

## ◇報 告◇

コンクリート構成材料中のCO<sub>2</sub>定量における誤差要因の検討Error Factors in Quantifying Inorganic Carbonate  
CO<sub>2</sub> in Concrete Materials

高 橋 晴 香\*, 丸 山 一 平\*\*, 渡 辺 智\*,  
原 田 英 彦\*, 梶 井 章 弘\*, 児 玉 省 吾\*,  
渋谷 和 俊\*

TAKAHASHI, Haruka\*; MARUYAMA, Ippei\*\*; Watanabe, Satoshi\*;  
HARADA, Hidehiko\*; KAJII, Akihiro\*; KODAMA, Shogo\*;  
SHIBUYA, Kazutoshi\*

## 要 旨

本研究では、逆滴定法、熱重量分析法（TG-DTA）、燃焼-赤外線吸収法として T-C 法および TOC 法を用いて、様々なコンクリート結合材および骨材の CO<sub>2</sub> を定量し、材料特性に起因する誤差要因と、分析方法間の整合性を検討した。逆滴定法は、CO<sub>2</sub> を直接測定できる方法であり、結合材と骨材の両方に最も適した方法と考えられる。一方、TG-DTA は、高炉スラグ中の硫化物の酸化、フライアッシュ中の炭質物の分解および骨材中の粘土鉱物の脱水が炭酸カルシウムの脱炭酸の温度域と重なるため、CO<sub>2</sub> を過小または過大評価する可能性がある。T-C 法および TOC 法では、測定粒子内に内包された有機炭素が CO<sub>2</sub> 定量値に影響をおよぼすため、有機炭素量を適切に定量できる前処理条件が必要となる。また、T-C 法および TOC 法を用いて混合セメントを測定する場合には、混和材に含まれる硫黄化合物が CO<sub>2</sub> の赤外線吸収に干渉し、定量値に影響をおよぼすことが示唆された。これらの知見から、逆滴定法が、コンクリート材料中の CO<sub>2</sub> 定量において最も適している方法であることが判明した。

**キーワード** : CO<sub>2</sub>量, セメント, 混和材, 粘土鉱物, 逆滴定, TG-DTA, T-C, TOC, 有機炭素

\*株式会社太平洋コンサルタント

Taiheiyo Consultants Corporation

\*\* 国立大学法人東京大学

The University of Tokyo

## ABSTRACT

This study quantified CO<sub>2</sub> in various concrete binders and aggregates using back titration, thermogravimetric analysis (TG-DTA), and the combustion-infrared absorption method, and examined the consistency among these methods along with error factors related to material characteristics. Back titration is considered the most appropriate method for both binders and aggregates because that directly measures CO<sub>2</sub>, though sulfides pose a potential issue. In contrast, the TG-DTA method may underestimate or overestimate CO<sub>2</sub> due to the oxidation of sulfides in blast furnace slag, combustion of unburned carbon in fly ash, and dehydration of clay minerals in aggregates, which coincide with the temperature range for decomposition of calcium carbonate. The combustion-infrared absorption method may also produce inaccurate CO<sub>2</sub> values, as elemental or organic carbon within the aggregate particles can lead to overestimation or underestimation. In blended cement, sulfur compounds may interfere with infrared absorption, further skewing the CO<sub>2</sub> measurement. From these findings, back titration was identified as the most reliable method for CO<sub>2</sub> quantification in concrete materials. Understanding the specific characteristics of each sample and selecting the appropriate method is crucial for accurate CO<sub>2</sub> analysis in concrete materials and concrete structures.

**Keywords :** CO<sub>2</sub> content, cement, admixture, clay minerals, back-titration, TG-DTA, T-C, TOC, organic carbon

## 1. はじめに

近年、カーボンニュートラルへの取組みが世界的に推進されており、建設分野においてもCO<sub>2</sub>固定技術の開発が活発となっている。建設分野では、セメントの大部分を混和材に置換した混合セメントの使用<sup>1)~4)</sup>や、二酸化炭素への反応活性を有する無機材料を混合してCO<sub>2</sub>を最大限固定化させたコンクリートの開発などが進められている<sup>5), 6), 7)</sup>。また、生コンスラッジや再生骨材にCO<sub>2</sub>を固定化し、再びコンクリートの材料として利用する技術開発も進められている<sup>8), 9)</sup>。このような技術開発と並行し、コンクリート構成材料やコンクリートに固定化されたCO<sub>2</sub>量を適切に評価する手法の検討や提案が多くなされており<sup>9)~11)</sup>、CO<sub>2</sub>定量法の標準化に向けた取り組みが行われている<sup>12)</sup>。

コンクリート構成材料やこれらの材料に類似する物質のCO<sub>2</sub>定量方法として用いられている方法を**Table 1**に示す。化学分析法は、炭酸塩を酸分解した後、発生したCO<sub>2</sub>量を滴定、ガス重量、ガス容量もしくはガス圧力より求める方法がある。機器分析法では、熱分解により生じた質量変化率を求める方法(TG-DTA)や、燃焼ないし熱分解で発生したCO<sub>2</sub>ガスを赤

外線吸収法により求める方法がある。そのほか近年の研究では、フーリエ変換赤外線吸収法や、ラマン分光分析、粉末X線回折/リトベルト解析により炭酸塩量を求める方法も報告されている<sup>26)~30)</sup>。

化学分析法は、セメントや石こうや石灰中のCO<sub>2</sub>定量方法としてJIS規格やASTM規格が存在し、岩石中の無機炭酸塩の定量方法としても古くから用いられているが、分析には熟練を要する。一方、機器分析は化学分析ほど分析者の熟練度が求められず、比較的簡便に利用できるものが多い。特にTG-DTAは、コンクリート中の炭酸カルシウム量(もしくは炭酸カルシウムの脱炭酸量)を評価する方法として、汎用的に用いられている。しかしながら、測定条件や解析条件のほか、共存する物質によっても定量値が変動することも知られている<sup>31), 32)</sup>。また、測定に供する試料量が少ないため、測定試料中に含まれる骨材の影響も懸念される。

燃焼-赤外線吸収法は、鉄鋼や石炭中の炭素量を測定する方法として汎用的に用いられており<sup>33)</sup>、化学分析やTG-DTAと比べても分析に要する時間が短い。ただし、未燃炭素や有機物を多く含む試料の場合には、無機炭素量が過剰評価されてしまうため、有機物

の影響を抑制する条件で測定するか、予め有機炭素や未燃炭素量を測定し、全炭素量から差し引く操作が必要となる。

本報告では、コンクリートやコンクリート構成材料のCO<sub>2</sub>定量方法として、Table 1 に示した複数の手法の中から原理の異なる3つの定量法(炭酸バリウ

ム逆滴定法, TG-DTA および燃焼-赤外吸収法)を選択した。これらの手法に対して、コンクリート構成材料のCO<sub>2</sub>定量値のばらつきや材料特性から生じうる誤差要因を検討した。また、各定量法の特徴や課題を検討した。

