

## ケモメトリックス手法を用いた近赤外線小型分光器によるコンクリート診断装置開発

倉田 孝男\*

*Takao Kurata*

戸田 勝哉\*\*

*Katsuya Toda*

近年、近赤外分光法を用いたコンクリートの塩化物イオン濃度などの計測が報告されている。コンクリートは水分を含み、成分が複雑な混合物であり、しかも経年的に変化していくため、測定値の再現性などの問題が生じる。この問題の解決のために、ケモメトリックス法を用いたデータ解析を行い、その有効性を確認した。

キーワード：分光分析、小型分光器、コンクリート、ケモメトリックス

### 1. はじめに

近赤外線分光法は1970年代から特に農業分野で発達した。農産物は、複雑な混合物であり、吸収線も複雑になる。近赤外線領域は、倍音、結合音に相当する小さな吸収が多く、単純な物質でも吸収線が重なりあう波長領域であり、基本波となる重要な吸収ピークが無いとして専門の分析化学者が研究対象にしてこなかった。農業分野の専門家は、吸収線の帰属などに縛られず、実用面を優先し開発し、濃度算出のために多変量解析手法を採用した。近赤外分光法は、その簡易性から、適用領域が小麦粉など粉体のタンパク質の測定から果物の非破壊糖度計まで大きくひろがった。近赤外線分光の有用性が明

らかになるにつれ、分光学的な理論解析も行われるようになり、スペクトルの解析技術も進んだ。その解析手法は、多変量解析や統計・最適化などをまとめてケモメトリックスと呼ばれる。応用先は石油化学プラント、繊維業界、医薬品など他分野へも広がっている。

最近、金田らはコンクリート診断に近赤外分光が応用できることを発見した<sup>(1)(2)</sup>。コンクリート劣化の指標となる塩化物イオン濃度が2257nm付近の吸収ピークの大きさから計測できるというものである。コンクリート構造物の劣化原因の代表的な指標である塩化物イオン濃度、中性化度などの分析はコア抜きした後に電位差滴定法やフェノールフタレンを用いて計測しているが、近赤外分光法適用すればコア抜きが不要で、その場で計

\* 研究開発事業部 基盤技術部 光応用・プロセスグループ 次長

\*\* 株式会社 IHI 技術開発本部 基盤技術研究所 構造研究部 強度評価グループ

測値が得られるため、交通規制やコア抜き穴の補修が不要になる。

しかし、塩化物イオン濃度を多く含んだコンクリートでも、室内に放置しておく、数日単位で2257nmの吸収が小さくなっていくことがわかった。この表面を2～3mm程度はつると、吸収が復活したが、これでは、計測するためには表面をはつらなければならず、非破壊計測の意味が無くなる。

筆者らは、果物の糖度計測における以下の項目に注目した。

- ①実際に計測しているのは糖分の吸収というより、水の吸収スペクトルは糖分が溶けることによって起こる変化を計測していること、
- ②ひとつの吸収波長に固定しないで、複数の吸収波長を使ったケモメトリックス法を用いて濃度を求めていること
- ③ひとつの吸収波長の大きさを見る手法であれば温度が変わると、水の吸収波長が変化し、濃度計測ができない状態になるが、ケモメトリックスの手法を用いると、濃度が正確に求められること<sup>(3)</sup>

コンクリートは果物と同様に水分ベースの複雑な混合物である。塩害の原因となる塩化ナトリウムも単体では近赤外線領域の吸収はないが、水に溶ければ糖分と同じように水の吸収スペクトルを変化させる<sup>(4)</sup>。このようなことから、コンクリートも果物と似た状況になっており、ケモメトリックス手法が有効ではないかと考えられる。

