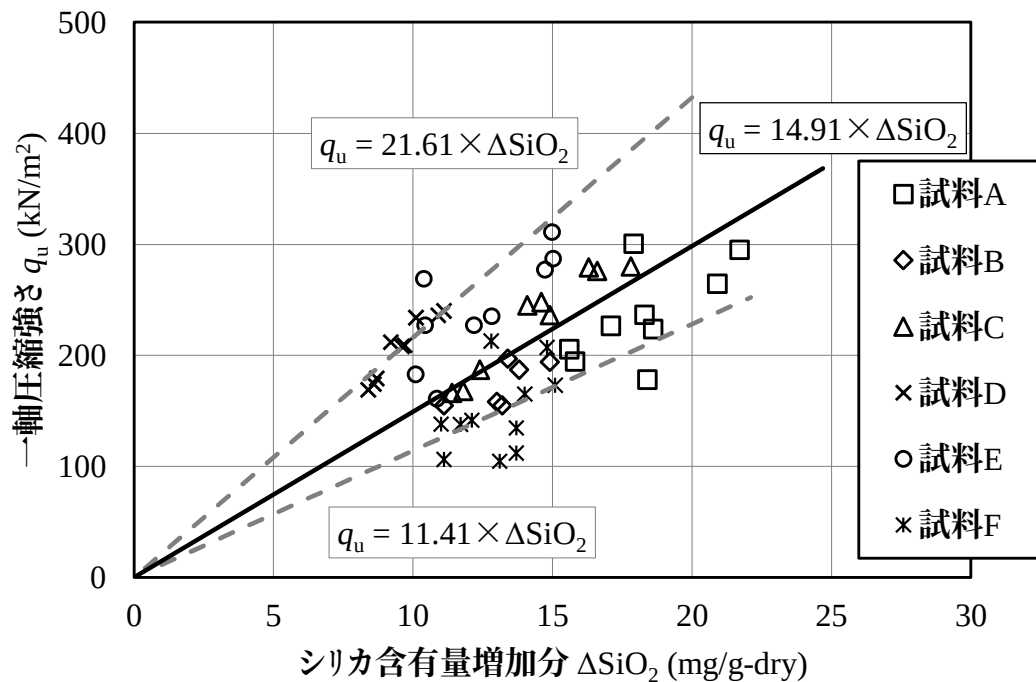


### 3.4 シリカ含有量試験

#### (1) シリカ含有量試験による改良強度の推定

室内配合試験で作製した供試体のシリカ含有量増加分( $\Delta\text{SiO}_2$ )と一軸圧縮強さ( $q_u$ )の関係を付属図-3.9に示す。 $q_u = 11.41 \sim 21.61 \times \Delta\text{SiO}_2$ の関係があり、平均して  $q_u = 14.91 \times \Delta\text{SiO}_2$  の関係となる。シリカ含有量は、土質によってバラツキが大きくなることがあるため、改良前のシリカ含有量を測定する際は、複数の試料で実施することが望ましい。特に土質が異なる場合は、土質ごとにシリカ含有量を測定し、増加分を算定する必要がある。シリカ含有量は、試料の乾燥重量当りの濃度 (mg/g-dry) に換算した値で示している。



|         | 試料A   | 試料B   | 試料C   | 試料D   | 試料E   | 試料F   |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 礫分(%)   | 0.0   | 22.2  | 34.9  | 28.6  | 0.9   | 22.8  |
| 砂分(%)   | 87.5  | 34.7  | 38.0  | 32.1  | 77.6  | 68.6  |
| 細粒分(%)  | 12.5  | 43.1  | 27.1  | 39.3  | 21.5  | 8.6   |
| D50(mm) | 0.186 | 0.110 | 0.290 | 0.170 | 0.200 | 0.900 |

付属図-3.9 土中のシリカ含有量の増加分と一軸圧縮強さの関係

## (2) シリカ含有量試験方法<sup>10)</sup>

浸透固化処理工法において使用する薬液の固化成分は、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) ゲルである。このため、薬液により間隙を充填された土はシリカ分が増加している。改良土に含まれるシリカ含有量の増加と一軸圧縮強さとの間には相関関係があるため、シリカ含有量試験を実施することにより改良効果を評価することができる。