Table 1 Summary of CO<sub>2</sub> quantification methods in Standards or research  
(CO<sub>2</sub>定量方法の一覧)

| Method                                   | Samples                                             | Principle                                                                                                                                                                                                 |
|------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Chemical analysis<br>-Volumetric method  | Lime <sup>(14),(15)</sup>                           | Acid dissolution of samples and measurement of the volume of CO <sub>2</sub> gas generated.                                                                                                               |
|                                          | Sodium Silicate /Potassium Silicate <sup>(16)</sup> |                                                                                                                                                                                                           |
| Chemical analysis<br>-Gravimetric method | Cement <sup>(17),(18)</sup>                         | Acid dissolution of samples and measurement of the weight of CO <sub>2</sub> gas generated.                                                                                                               |
|                                          | Lime <sup>(14)</sup>                                |                                                                                                                                                                                                           |
| Chemical analysis<br>-Back titration     | Cement <sup>(19)</sup>                              | Dissolve the sample in acid, absorb the generated CO <sub>2</sub> gas in alkaline absorption solution, and titrate the excess alkali with acid.                                                           |
|                                          | Lime <sup>(15)</sup>                                |                                                                                                                                                                                                           |
|                                          | Gypsum <sup>(20)</sup>                              |                                                                                                                                                                                                           |
|                                          | Sediment <sup>(21)</sup>                            |                                                                                                                                                                                                           |
|                                          | Water <sup>(22)</sup>                               |                                                                                                                                                                                                           |
|                                          | Soil <sup>(23)</sup>                                |                                                                                                                                                                                                           |
| Gasometric method                        | Sediments <sup>(21)</sup>                           | Convert the volume of CO <sub>2</sub> released from the reaction between carbonate and HCl into carbonate content using various apparatuses.                                                              |
|                                          | Steel slag <sup>(24)</sup>                          |                                                                                                                                                                                                           |
| Combustion-Infrared Absorption method    | Cement <sup>(17)</sup>                              | To determine CO <sub>2</sub> generated by combustion of a sample in an oxygen stream by infrared absorption method.                                                                                       |
|                                          | Lime <sup>(15)</sup>                                |                                                                                                                                                                                                           |
| Coulometric method                       | Seawater <sup>(25)</sup>                            | The amount of C is determined from the amount of electricity required to absorb the gas generated by HCl treatment into the absorbent solution and to maintain the pH of the absorbent solution constant. |
|                                          | Cement paste <sup>(10)</sup>                        |                                                                                                                                                                                                           |
|                                          | Sediment <sup>(21)</sup>                            |                                                                                                                                                                                                           |
| Thermogravimetric analysis               | Cement <sup>(17)</sup>                              | The weight loss due to the decomposition of CaCO <sub>3</sub> .                                                                                                                                           |

## 2. 試験概要

### 2.1 測定試料

本研究では, 1) 各 CO<sub>2</sub> 定量法の整合性, 2) セメントや骨材の CO<sub>2</sub> 定量値のばらつき, 3) セメント中の少量成分や混和材の混合が CO<sub>2</sub> 定量値におよぼす影響, 4) 骨材中の粘土鉱物や有機炭素が CO<sub>2</sub> 定量におよぼす影響を把握するため, 1) ~ 4) の各段階に応じて試料を選定した. **Table 2** に各段階で使用した試料の一覧を, **Table 3** にセメントの化学組成, **Table 4** に骨材の化学組成を示す. **Table 5** に骨材に含まれる主要鉱物の一覧を示す.

#### (1) 各 CO<sub>2</sub> 定量法の整合性の確認

標準試料として高純度炭酸カルシウム試薬 (HPCC) を使用し, CO<sub>2</sub> 定量法間の定量値の整合性を確認した.

#### (2) セメントや骨材の CO<sub>2</sub> 定量値のばらつきの確認

代表試料として, 研究用セメントに石灰石微粉末を混合した模擬セメント (OPC-R), 天然の石灰石 (LS1), 方解石含有量の少ない砂岩 (SS1) を用いて CO<sub>2</sub> 定量を 6 回実施し, 定量値の再現性を

確認した.

#### (3) セメント中の少量成分や混和材の混合が CO<sub>2</sub> 定量値におよぼす影響の確認

市販セメントおよび, 研究用セメントに混和材を既知量混合したセメントを用い, 少量成分や混和材が CO<sub>2</sub> 定量値におよぼす影響を確認した.

#### (4) 骨材の粘土鉱物や有機炭素が CO<sub>2</sub> 定量値におよぼす影響の確認

産地の異なる石灰石 (LS2), 砂岩 (SS2) および頁岩を用いて, CO<sub>2</sub> 定量を行い, 骨材の粘土鉱物や有機炭素が CO<sub>2</sub> 定量値におよぼす影響を確認した.

### 2.2 試料調製

HPCC およびセメント試料は, そのまま測定に供した. 骨材は 105℃で乾燥後にジョークラッシャーにて 5 mm 以下に粉砕した. その後, ディスクミルおよびメノウ乳鉢を用いて目開き 250μm 全通となるよう微粉砕した.

Table 2 List of samples  
(測定試料の一覧)

| STEP | Symbol | Sample                                                                                     |
|------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1    | HPCC   | CaCO <sub>3</sub> reagent, LECO, C=11.99±0.05%                                             |
| 2    | OPC-R  | 96% Pure Ordinary Portland cement* +4% fine limestone powder**                             |
|      | LS1    | Limestone, high-purity, Akasaka in Gifu                                                    |
|      | SS1    | Sandstone contains small amount of calcite, Minano-machi in Saitama,                       |
| 3    | OPC1   | commercial cement classified as “Ordinary Portland cement” in JIS                          |
|      | OPC2   |                                                                                            |
|      | OPC3   |                                                                                            |
|      | OPC4   |                                                                                            |
|      | OPC5   |                                                                                            |
|      | OPC6   |                                                                                            |
|      | BB     | 60% Pure Ordinaly cement + 40% Granulated blast furnace slag                               |
|      | FAC    | 60% Pure Ordinaly cement + 20% JIS II Fly ash                                              |
| 4    | LS2    | Limestone, high-purity, Yokoze in Saitama                                                  |
|      | LS3    | Limesone contains some amount of other minerals, Hikoroichi in Iwate                       |
|      | SS2    | Sandstone contains much amount of calcite and carbonaceous matter, Minano-machi in Saitama |
|      | Shale  | Shale, Minano-machi in Saitama                                                             |

\*Pure Ordinary Portland Cement does not contain any admixtures.

\*\* Fine limestone powder is pulverized LS1.