本報告では、コンクリート塩化物イオン濃度計測についてケモメトリックスの手法の適用性について解説し、今後の開発の方向性について言及する。

## 2. 測定装置

図1は研究に使用した試験装置を示す。ハロゲンランプから出た光は光ファイバーを

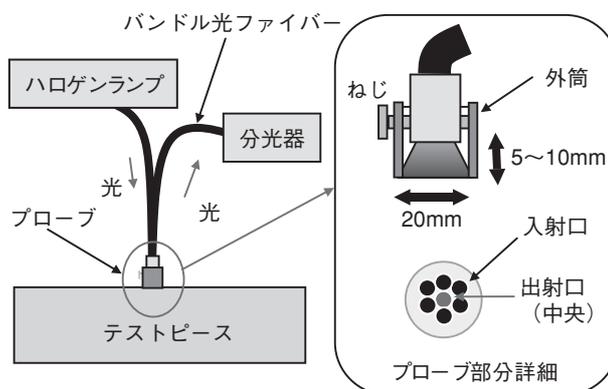


図1 試験装置

通ってプローブから出射する。プローブ出口は出射口の光ファイバー端面を中心に配置し、回りに複数本の受光用の光ファイバー端面が配置されている。プローブの外枠の筒は光出口と試験体表面を適切な間隔に調整するためのネジがついている。光のスポットは試験体表面で直径約20mmになるように調整した。

計測は、プローブを聴診器のようにテストピース表面にあてた状態で、光を照射することにより行う。プローブの中央部に配置した出射口から出た光は、テストピース表面で反射する。このとき、特有の分光波長が吸収される。表面の情報を持った光は、受光用光ファイバー端から分光器へ流れ、吸収スペクトルが得られる。分光器はパソコンとつながっており、予め既知の濃度で作成しておいた検量線をベースに計測スペクトルから計算される。

## 3. 塩化物イオン濃度計測で生じた問題

塩化物イオン濃度と2257nm付近の吸収の大きさを比較するために、食塩を溶かした試験体(セメントペースト)を作り、表面の反射スペクトルを計測した。

図2は試験体を切断した直後、切断面について計測したときのスペクトルである。

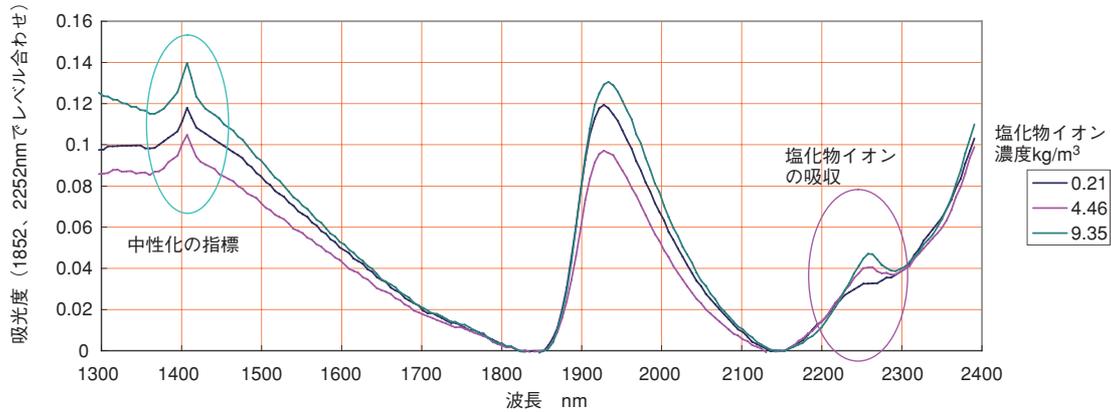


図2 切断直後の試験体の反射スペクトル

2257nm 付近の吸収は、塩化物イオン濃度が高くなるほど大きくなっており、この吸収が塩化物イオン濃度に依存していることがわかる。

図3は、濃度 9.35kg /m<sup>3</sup> の試験体を室内に 27 日間放置した後と切断直後の計測スペクトルを比較したものである。塩化物イオン 2257nm 付近の吸収スペクトルが消えてしまっている。

二つの図にある 1420nm 付近の吸収は中酸化の指標となる Ca(OH)<sub>2</sub> の吸収である<sup>(5) (6)</sup>。27 日後の吸収は小さくなっており、表面において Ca(OH)<sub>2</sub> が CaCO<sub>3</sub> への変化が進行していることがわかる。