当工法におけるシリカ含有量試験は、土粒子間隙に充填されたシリカゲルを高濃度のアルカリで溶出させ、その溶出量を測定するものであるが、多くの土粒子には構成成分としてシリカ分が含まれており、非結晶形態のシリカは薬液由来のシリカと同様にアルカリで溶出される。よって、当工法ではシリカ含有量を測定する場合は、薬液でのシリカ増量分を測定する意味で、施工前後の地盤に含まれるシリカの増量分を測定する。

溶性ケイ酸のうち、粒子の大きいコロイド状ケイ酸は比色法では呈色しないこともある。また、防錆剤としてのポリケイ酸は本方法では測定されない。測定用の検液を作製し、ICP 発光分光分析法 (ICP-AES) もしくは原子吸光光度法にて検液のシリカ濃度を測定する。なお、ICP-AES を用いる場合、少なくとも 1 波長以上の測定波長以外の波長を計測し、妨害の有無を確認する。原子吸光光度法を用いる場合、妨害が予測される際には標準添加法を用いて測定する。

(注) 本試験法は希水酸化カリウムによるシリカの溶出量の測定であり、全量分析のように土試料を分解して含有量を測定するものではない。

### 1) 抽出分析のための溶出法 (前処理)

前処理は、ICP 発光分光分析法および原子吸光光度法に共通の溶出法である。

- ① 試料の土粒子を壊さない程度に粉砕する。
- ② 乾燥試料を用いる場合、試料を  $20 \pm 0.2\text{g}$  PP 製容器に量りとり、これに 10(w/w)% 水酸化カリウム溶液を 100ml 添加する。湿潤試料を用いる場合、含水比を測定し、乾燥試料として 20g となるように湿潤試料を PP 製容器に量り取る。試料に含まれる水と合算して 100ml となるように水酸化カリウム溶液を添加する。このとき、合算した水酸化カリウム溶液濃度が 8~12(w/w)% となるように添加する水酸化カリウム溶液濃度を調整する。
- ③ オートクレーブを用いて、②で作製した試料を  $120^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱する。
- ④ ③で作製した試料を徐冷した後、遠心分離機を用いて 3,000G で 15 分間遠心分離し、上澄みをシリカ濃度測定検液とする。

試料に大きな礫、木片などが含まれる場合には適宜除去する。また、試料中の礫分が多量の場合には、溶出操作を 5 倍スケールもしくは 10 倍スケールでおこなう。

### 2) アルミニウムを多く含む地盤に対する溶出法 (前処理)

アルミニウム (Al) 等を多く含む地盤において、上記 1) の方法ではシリカの溶出が阻害される場合の推奨方法である。本法は、上記 1) の方法で Al が  $5\text{mg/g-dry}$  以上溶出される、もしくはシリカ含有量増加分が理論値の  $1/4$  以下であることが適用の目安となる。

- ① 試料の土粒子を壊さない程度に粉砕する。
- ② 乾燥試料を  $20 \pm 0.2\text{g}$  PP 製容器に量りとり、これに塩酸 (1+1) を 100ml 添加する。PP 製容器は、遠沈管 (225ml 程度) を使用する。
- ③ オートクレーブを用いて、②で作製した試料を  $120^\circ\text{C}$  で 15 分間加熱する。
- ④ ③で作製した試料を徐冷した後、遠心分離機を用いて 7,000G で 15 分間遠心分離し、ピペットで上澄み 50ml を排出する。

- ⑤ ④で作製した試料に純水 50ml を添加し、1 分間攪拌する。
- ⑥ 遠心分離機を用いて 7,000G で 15 分間遠心分離し、ピペットで上澄み 50ml を排出する。
- ⑦ ⑤⑥を 3 回繰返し、3 回目の上澄み排出を行った後、20(w/w)%水酸化カリウム溶液を 50ml 添加する。
- ⑧ オートクレーブを用いて、⑦で作製した試料を 120℃で 30 分間加熱する。  
なお、②～⑧までは、同一容器（遠沈管（225ml 程度））で実施する。
- ⑨ ⑧で作製した試料を徐冷した後、50ml の遠沈管に上澄みを採取し、遠心分離機を用いて 3,000G で 15 分間遠心分離し、上澄みをシリカ濃度測定検液とする。