Table 3 Chemical composition of cement (mass%)  
(セメントの化学組成)

|                                | OPC-R | OPC1  | OPC2  | OPC3  | OPC4  | OPC5  | OPC6  | BB    | FAC   |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| LOI*                           | 2.96  | 2.63  | 2.24  | 2.83  | 2.07  | 2.08  | 2.69  | 1.05  | 1.40  |
| SiO <sub>2</sub>               | 20.73 | 20.57 | 20.6  | 20.7  | 20.48 | 21.29 | 20.11 | 25.99 | 29.29 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4.54  | 5.09  | 5.35  | 4.93  | 5.01  | 5.19  | 5.18  | 7.58  | 8.81  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.07  | 3.14  | 3.14  | 2.73  | 2.92  | 2.83  | 3.03  | 2.06  | 3.35  |
| CaO                            | 64.61 | 63.93 | 63.49 | 64.15 | 64.53 | 64.44 | 63.48 | 56.57 | 52.06 |
| MgO                            | 1.04  | 0.93  | 1.49  | 0.98  | 1.21  | 0.87  | 1.65  | 2.69  | 1.01  |
| SO <sub>3</sub>                | 1.93  | 1.94  | 2.16  | 2.49  | 2.58  | 2.01  | 1.88  | 2.44* | 1.67  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.32  | 0.33  | 0.27  | 0.21  | 0.25  | 0.27  | 0.29  | 0.28  | 0.38  |
| K <sub>2</sub> O               | 0.41  | 0.35  | 0.46  | 0.28  | 0.34  | 0.41  | 0.47  | 0.40  | 0.61  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.21  | 0.31  | 0.28  | 0.3   | 0.29  | 0.29  | 0.29  | 0.36  | 0.40  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.16  | 0.54  | 0.19  | 0.19  | 0.21  | 0.12  | 0.45  | 0.11  | 0.23  |
| MnO                            | 0.10  | 0.08  | 0.11  | 0.04  | 0.05  | 0.05  | 0.05  | 0.17  | 0.10  |

\*LOI: weight loss after ignition at 950 °C for one hour

Table 4 Chemical composition of aggregate (mass%)  
(骨材の化学組成)

|                                | LS1   | SS1   | LS2   | LS3   | SS2   | Shale |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| LOI                            | 43.25 | 3.53  | 43.04 | 36.83 | 9.64  | 9.84  |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.00  | 63.05 | 0.11  | 9.75  | 52.82 | 51.29 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.03  | 15.95 | 0.12  | 2.74  | 12.80 | 14.00 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.46  | 4.02  | 0.09  | 1.78  | 4.69  | 6.06  |
| CaO                            | 55.70 | 4.64  | 55.34 | 45.99 | 11.62 | 9.76  |
| MgO                            | 0.28  | 1.62  | 0.58  | 1.44  | 2.10  | 3.09  |
| SO <sub>3</sub>                | 0.00  | 0.44  | 0.00  | 0.29  | 0.00  | 0.15  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.00  | 4.29  | 0.00  | 0.30  | 3.13  | 1.99  |
| K <sub>2</sub> O               | 0.00  | 1.70  | 0.02  | 0.17  | 1.76  | 2.15  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.01  | 0.50  | 0.02  | 0.14  | 0.56  | 0.67  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.01  | 0.10  | 0.03  | 0.04  | 0.12  | 0.19  |
| MnO                            | 0.03  | 0.07  | 0.00  | 0.05  | 0.08  | 0.11  |

Table 5 Mineral composition of the aggregate.  
(骨材の構成鉱物)

| Symbol | Minerals <sup>1</sup>                                                                                  |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| LS1    | Calcite, Carbonaceous matter                                                                           |
| LS2    | Calcite, Quartz, Clay mineral                                                                          |
| LS3    | Calcite, Dolomite, Quartz, Clay mineral, Plagioclase, Chlorite, Opaque mineral                         |
| SS1    | Quartz, Plagioclase, Chlorite, Calcite, Orthoclase, Mica, Epidote, Pyrite, Carbonaceous, Sphene        |
| SS2    | Quartz, Plagioclase, Chlorite, Calcite, Orthoclase, Clay minerals, Carbonaceous matter, Opaque mineral |
| Shale  | Quartz, Plagioclase, Calcite, Carbonaceous matter, Opaque mineral, Clay mineral                        |

<sup>1</sup> Published based on polarizing microscope observation results.

## 2.3 二酸化炭素含有量の測定方法

### (1) 塩酸-炭酸バリウム逆滴定法(逆滴定法)

JIS R 9101 に準拠した。なお、試料分取量は、想定される CO<sub>2</sub> 量に応じて適宜調整した。

### (2) 示差熱天秤分析(TG-DTA)

示差熱天秤装置 Thermo Plus Evo2(リガク社製)を用い、炭酸カルシウムの脱炭酸反応による質量減少量を求めた。測定条件は、窒素雰囲気(流量 300 ml/min)とし、昇温速度 10 °C/min、測定温度範囲は室温～1000 °C、参照試料は  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、試料量は約 20mg とした。試料中の CO<sub>2</sub> 量は、脱炭酸反応が生じる温度範囲の質量減少率とし、その温度範囲は DTG 曲線を参考に決定した。

### (3) 燃焼-赤外線吸収法：全炭素硫黄分析計(T-C 法)

ISO 10694 を参考に測定した。測定には、全炭素硫黄分析装置 EMIA-Step(堀場製作所製)を用い、試料を酸素気流中 900°Cにて全炭素量を求めた。なお、セメントや骨材には有機炭素や元素状炭素が含まれることが懸念されたため、試料に応じて以下の(a)もしくは(b)の操作を別途行い、有機炭素に由来する炭素量を求めた。

#### (a) セメントおよび石灰石

セメントや石灰石の酸不溶残分は極めて少ない。そこで、DIN 1953 を参考に、有機炭素や元素状炭素の熱的特性を利用し、酸素気流中 600°Cで燃焼して得られた値を有機炭素及び元素状炭素の合計値とした。

#### (b) 砂岩および頁岩

ISO 10694に記載の無機体炭素の除去操作を参考に実施した。試料を塩酸で溶解したのち、残渣を 900°Cで燃焼させた。これを試料中の有機炭素および元素状炭素の合計値とした。

無機炭素量は、900°C燃焼で得られた全炭素量から、有機炭素および元素状炭素由来の炭素を減じることで求めた。次いで、無機炭素量を炭素の

分子量(12.01)で除し、二酸化炭素の分子量(44.01)を乗じることで CO<sub>2</sub> 量を算出した。

### (4) 燃焼-赤外線吸収法：固体燃焼有機炭素計(TOC 法)

DIN 19539 附属書 B を参考に測定した。測定には、固体燃焼有機炭素分析装置 Soli TOC<sup>®</sup> Cube(Elementar 社製)を用いた。測定パラメータを **Table 6** に、温度プログラムと炭素の形態別分類を **Fig. 1** に示す。試料中の CO<sub>2</sub> 量は、無機炭酸塩に由来する炭素量 TIC900 を炭素の分子量(12.01)で除し、二酸化炭素の分子量(44.01)を乗じることで求めた。