図4は塩化ナトリウム（結晶）の反射スペクトルである。2257nm 付近には塩化ナトリウム自身

の吸収がないことから、塩化物イオンの化合物か、塩化物イオンが周辺の他の物質（特に水）に影響を及ぼすことによる「水に起因する吸収」と推測される。従って、中酸化という状況の変化で、「水の状態」が変化することで吸収の形状も変化したものと考えられる。

筆者らは、2257nm の吸収は固定化されたフリーデル氏塩 (3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CaCl<sub>2</sub> · 10H<sub>2</sub>O) のもので、中酸化によって可溶性塩分 (CaCl<sub>2</sub>) に変化したため吸収が消失したものと予想している<sup>(7)</sup>。

#### 4. ケモメトリックス法の適用

##### 4.1 糖度計の例

砂糖を水に溶かして、吸光度を濃度に応じてプ

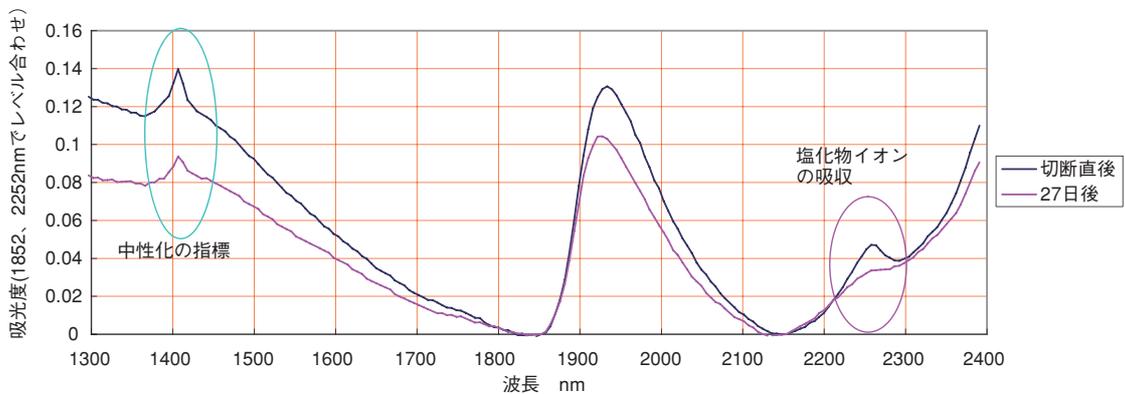


図3 切断直後と27日間放置後の反射スペクトル

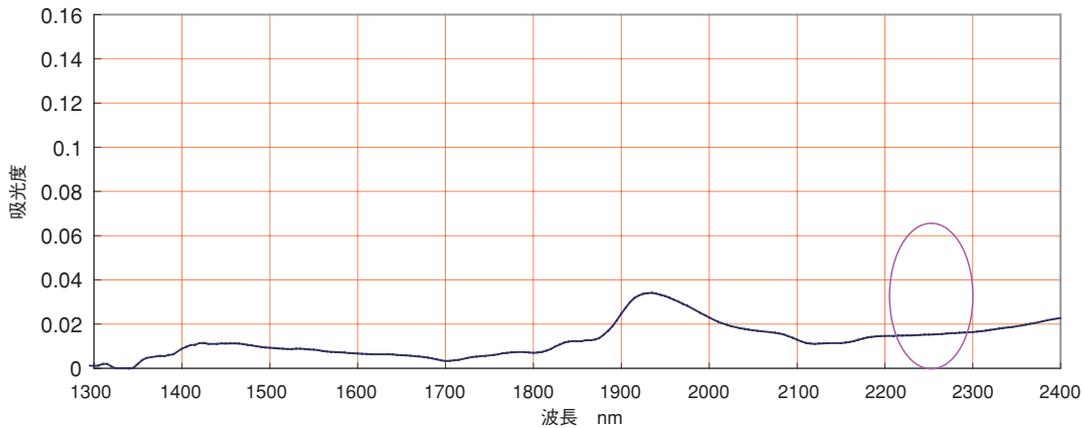


図4 塩化ナトリウム結晶の反射スペクトル

ロットとしていたところ、砂糖濃度が増えるほど吸光度が下がる現象が見られ、光が増えているかのようにであった。

これは、レファレンス（砂糖がゼロの場合）の計測を、セルに水を入れて行っていたためである。セルに何も入れない（空気のみ）で行うと図6のようになる。

もともと砂糖が溶けていない状態が最も吸光度が大きいことが分かる。これは、この波長領域の吸収がもともと水の吸収であり、砂糖が溶けることで、水の吸収が下がっていったものと理解できる。