なお、塩酸（1+1）および純水の添加過程においてシリカは溶出されないことが確認されている（第 78 回土木学会年次学術講演会投稿中）。また、オートクレーブによる加熱時は、突沸によるオートクレーブ装置の腐食防止のため、オートクレーブ可能ポリ袋内に遠沈管を配置することが望ましい。

### 3) ICP 発光分光分析法（「上水試験方法」((公社)日本水道協会)に準拠）

#### ① 原理

本方法は、試料中のケイ酸を ICP 発光分光分析法により波長 251.612nm の発光強度を測定し、ケイ酸濃度を求める方法である。

本方法の一般的な定量範囲は、ケイ酸として 0.1～10mg/l で、定量下限値 0.1mg/l 付近における測定精度は CV10%以下である。

なお、定量範囲はその分析条件において、各標準液の変動係数および誤差率を確認して設定する。本方法では溶液中のシリカ濃度が高いため、変動係数を確認した上で、定量上限値を上記範囲から逸脱してもよい。

#### ② 試薬

##### a) 内部標準原液（1mg/ml）

酸化イットリウム（ $Y_2O_3$ ）0.318g をビーカーに採り、硝酸 5ml と少量の精製水とを加えて加熱溶解し、冷却後、250ml メスフラスコに移し、ビーカーは精製水で洗い洗液もメスフラスコに合わせ、精製水を加えて全量 250ml とする。本溶液は冷暗所に保存する。

精度面で有利な、より波長の近いインジウム（325.609nm）を内標に用いてもよい。

##### b) 内部標準液（0.005mg/ml）

酸内部標準原液 5ml を正確に 1,000ml メスフラスコに採り、精製水を加えて全量 1,000ml とする。本溶液は使用の都度調整する。

##### c) ケイ酸標準液（0.1mg $SiO_2$ /ml）

ヘキサフルオロケイ酸ナトリウム（ケイフッ化ナトリウム）（ $Na_2SiF_6$ ）0.313g を 1,000ml メスフラスコに採り、精製水で溶かして全量を 1,000ml とする。

市販のケイ素標準（ケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム）を用いてもよい。

#### ③ 器具および装置

ICP 発光分光分析装置

#### ④ 試験操作

##### a) 前処理

検水 50ml（検水に含まれるケイ酸濃度が高濃度の場合は、精製水を加えて適宜希釈し調整したもの）を採り、内部標準液 5ml を加え、これを試験溶液とする。なお、内部標準液は前処理の任意の段階での添加、または分析装置の自動添加でもよい。

b) 分析

1)で得られた検液を ICP 発光分光分析装置に導入し、ケイ酸の波長 251.612nm および イットリウム の波長 371.029nm の発光強度を測定して、イットリウムに対する対象金属の発光強度比を求める。なお、測定の条件および手順は装置によって差があるので、その装置にあった条件を設定する。

c) 検量線の作成

ケイ酸標準液 0, および 0.05~5ml を段階的に数個の 50ml メスフラスコに採り、各々に精製水を加えて 50ml とする。以下、b)と同様に操作してケイ酸の濃度 (mg/l) と発光強度比との関係を求める。なお、内部標準液の添加は試験溶液と同様とする。

d) 濃度の計算

b)で求めた検液の発光強度比を c)の検量線に照らして、ケイ酸の濃度 a(mg/l)を求め、次式によって試料 1,000ml 中の溶性ケイ酸の mg 量を算出する。

$$\text{ケイ酸 (SiO}_2 \text{ mg/l)} = a(\text{mg/l}) \times \text{希釈倍率}$$

市販のケイ素標準液を使用した場合は、

$$\text{ケイ酸 (SiO}_2 \text{ mg/l)} = a(\text{mg/l}) \times \text{希釈倍率} \times 60.1/28.1$$

e) 含有量への換算

土壌の含有量試験法では、試料の乾燥重量当りの濃度 (mg/g) に換算した値を「含有量」と定義されている。

$$\text{ケイ酸 (SiO}_2 \text{ mg/g)} = \text{ケイ酸 (SiO}_2 \text{ mg/l)} \div (20 \times (1,000/100))$$