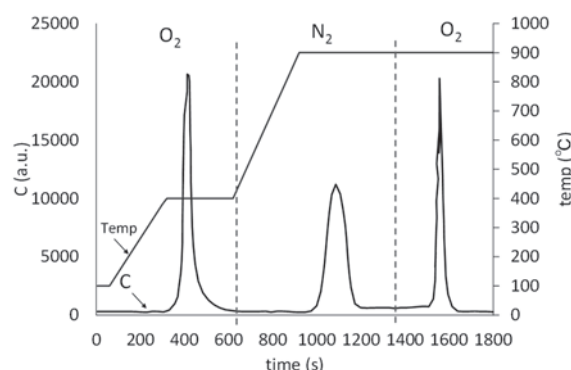


Fig.1 Classification of carbons and temperature program  
(形態別炭素の分類)

## 3. 測定結果および考察

### 3.1 各 CO<sub>2</sub> 定量法の整合性の確認

HPCC の測定結果を **Table 7** に示す。いずれの手法とも、HPCC の炭素認証値を CO<sub>2</sub> 換算した値  $43.9 \pm 0.2\%$  に近似した値であった。なお、TOC 法の結果より、HPCC には有機体炭素(TOC<sub>400</sub>)と元素状炭素(ROC)が含まれていることが判明し、その総量は CO<sub>2</sub> 換算で 0.15%であった。このことから、HPCC 中の

Table 6 TOC measurement parameters  
(TOC 法による形態別炭素の測定条件)

| Parameter          | Start temperature (°C) | Heating rate (°C/min) | Final temperature (°C) | Final temperature holding time(s) | Carrier gas    |
|--------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------------|----------------|
| TOC <sub>400</sub> | 100                    | 70                    | 400                    | 120                               | O <sub>2</sub> |
| TIC <sub>900</sub> | 400                    | 100                   | 900                    | 250                               | N <sub>2</sub> |
| ROC                | 900                    | —                     | 900                    | 100                               | O <sub>2</sub> |

無機炭酸塩由来のCO<sub>2</sub>量は、これらの炭素を差し引いた値である  $43.8 \pm 0.2\%$  が適当と考えられる。この値と比較すると、全てのCO<sub>2</sub>定量法が認証値の誤差範囲内の結果であり、高濃度CO<sub>2</sub>含有試料であっても、精度の良い定量が可能であることがわかった。

### 3.2 セメントや骨材のCO<sub>2</sub>定量値のばらつきの確認

OPC-R, LS1 および SS1 の CO<sub>2</sub> 定量結果を **Table 8** に示す。LS 1 および SS1 で定量値に差異が認められたが、この要因については、3.4 で考察する。なお、いずれの手法や試料においても変動係数は 5%以内であり、十分な再現性が得られたものと判断した。

### 3.3 セメント中の少量成分や混和材の混合がCO<sub>2</sub>定量値におよぼす影響の確認

市販セメントのCO<sub>2</sub>定量結果を **Table 9** に示す。いずれのCO<sub>2</sub>定量法とも、近似した定量値であった。このことから、少量混合成分の範囲であれば、いずれの手法とも精度の良い定量が可能であると判断した。

BB および FAC の CO<sub>2</sub> 定量結果を **Table 10** に示す。研究用セメントのCO<sub>2</sub>含有量は未測定であるが、逆滴

定により求めた OPC-R の CO<sub>2</sub> 量 (**Table 8**) と、石灰石微粉末の混合率から算出すると、研究用セメントのCO<sub>2</sub>量は0.17%である。また、混和材単独のCO<sub>2</sub>量を別途測定した結果、高炉スラグ微粉末は0.75%、FAは0.01%であった。これらの値から算出したCO<sub>2</sub>量は、BBで0.40%であり、FACで0.14%であった。

これらの結果と、**Table 10** の結果を比較すると、BBは逆滴定とT-C法の定量値は近似していた。一方、TG-DTAでは、前述で算出したCO<sub>2</sub>量より少なく、TOC法ではわずかに多かった。

また、FACでは、逆滴定のみ前述の算出したCO<sub>2</sub>量に近似した結果であり、TG-DTA、T-C法およびTOC法はCO<sub>2</sub>量を過大評価していた。**Fig. 2**にBBおよびFACのTG-DTA結果を、**Fig. 3**にBBのTOC測定結果を、**Fig. 4**にFACのTOC測定結果をそれぞれ示す。

BBのTG曲線(**Fig. 2**)において、高温側で質量増加している様子が認められた。この現象は、高炉スラグ中の硫化物の酸化によるものと考えられる。Bernalらは、高炉スラグセメントの強熱減量を、TG-DTAを用いて測定した結果、ガス種・ガス流量の違いにより、硫黄の酸化が生じて質量増加したことを報

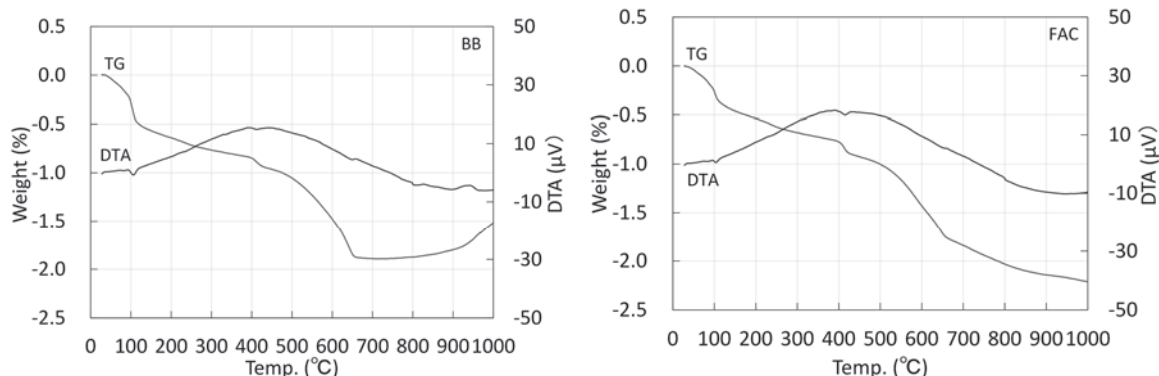


Fig.2 TG-DTA measurement results of BB and FAC.  
(BB および FAC の TG-DTA 結果)

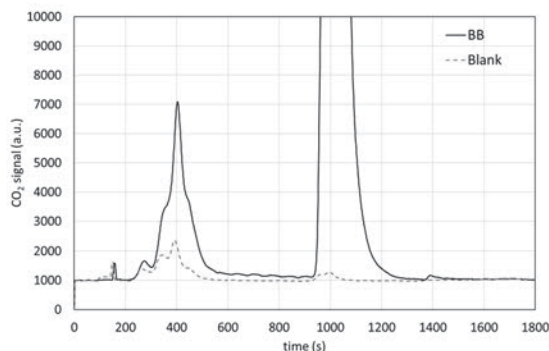


Fig.3 Graphical TOC Result of BB  
(BB の TOC 分析結果)