ところで、水の吸収スペクトルは温度によっても変化する。図7は水の吸収スペクトルの温度変化である。

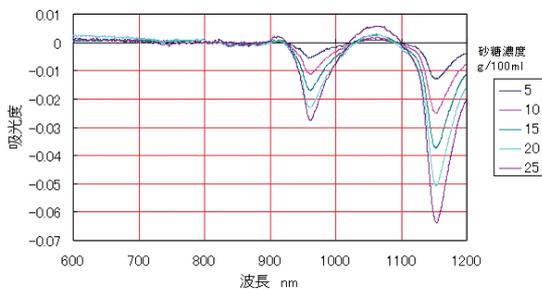


図5 砂糖（サッカロース）水溶液の吸光度 セル長 10mm 25℃（レファレンス 水）

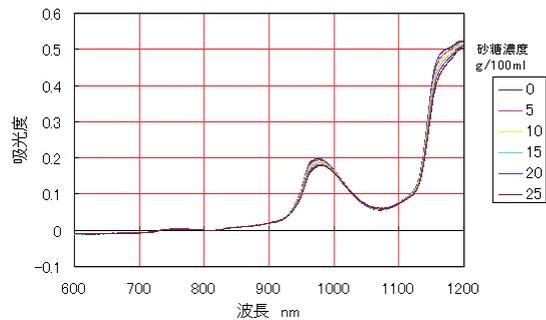


図6 砂糖（サッカロース）水溶液吸光度 セル 10mm 25℃（レファレンス 空気）

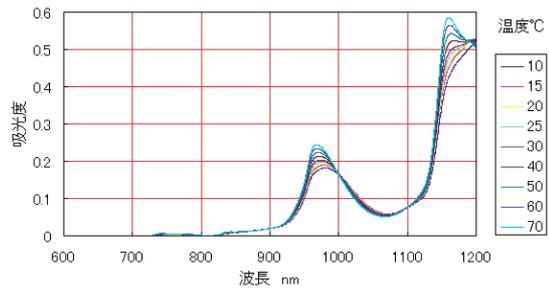


図7 水の近赤外吸収スペクトルの温度依存性 セル長 10mm

水の温度によるスペクトル変化は、砂糖を溶かしたときとほぼ同じ位置で変化する。たとえば960nmの吸光度を砂糖分の吸収として選んだとすると、水温が1℃変化すると、砂糖水濃度が

1g/100ml 変わったことに相当し、大きな誤差となる。

そこでケモメトリクス法を用いて、温度と砂糖濃度を別に計算する。計算に使ったデータは、砂糖水の濃度を 0、5、10、15、20、25 (g/100ml) に調製した水溶液の水温を 10℃、15℃、20℃、25℃、30℃、40℃、50℃、60℃、70℃ に設定してそれぞれの吸光スペクトルをとり(合計 54 スペクトル)、PLS (Partial Least Squares) 回帰分析した結果を示す。砂糖濃度について図 8、温度について図 9 に示す。

