力をいただいた。また、島津製作所東京研究所橘和丘陽氏にはGC-MASS測定についての協力をいただいた。ここに記して感謝の意を表する次第である。

<参考文献>

- 1) Pregl-Roth: "Quantitative Organische Mikroanalyse (7. Aufl.)" Springer (1958)
- 2) F. Vieböck & C. Brecher: Ber. deutsch. Chem. Ges., Bd. 63, (1930) p. 3207
- 3) E. G. Swenson: "Detection of Lignosulfonate Retader in Cement Suspensions and Pastes", ASTM STP-266 (1960) pp. 159~169
- 4) A. S. Wexler: "Use of Ultraviolet Spectrophotometry in Determining Lignosulfonate Additions in Cement" Materials Reserach & Standards, Vol. 3 (1963) pp. 364~368
- 5) Shima & Nishi: "Determination of Saccharose in Hydrated Cement" Semento Gijutsu, Vol. 17 (July 1964) pp. 106~109
- 6) W. G. Hime: "Use of Infrared Spectrophotometry for the Detection and Identification of Organic Additions in Cement and Admixtures in Hardened Concrete" ASTM STP-395 (1965) p. 18
- 7) 吉原卓二他: "セメント技術年報 XX (1966)" pp. 254~258

- 8) 長谷部厚他：セメントコンクリート No.344 (Oct. 1975) pp. 20~23
- 9) F. Viehöch & A. Schwappach: Ber. deutsch. Chem. Ges., Bd. 63 (1930) p. 2818
- 10) 丸田俊久他："セメント硬化体中の有機質混和剤の定量" 第31回セメント技術大会講演要旨集(昭52.5) pp. 61~62
- 11) 千手諒一他："亜硫酸廃液中のリグニンスルホン酸の新定量法(コロイド滴定)" 紙パルプ技術誌 Vol. 7 (1953) pp. 166~170
- 12) 祖父江寛他："天然リグニンの赤外吸収スペクトル" 工業化学雑誌 第61巻第9号(1958) pp. 1070~1073
- 13) 八浜義和："総説リグニン化学最近の進歩" 工業化学雑誌 第61巻第9号(1958) pp. 1055~1061
- 14) W. H. T. Davison: Chem. Ind., (1956) p. 1356
- 15) 庄野利之：分析機器 第6巻(1968) p. 443
- 16) 狩野春一："コンクリート技術事典" オーム社 (昭43) pp. 455~456
その他、本論文の執筆にあたり以下の文献を参考にした。
- 17) W. O. McReynolds: "Gas Chromatographic Retention Data" Preston Technical Abstracts Company (1966)
- 18) ASTM Committee E-14: "Index of Mass Spectral Data" (1969)
- 19) H. Budzikiewicz 他："Mass Spectrometry of Organic Compounds" 丸善 (1973)
- 20) 日本化学会編："ガスクロマトグラフィー(実験化学講座続9)" 日本化学会 (昭40)
- 21) 高木誠司："定量分析の実験と計算(2)" 共立出版 (昭47) pp. 398~401
- 22) L. Reich & S. S. Stivala: "ポリマーの分解" 化学同人 (1974)