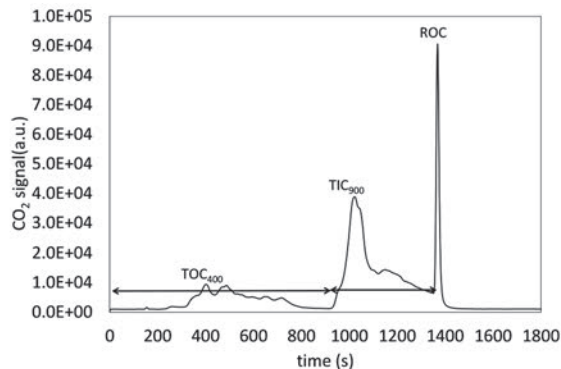


Fig.4 Graphical TOC Result of FAC  
(FAC の TOC 分析結果)

告している<sup>36)</sup>。なお、本試験に用いた装置の構成上、残留酸素が存在することが、メーカーにヒアリングをした結果明らかとなった。また、残留酸素を低減させる装置を付属した TG-DTA を用いて BB を測定した場合は、**Fig. 2** に見られた質量増加が生じないことも別途確認した。これらのことから、本試験に用いた装置および測定条件では、炭酸カルシウムの脱炭酸と同時にスラグの酸化が生じ、CO<sub>2</sub> 量を過小評価したものと考えられる。

T-C 法および TOC 法は、逆滴定の CO<sub>2</sub> 定量値よりも高めの結果であった。寺島らは、赤外線吸収法による炭素と硫黄の定量において、両者とも低濃度で共存する場合、炭素はやや高めに定量され、硫黄はやや低めに定量されることを報告している<sup>37)</sup>。また、DIN 規格においても、CO<sub>2</sub> センサーが硫黄の干渉を受ける可能性があることを示している<sup>35)</sup>。**Fig. 3** の TOC 結果において、Blank (空容器) と BB の結果を比較すると、有機炭素のピーク収束後にベースラインが Blank と同程度まで落ちていないことが判明した。本報告に詳細は示さないが、このベースラインの上昇に対し、簡易的な脱硫措置としてガス経路内にセルロースウールを挿入した結果、ベースラインの上昇が低減された。これらのことから、BB では硫黄の干渉を受け、CO<sub>2</sub> 量がやや高めに定量されたものと推察された。

次に、FAC における CO<sub>2</sub> 定量法間の誤差について、以下に考察する。TG-DTA で求めた CO<sub>2</sub> 定量値は、各材料の CO<sub>2</sub> 量から算出した値と乖離はないものの、**Fig. 2** の TG 曲線から 650℃以上の温度でも連続的に質量減少が確認された。したがって、FAC の CO<sub>2</sub> 量を TG-DTA で求めた値には、炭酸カルシウムの脱炭酸と同程度の温度範囲で分解される物質の分解等による質量変化も含んだ値と考えられる<sup>38)</sup>。また、T-C 法と TOC 法で求めた CO<sub>2</sub> 定量値は、有機炭素と未燃炭素 (ROC) の影響により過大評価されている可能性が

考えられた。T-C 法では、有機炭素等を酸素気流中 600℃の燃焼により求めたが、この温度では FA 中の未燃カーボンが十分に燃焼していないことが原因として考えられる。また、TOC 法では、**Fig. 4** の結果より、未燃炭素のピークが無機炭酸塩のピーク (TIC<sub>900</sub>) が収束しないうちに発生していることが明らかとなった。TOC 測定条件 (**Table 7**) において、900℃窒素気流中の保持時間を長くしても、完全に TIC<sub>900</sub> と ROC を分離することができなかった。このことから、FA 中で未燃炭素が非晶質粒子と複雑に混在していると考えられる。したがって、FA を含有する試料の CO<sub>2</sub> 定量には、逆滴定法を適用するのが好ましいと考えられる。ただし、非晶質粒子内に炭酸カルシウムが内包されているような場合には、塩酸が粒子内に行きわたらないため、逆滴定法でも CO<sub>2</sub> 量を正確に評価できない可能性はある。

### 3.4 骨材の粘土鉱物や有機炭素がCO<sub>2</sub>定量値におよぼす影響の確認

骨材試料の CO<sub>2</sub> 定量結果を **Table 11** に示す。ここでは、3.1 で示した LS1 と SS1 の定量値も併記した。**Fig. 5** に LS2 と LS3 の TOC 測定結果、**Fig. 6** に SS2 と頁岩の TOC 測定結果を示す。また、**Fig. 7** に SS2 と頁岩の TG-DTA 結果を示す。

石灰石 3 試料の CO<sub>2</sub> 定量値は、T-C 法と TOC 法が逆滴定よりも高い値であった。また、CaO 量から想定される CO<sub>2</sub> 量よりも高かった。石灰岩には、わずかではあるが、有機炭素を含むことが知られている<sup>39), 40)</sup>。本試験に用いた石灰石にも、有機炭素が含まれていることが T-C 法の結果から推定される。著者らは既往の報告<sup>12)</sup>において、有機炭素が方解石の粒子内に存在すること。また、測定粒度が細かくするほど有機物由来の炭素が多くなり、無機炭酸塩の CO<sub>2</sub> 量が少なくなる傾向を確認している。本試験の試料粒度およ

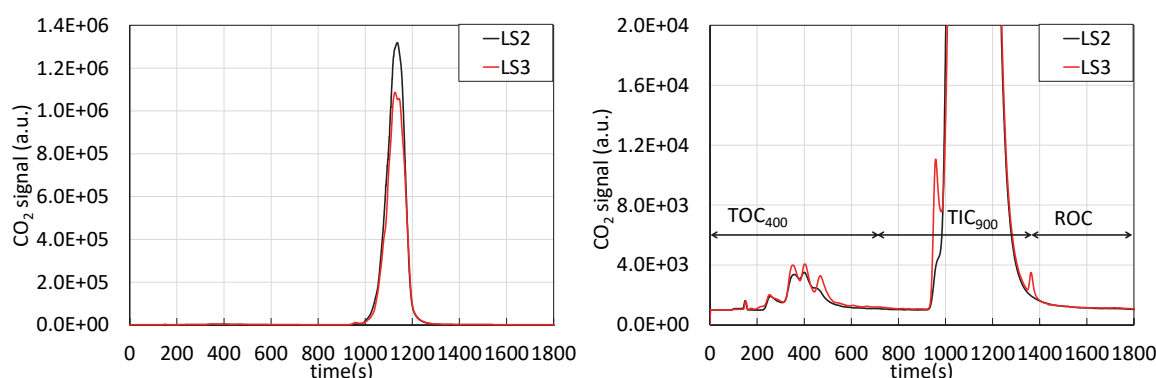


Fig.5 Graphical TOC Result of LS2 and LS3  
(LS2 および LS3 の TOC 分析結果)

Table 7 CO<sub>2</sub> (mass%) present in HPCC  
(各手法で求めた HPCC の CO<sub>2</sub> 定量値)

|         | Back titration | TG-DTA | T-C※ | TOC                |                    |      |
|---------|----------------|--------|------|--------------------|--------------------|------|
|         |                |        |      | TIC <sub>900</sub> | TOC <sub>400</sub> | ROC  |
| Average | 43.6           | 43.7   | 44.0 | 43.8               | 0.10               | 0.05 |
| SD      | 0.1            | 0.04   | 0.07 | 0.02               | 0.03               | 0.01 |

※ T-C values, equivalent to the total carbon content.