この結果より、ケモメトリクス手法を用いれば、互いに影響し合っていると思われる砂糖濃度と温度の関係を分離して、別々に算出できることが示された。

#### 4.2 コンクリートへの適用

コンクリートにおける塩化物イオン濃度の消失

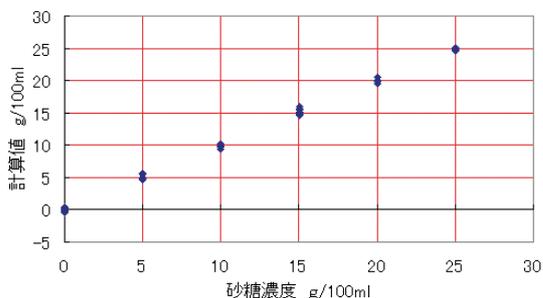


図 8 砂糖水溶液の濃度 セル長 10mm  
温度 10℃～70℃

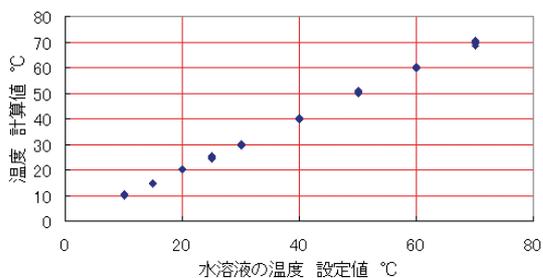


図 9 砂糖水溶液の温度算出

も糖度計と同様な方法で解決できるのではないかと考え、切断直後と 27 日後のテストピース (セメントペースト) のスペクトルの両方使って PLS 回帰分析を用いて解析した。塩化物イオン濃度は JCI 法で測定し、0.21、4.46、9.35kg/m<sup>3</sup> で各濃度 4 ピースずつあり、合計 12 ピース、サンプルスペクトルの数は合計で 24 サンプルである。図 10 に計測した全スペクトルを重ねがきした。この際、スペクトルの 1852nm と 2153nm が吸光度ゼロになるようにベース補正している。PLS 回帰分析は、図 11 に示すように、中性化に影響されない検量線が作成できた。このことより、コンクリートの近赤外分光においても、ケモメトリクス手法が有効であることが確認できた。

#### 5. 課題と可能性

筆者らは、フィールドでのコンクリート計測を

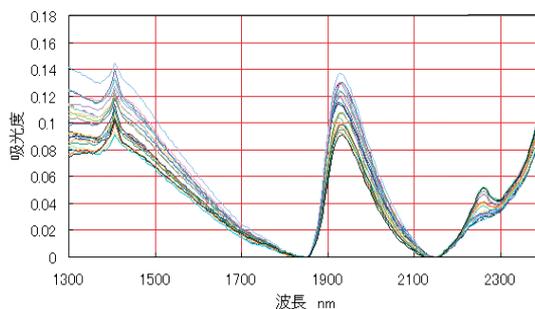


図 10 セメントペーストの反射スペクトル

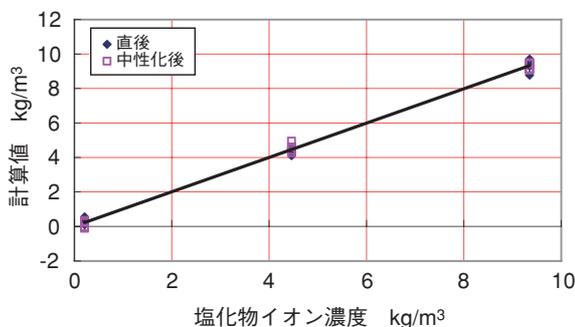


図 11 PLS回帰分析の結果

実施し、試験体と同様に塩化物イオン濃度が計測できる可能性を示した<sup>(8)</sup>。しかし、フィールドのコンクリートでは細骨材など成分がわからない等の問題があった。

図12は各所（国内・造船所、海外・プラント、国内・橋梁）のコンクリートの近赤外スペクトルである。コンクリートの種類や、混合している成分の違いによってスペクトルが異なっていることがわかる。

図13は果物の種類別の吸収スペクトルである。果物の場合も種別によりスペクトルが異なっている。そのため、種類に応じて検量線を作ることが

一般的である。また全種類をあわせた検量線を作ることできる。限られた集団で検量線を作ると非常に精度が高い検量線が作れるが、使える範囲が限定的である。一方、多くの種類を合わせて検量線を作ると、広い範囲で使えるが、精度は少し落ちる。この関係を表1にまとめる。