4) 原子吸光光度法（「JISA1145：骨材のアルカリシリカ反応性試験方法（化学法）」に準拠）

① 原理

本方法は、希釈試料溶液をアセチレン・酸化二窒素の高温フレイム中に噴霧させ、波長 251.6nm における吸光度を測定し、シリカ量を定量する。

② 準備、操作および計算

a) 検量線用溶液の調整

市販ケイ素標準液(Si 1,000mg/l)を、0ml, 1.0ml, 2.0ml, 3.0ml, 4.0ml, 6.0ml, 8ml, および 10ml に正しく分取して 100ml の全量フラスコに入れ、それぞれ水を標線まで加えて振り混ぜ、ポリエチレン製容器に移す (Si として 0mg/l, 10mg/l, 20mg/l, 40mg/l, 60mg/l, 80mg/l, および 100mg/l)。

b) 検量線の作成

7) 原子吸光光度計のケイ素用中空陰極ランプを点灯し、輝度を安定させるための最適条件に設定する。アセチレン・空気をを用いてバーナに点火した後、アセチレン・酸化二窒素の高温フレイムに切り替える。

1) 最も高濃度の検量線溶液を噴霧させ、アセチレン・酸化二窒素の流動比、バーナーヘッドの位置などの最適条件を設定する。

2) 次いで各検量線用溶液の吸光度を測定し、シリカ濃度またはケイ素濃度との関係線を作成して検量線とする。

c) 吸光度測定

1)で調整した測定検液の吸光度を検量線作成と同じ条件で測定する。測定検液の吸光度が、高濃度の検量線溶液の吸光度を超えるときは、希釈試料溶液を更に適宜正確に希釈（希釈倍率  $\eta$ ）して測定する。

d) 濃度の計算

$$\text{ケイ酸 (SiO}_2 \text{ mg/l)} = a(\text{mg/l}) \times \text{希釈倍率} \times (60.1/28.1)$$

e) 含有量への換算

土壌の含有量試験法では、試料の乾燥重量当りの濃度 (mg/g) に換算した値を「含有量」と定義されている。

$$\text{ケイ酸 (SiO}_2 \text{ mg/g)} = \text{ケイ酸 (SiO}_2 \text{ mg/l)} \div (20 \times (1,000/100))$$

5) 測定方法の比較

珪砂を用いて改良体を作製し、上記 2 方法によるシリカ含有量の計測を行った。計測結果を付属表-3.4 に示す。薬液のシリカ濃度は 6% と 9% の 2 種類であり、両濃度において同等の測定結果であった。「ICP 発光分光分析法」と「原子吸光光度法」で同等の値が測定されるものの、改良前後の測定は、同じ方法で実施することを原則とする。

付属表-3.4 シリカ含有量測定結果

| シリカ濃度 | 測定結果(mg/g) |         |
|-------|------------|---------|
|       | ICP発光分光分析法 | 原子吸光光度法 |
| 6%    | 14         | 14      |
| 9%    | 17         | 16      |

## 6) 試験状況



写真-1 溶出加熱①（前処理）



写真-2 溶出加熱②（前処理）



写真-3 加熱後（前処理）

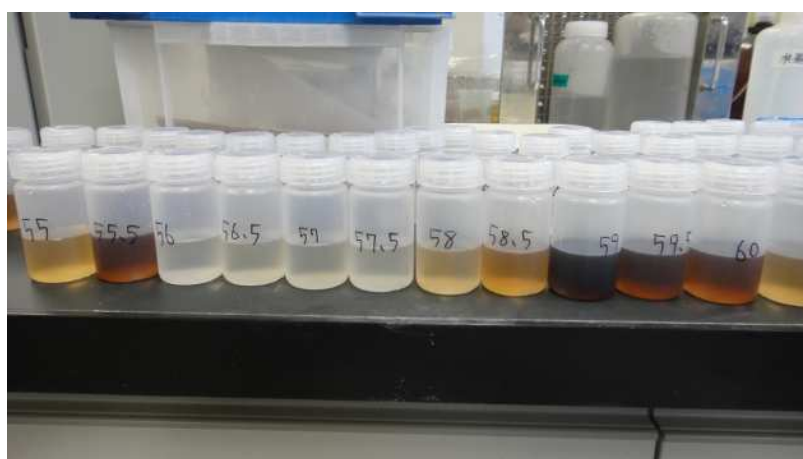


写真-4 測定検液（前処理）



写真-5 ICP 測定



写真-6 原子吸光光度測定