Table 8 Quantitative value of CO<sub>2</sub> (mass%): OPCR, LS1 and SS1  
(各手法で求めた OPC-R, LS1 および SS1 の CO<sub>2</sub> 定量値)

| Methods            |                        | CO <sub>2</sub> (mass%) |      |         |      |         |      |
|--------------------|------------------------|-------------------------|------|---------|------|---------|------|
|                    |                        | OPC-R                   |      | LS1     |      | SS1     |      |
|                    |                        | Average                 | SD   | Average | SD   | Average | SD   |
| Titration          |                        | 1.90                    | 0.01 | 43.2    | 0.3  | 1.34    | 0.02 |
| TG-DTA             |                        | 2.00                    | 0.08 | 43.0    | 0.4  | 1.58    | 0.08 |
| T-C                | Carbonate <sup>1</sup> | 1.93                    | —    | 44.2    | —    | 1.22    | —    |
|                    | Total C                | 1.93                    | 0.03 | 44.3    | 0.1  | 1.61    | 0.02 |
|                    | Organic+Elemental C    | < Lower limit           | —    | 0.10    | 0.02 | 0.39    | 0.01 |
| TIC <sub>900</sub> |                        | 2.01                    | 0.03 | 44.0    | 0.2  | 1.69    | 0.02 |

Table 9 Quantitative value of CO<sub>2</sub> (mass%): OPC  
(各手法で求めた市販 OPC の CO<sub>2</sub> 定量値)

| Cement<br>Methods |                     | CO <sub>2</sub> (mass%) |      |      |      |      |      |
|-------------------|---------------------|-------------------------|------|------|------|------|------|
|                   |                     | OPC1                    | OPC2 | OPC3 | OPC4 | OPC5 | OPC6 |
| Titration         |                     | 2.21                    | 1.47 | 2.09 | 1.40 | 1.52 | 2.26 |
| TG-DTA            |                     | 2.09                    | 1.39 | 2.00 | 1.40 | 1.40 | 2.17 |
| T-C               | Carbonate           | 2.11                    | 1.52 | 2.09 | 1.43 | 1.46 | 2.22 |
|                   | Total C             | 2.14                    | 1.56 | 2.13 | 1.47 | 1.49 | 2.25 |
|                   | Organic+Elemental C | 0.04                    | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.03 |
| TOC               | TIC <sub>900</sub>  | 2.16                    | 1.55 | 2.13 | 1.46 | 1.49 | 2.31 |

Table 10 Quantitative value of CO<sub>2</sub> (mass%): BB and FAC  
(各手法で求めた BB および FAC の CO<sub>2</sub> 定量値)

| Cement<br>Methods |                     | CO <sub>2</sub> (mass%) |      |         |      |
|-------------------|---------------------|-------------------------|------|---------|------|
|                   |                     | BB                      |      | FAC     |      |
|                   |                     | Average                 | SD   | Average | SD   |
| Titration         |                     | 0.41                    | 0.03 | 0.18    | 0.03 |
| TG-DTA            |                     | 0.27                    | 0.04 | 0.24    | 0.05 |
| T-C               | Carbonate           | 0.43                    | —    | 1.15    | —    |
|                   | Total C             | 0.43                    | 0.01 | 1.47    | 0.07 |
|                   | Organic+Elemental C | <Lower limit            | —    | 0.32    | 0.04 |
| TOC <sup>1</sup>  | TIC <sub>900</sub>  | 0.56                    | 0.01 | 1.11    | 0.02 |

Table 11 Quantitative value of CO<sub>2</sub> (mass%): Aggregate  
(各手法で求めた骨材の CO<sub>2</sub> 定量値)

| Methods \ Aggregate |                     | CO <sub>2</sub> (mass%) |      |      |      |      |       |
|---------------------|---------------------|-------------------------|------|------|------|------|-------|
|                     |                     | LS1                     | LS2  | LS3  | SS1  | SS2  | Shale |
| Titration           |                     | 43.2                    | 42.7 | 35.1 | 1.34 | 7.73 | 6.66  |
| TG-DTA              |                     | 43.0                    | 43.5 | 36.7 | 1.58 | 7.71 | 7.72  |
| T-C                 | Carbonate           | 44.2                    | 43.7 | 37.6 | 1.22 | 7.77 | 6.91  |
|                     | Total C             | 44.3                    | 43.8 | 37.8 | 1.61 | 7.99 | 7.72  |
|                     | Organic+Elemental C | 0.10                    | 0.07 | 0.18 | 0.39 | 0.22 | 0.81  |
| TOC                 | TIC <sub>900</sub>  | 44.0                    | 44.8 | 37.7 | 1.69 | 8.17 | 7.30  |

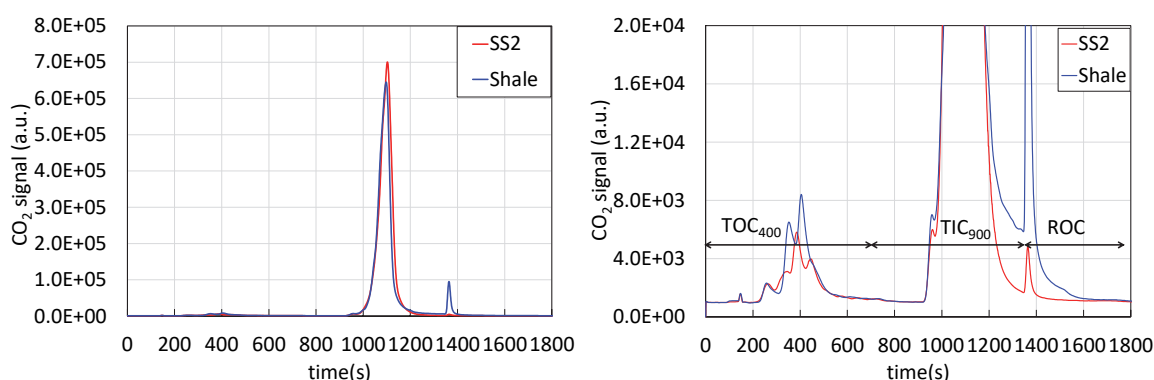


Fig.6 Graphical TOC Result of SS2 and Shale  
(SS2 および Shale の TOC 分析結果)