果物等においては、果物の種類別に検量線を選定して濃度の概略値を得ることや、高精度で測定するために産地等ごとの検量線を選んだりするなど、検量線を複数準備して運用している。ケモメトリックス法においては、装置本体（ハード）の精度より、検量線の精度（ソフト）の精度の方がより重要であるとされている。

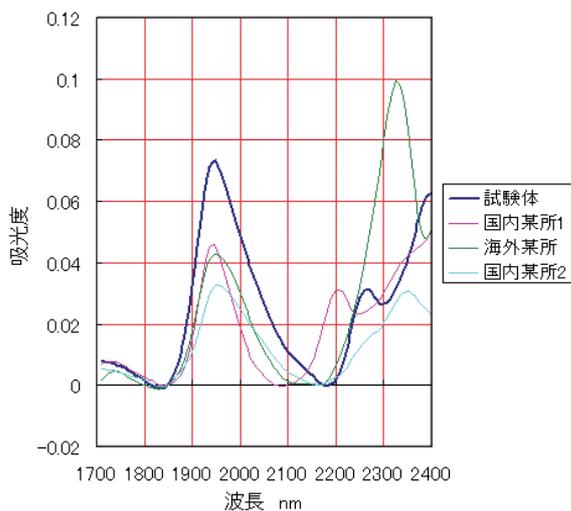


図12 各所のコンクリートの吸収スペクトル

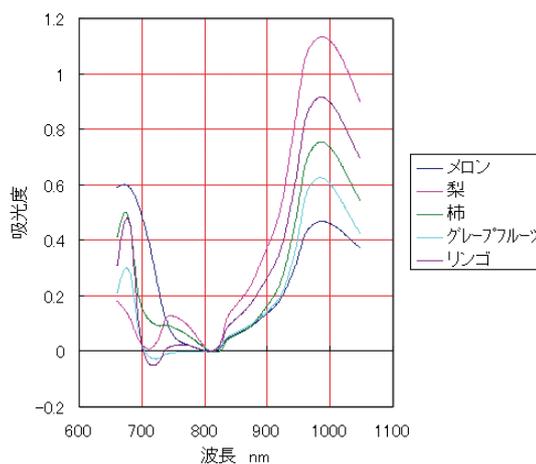


図13 各果物の吸収スペクトル

表1 ケモメトリックス法による検量線の母集団の考え方

	母集団を限定した検量線	母集団を大きくとる検量線
適用範囲	狭い。 検量線を作成した種類の範囲でのみ適用できる。	広い
精度	適応範囲で高精度。 適応範囲外での計測値は誤差が大きい。	適応範囲であっても精度はそれほど高くない。 適応範囲から若干はずれても、それなりに計測できる。

コンクリートにおいては、種類や骨材が事前にわからないことが多いので、最初にコンクリート種類を判別分析などにより判別して、対象物に適した検量線を選んで濃度計算をするなどの方法が考えられる。

ケモメトリックス法は、データの蓄積と適切な検量線作成が重要である。

今後、コンクリート用の接触型小型分光器を開発し、各種試験体、フィールドデータ取得をしていく予定である。

## 6. まとめ

近赤外線分光法によるコンクリート劣化診断装置について、糖度計と比較しながら原理と問題点

および可能性について、以下のようにまとめられる。

- (1) ケモメトリックス法を用いた近赤外線分光法を用いて、切断直後、中性化後ともに同一の検量線を用いてコンクリートの塩化物イオン濃度が求められた。
- (2) コンクリート種類、骨材の種類によって、コンクリートの吸収スペクトルの形状は異なるが、適した検量線を使えば計測できると考えられる。
- (3) ケモメトリックス法においては、データベースが重要であり、多くのサンプルのデータを取得する必要がある。



研究開発事業部  
基盤技術部  
光応用・プロセスグループ  
次長  
倉田 孝男  
TEL. 045-759-2121  
FAX. 045-759-2155



株式会社 IHI  
技術開発本部 基盤技術研究所  
構造研究部 強度評価グループ  
戸田 勝哉  
TEL. 045-759-2864  
FAX. 045-759-2208