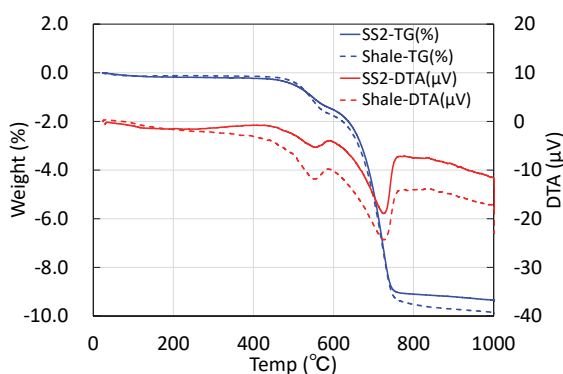


Fig.7 TG-DTA measurement Result of SS2  
(SS2 および Shale の TOC 分析結果)

び T-C 法の条件（酸素気流中 600℃で加熱）では、方解石内部に存在した有機炭素および元素状炭素を低く見積り、無機炭酸塩由来の CO<sub>2</sub> 量を過大評価する結果となったと推察される。また、TOC 法では、無機炭酸塩の分解と有機炭素等の分解・燃焼が同時に生じたため、CO<sub>2</sub> を過大評価したものと考えられた。

砂岩と頁岩の CO<sub>2</sub> 定量値の大小関係は、試料によって異なっていた。SS1 では T-C<逆滴定<TG-DTA<TOC の順に、SS2 では TG-DTA≒逆滴定≒T-C<TOC の順に CO<sub>2</sub> 定量値が多くなった。頁岩では、逆滴定<T-

C<TOC<TG-DTA の順であった。SS1, SS2 および頁岩で CO<sub>2</sub> 定量値の大小関係が異なる要因として、TG-DTA は、複数の物質が同程度の温度範囲で質量変化を伴う熱的変化が生じる場合、これらを分離することは不可能であることが挙げられる。骨材の場合は、粘土鉱物の脱水が炭酸カルシウムの脱炭酸と近い温度帯で生じる<sup>38), 41)</sup>。Fig.6 の DTA 曲線から、500℃付近の吸熱反応が収束しないうちに、高温側の吸熱反応が生じていることが確認された。このことから、TG-DTA で求めた CO<sub>2</sub> 定量値は粘土鉱物の脱水も含んだ値であり、粘土鉱物の多い試料では、逆滴定との差異が大きくなった要因と判断した。一方、他の要因として、T-C 法および TOC 法では石灰石と同様に、有機炭素の存在と粒度の影響で CO<sub>2</sub> 量が高い値を示したことが考えられる。また T-C 法では、砂岩や頁岩の有機炭素を塩酸処理残渣より求めているため、粒子内に無機炭酸塩が残留した場合には、試料中の有機炭素を過剰評価することとなり、結果として無機炭酸塩由来の CO<sub>2</sub> 量を低く見積もってしまう懸念もある。砂岩や頁岩で逆滴定と T-C 法の大小関係に一貫性がない要因を究明するには、酸処理後の残渣を観察するなど、追加検討していく必要がある。

## 5. ま と め

本試験では、逆滴定法、TG-DTA、燃焼赤外線吸収法(T-C法およびTOC法)を用いて、コンクリート構成材料のCO<sub>2</sub>定量を実施し、これらの定量法の整合性と材料特性に起因する誤差要因を調査した。以下に本試験で得られた知見を記す。

- 1) いずれの方法とも、材料特性が方法の特性に適合していれば、コンクリート構成材料のCO<sub>2</sub>定量法として適用できる
- 2) 逆滴定法は、いずれのコンクリート構成材料のCO<sub>2</sub>定量にも適用できる。ただし、測定試料の粒子において、塩酸で溶解しない物質に無機炭酸塩が取り囲まれているような場合には、CO<sub>2</sub>量が過小評価される可能性がある。また、既往の知見でも指摘されている通り、硫化物の除去対策も必要と考えられる。
- 3) 高炉スラグのように、酸化による質量増加を引き起こす物質を含む試料の場合、TG-DTAはCO<sub>2</sub>の量を過小評価する可能性がある。一方、試料が元素状炭素や有機炭素を含む場合、炭素の揮発や燃焼によりCO<sub>2</sub>量を過大評価する可能性がある。
- 4) 粘土鉱物を含む試料は、その脱水過程の温度範囲が炭酸塩の脱炭酸と重なるため、CO<sub>2</sub>の量を過大評価する可能性がある。
- 5) 燃焼-赤外線吸収法の場合、測定試料の粒度が粗いと、粒子内に有機炭素や無機炭酸塩が含まれることがあり、無機炭酸塩のCO<sub>2</sub>量を過大評価または過小評価する可能性がある。
- 6) 燃焼赤外吸収法は、炭素含有量の少ない試料では、試料中に共存する硫黄の影響により、炭素を過大評価する可能性がある。

セメント構成材料やコンクリートにおいて、CO<sub>2</sub>固定量が大きく異なる試料を比較することを目的に測定するのであれば、TG-DTAは有用な手段となり得る。一方、CO<sub>2</sub>固定量を正確に評価するのであれば、共存成分の影響を受けにくい逆滴定法を選択するか、有機炭素と無機炭素を別々に定量するT-C法またはTOC法を選択することが望ましい。ただし、測定時には粒子径を十分に細かくする必要があることや、測定試料中の硫黄の有無が定量値に影響する可能性があることに注意が必要である。したがって、測定結果に影響を与える可能性のある粒子径や元素については、事前に注意深くスクリーニングする必要がある。

## 謝 辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP21023)の結果得られたものです。

## 参 考 文 献

- 1) 大澤友宏, 平田隆祥, 二戸信和ほか. 種々の混和材を高置換したセメント系混合材料の基礎物性とCO<sub>2</sub>削減効果. コンクリート工学年次論文集. 2010, 32, e1022.
- 2) 大脇英司, 岡本礼子, 松元淳一ほか. 混和材を大量に使用したコンクリートと事例. コンクリート工学. 2019, 57(1), p. 71-74.
- 3) 坂本 渉, 吉田夏樹, 西岡由紀子ほか. 高炉スラグ微粉末を多量に混合したセメントの炭酸化に与えるCO<sub>2</sub>固定型混和材および相対湿度の影響. コンクリート工学年次論文集. 2024, 46, e1004.
- 4) 竹中工務店. CO<sub>2</sub>排出量を大幅に削減する環境配慮型コンクリート—ECMコンクリート®—. <https://www.takenaka.co.jp/solution/environment/ecm/>, (accessed 2024-09-10).
- 5) 渡邊賢三, 横関康祐, 取違 剛ほか.  $\gamma$ -2CaO・SiO<sub>2</sub>を添加したセメント系材料の各種炭酸化養生条件における物理・化学特性. 2012, 土木学会論文集E2(材料・コンクリート構造). 68(3), p. 157-165.
- 6) 鹿島建設. “CO<sub>2</sub>-SUICOM (August 2021: 特集カーボンニュートラルと建設業)”. KAJIMAダイジェスト. 2021. [https://www.kajima.co.jp/news/digest/aug\\_2021/feature/05/index.html](https://www.kajima.co.jp/news/digest/aug_2021/feature/05/index.html), (accessed 2024-08-01).
- 7) 扇 嘉史, 小林和揮, 橋本真幸ほか. CO<sub>2</sub>吸収・硬化セメント「カーボフィクス®セメント」の強度発現およびCO<sub>2</sub>固定化. 太平洋セメント研究報告. 2023, (183), p. 43-54.
- 8) 坂本 守. コンクリート系廃棄物の資源循環とCarbon Poolコンクリートの開発. 廃棄物資源循環学会誌. 2023, 34(6), p. 401-406.
- 9) 小島正朗, 池尾陽作, 西岡由紀子ほか. 再生骨材にCO<sub>2</sub>を固定させたCCU材料の製造とCO<sub>2</sub>固定量の評価事例. コンクリート工学. 2023, 61(9), p. 859-864.

- 10) 安田僚介, 島崎大樹, 七澤 章ほか. 炭酸化を受けたセメント系材料中の CO<sub>2</sub> 含有率評価に向けた分析方法の検討. セメント・コンクリート論文集. 2021, 75(1), p. 442-447.
- 11) 鈴木好幸, 山本武志, 小山 拓ほか. 湿式分析と TG-DTA による CO<sub>2</sub> 含有率評価に関する検討. コンクリート工学年次論文集. 2023, 45, e1209.
- 12) Haruka Takahashi, Ippei Maruyama, Takahiro Ohkubo et al. Error factors in quantifying inorganic carbonate CO<sub>2</sub> in concrete materials. Journal of Advanced Concrete Technology. 2023, 21(10), p. 789-802.
- 13) 山本武志. セメント・コンクリート分野における CO<sub>2</sub> 固定量評価技術. 廃棄物資源循環学会誌. 2023, 34(6), p. 407-412.
- 14) BS EN 459-2 : 2021. Building lime — Test methods.
- 15) JIS R 9011 : 2006. 石灰の試験方法.
- 16) ISO 1691 : 1976. Sodium and potassium silicates for industrial use — Determination of carbonates content — Gas-volumetric method.
- 17) ASTM C114-18. Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement.
- 18) ISO 29581-1 : 2009. Cement — Test methods— Part 1: Analysis by wet chemistry.
- 19) JCAS I-60 : 1982. 普通ポルトランドセメント中の高炉スラグ、シリカ質混合材、フライアッシュ及び石灰石の含有率の推定方法.
- 20) JIS R 9101 : 2018. せっこうの化学分析方法.
- 21) Hanjing Fu, Xing Jian, Wei Zhang et al. A comparative study of methods for determining carbonate content in marine and terrestrial sediments. Marine and Petroleum Geology. 2020, 116, e104337.
- 22) 小山忠四郎, 菅原 健. 溶解全炭酸及び固體の炭酸鹽並びに重炭酸鹽の微量定量法, 日本化学會誌. 1944, 65(7), p. 703-709.
- 23) Luis Martín Rubio. Carbon dioxide titration method for soil respiration measurements. Tampere University of Applied Sciences, 2017, Bachelor's Thesis.
- 24) 佐野博昭, 山田幹雄, 北島博文ほか. ガス圧定量法を用いた炭酸カルシウム含有率測定のための検量線作成に関する実験的検討. 地盤工学ジャーナル. 2021, 16(2), p. 143-157.
- 25) Kenneth M. Johnson, Arne Körtzinger, Ludger Mintrop et al. Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: measurement and internal consistency of underway TCO<sub>2</sub> concentrations. Marine Chemistry. 1999, 67(1-2), p. 123-144.
- 26) Victor Hugo Jacks Mendes dos Santos, Darlan Pontin, Gabriela Gonçalves Dias Ponzi, et al. Application of Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR) coupled with multivariate regression for calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) quantification in cement. Construction and Building Materials. 2021, 313, e125413.
- 27) M. A. Legodi, D. De Waal, J. H. Potgieter. Quantitative Determination of CaCO<sub>3</sub> in Cement Blends by FT-IR. Applied Spectroscopy. 2001, 55(3), p. 361-365.
- 28) Tangwei Mi, Yongqiang Li, Wei Liu et al. Quantitative evaluation of cement paste carbonation using Raman spectroscopy. npj Materials Degradation. 2021, 5, e35.
- 29) Zhenjun Tu, Ming-zhi Guo, Chi Sun Poon et al. Effects of limestone powder on CaCO<sub>3</sub> precipitation in CO<sub>2</sub> cured cement pastes. Cement and Concrete Composites. 2016, 72, p. 9-16.
- 30) Ippei Maruyama, Wataru Kotaka, Bui Ngoc Kien et al. A New Concept of Calcium Carbonate Concrete using Demolished Concrete and CO<sub>2</sub>. Journal of Advanced Concrete Technology. 2021, 19(10), p. 1052-1060.
- 31) Shu-Yuan Pan, E.-E. Chang, Hyunook Kim et al. Validating carbonation parameters of alkaline solid wastes via integrated thermal analyses: Principles and applications. Journal of Hazardous Materials. 2016, 307, p. 253-262.
- 32) 石関嘉一, 新杉匡史, 桜井邦昭ほか. 示差熱分析の解析方法がセメントペースト中の CO<sub>2</sub> 固定量の算出値に及ぼす影響. コンクリート工学年次論文集. 2023, 45, e1178.

- 33) JIS G 1211-3 : 2018. 鉄及び鋼—炭素定量方法—第3部：燃焼—赤外線吸収法.
- 34) ISO 10694 : 1995. Soil Quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis).
- 35) DIN 19539 : 2016. Investigation of solids—Temperature-dependent differentiation of total carbon (TOC<sub>400</sub>, ROC, TIC<sub>900</sub>).
- 36) Susan A. Bernal, Xinyuan Ke, Oday Hadi Hussein et al. “Effect of testing condition on the loss on ignition results of anhydrous granulated blast furnace slags determined via thermogravimetry”. International RILEM Conference Materials, Systems and Structures in Civil Engineering 2016: Concrete with Supplementary Cementitious Materials (RILEM Proceedings, Pro-113). RILEM, 2016, p. 299-307.
- 37) 寺島 滋. 赤外吸収分析法による岩石, 鉱石, 堆積物中の全炭素, 全硫黄, 炭酸塩炭素, 非炭酸塩炭素の定量. 地質調査所月報. 1979, 30(11), p. 609-627.
- 38) Susan A. Bernal, Maria C.G. Juenger, Xinyuan Ke et al. Characterization of supplementary cementitious materials by thermal analysis. Materials and Structures. 2017, 50, e26.
- 39) 渡部美南子, 阿部修治, 藤原鎮男. 岐阜県赤坂産石灰岩中の炭質物質について. 地球化学. 1967, 1(1), p. 1-6
- 40) 山田 眞, 町原 勉. 炭酸塩岩有機炭素の迅速測定法. 石油技術協会誌. 1990, 55(3), p. 208-214.
- 41) 下田 右. 粘土鉱物の示差熱分析. 粘土科学. 1971, 11(4), p. 174-187.