

近赤外分光法を用いた測定技術の開発

西村 毅^{*1}・田中靖彦^{*1}・西 正晃^{*1}・千々松正和^{*2}・山田淳夫^{*2}

近赤外分光法を用いた測定技術の研究開発として、平成 20 年度より平成 22 年度まで実施した成果を報告するものである。近赤外分光法とは対象物に近赤外領域の波長 700nm～2,500nm の光を照射して、反射光の吸収量を観測することにより成分分析を行う手法であり、非破壊、簡便、迅速などの特徴を有する。本研究ではコンクリートの塩化物濃度、粘土鉱物の含有率、含水比の測定などの分野で分析を行い、他分析手法との比較を通して適用可能な条件や課題を抽出した。その結果、試料を微粉碎して近赤外分光法による測定を行うと、既存の一般的な測定方法による結果と比較しても、相関性の高い測定が可能であることが明らかとなった。ただし、課題として直接対象物表面を測定した場合は、ばらつきが大きいことが挙げられる。

キーワード：近赤外分光分析，ケモメトリクス，塩化物，粘土，含水比

1. はじめに

近赤外分光法は測定対象に近赤外線（波長 700nm～2,500nm）を照射し、吸光度の変化によって成分を算出するもので、試料調整が必要でない、非破壊・非接触で測定できる、多成分の同時分析ができる、などの特徴がある。この手法は、加工食品系の成分分析、農業におけるミカンなどの糖度評価・選別、医学における生体組織の分析などの幅広い分野で用いられている。

本研究では、近赤外分光法の建設分野への適用を目的として、コンクリートの塩化物濃度の測定、土壌・骨材中の粘土鉱物の含有率および含水比の測定を実施し、簡易な測定手法の確立を目指した。

2. 研究開発の経緯

既存建造物の延命化・維持管理の効率化が求められており、なかでもコンクリート建造物は塩害、凍害、中性化、アルカリ骨材反応や繰り返し戴荷などの劣化要因およびその劣化程度により、対応策が異なるため、コンクリートの状態を簡単に知る方法の重要性が高まっている。コンクリート中の塩化物濃度の測定は一般に、日本コンクリート工学協会による方法が用いられているが、この方法は現地コンクリートからコアを採取・粉碎して測定するため、定量的な塩化物濃度を知るまでに時間がかかる。そのため非破壊で塩化物濃度を測定するための研究が試みられており、金田らの研究¹⁾による近赤外分光イメージングを用いたコンクリート劣化に対する知見は、コンクリートの劣化状況を非接触・非破壊で知る方法と

して注目すべきものである。

この近赤外線を利用した調査のうちコンクリート中の塩化物濃度については、経済産業省の戦略的技術開発（構造物長寿命化高度メンテナンス技術開発）に係わる「マルチスペクトル法によるコンクリート劣化センシング技術開発（平成 17～18 年度）」として技術開発が実施され、そこでは波長 2,266nm の差スペクトルに着目してコンクリート中の塩化物濃度の推定が試みられている。

しかし、既往の報告では波長 2,260nm 付近のピークは中性化により消失するとされている²⁾。このため、近赤外分光スペクトルを実建造物の塩化物濃度測定に適用するには、中性化の影響を考慮に入れたデータの補正が必要となる。

筆者らは、中性化による影響を排除する目的で、これらの近赤外線を利用した研究成果をベースに、既知の塩化物濃度を有する供試体に波長 1,600nm～2,400nm の近赤外分光を行い、スペクトルデータを化学分野でよく用いられているケモメトリクス手法による多変量データの解析を行い、コンクリートの塩化物濃度の測定を試みた。

また、土質材料の品質管理や膨潤土の問題対策のため、この手法を地盤や岩盤中の粘土鉱物の含有率、含水比の測定に応用することを試みた。

3. 計測装置の概要

計測装置は、米国ポリクロミックス社製のファジール（PHAZIRTM）である。図-1 に示すようなガンタイプの形状で、近赤外線の分光器、光源、プローブ、コンピューター、カラーLCD ディスプレイ及びバッテリーを一体

*1 技術研究所 *2 原子力部

化した携帯型のスペクトル分析器となっており、屋外での使用に適した計測装置となっている。また、固体、粉体、または他の反射系素材からの放散反射を測定、分析し広範囲に渡る多様なアプリケーション向けに設計されている。

表-1 にファジールの主な特徴を示す。



図-1 計測装置

表-1 計測装置の特徴

項目	内容
分類	非破壊近赤外線分光器
型式	Phasir-1624
スペクトルの範囲	1600 - 2400nm (6,250 - 4,170 cm ⁻¹)
画素スペース	8nm
光分解能	11nm
ストレー光 (迷光)	< 0.01%
測定インターフェース	拡散式反射ローブ
重量	1.8 kg
インターフェース	小型 USB 通信ポート
A/D コンバーター	24 ビット
検出器	単一の InGaAs
ディスプレイ	カラー液晶 3.5 インチ
光源	タングステン電球

4. ケモメトリクス手法について

ケモメトリクスは chemistry (化学) と metrics (計量学) の合成語で、化学に関するスペクトルのような多変量データに対して数学的・統計学的手法を適用し、得られる情報量を最大化する学問分野である³⁾。

ここでは特に近赤外スペクトルを対象とし、ランベルト・ベールの法則 (対象物の吸光度が対象成分の濃度に比例) からコンクリート中の塩化物濃度を検量することを目的としている。吸光度は近赤外光の反射率の逆数の対数をスペクトル表示 (横軸: 波長) したものであ

る。一般に吸光度スペクトルの測定値は光学的要因、分光器の特性、環境的要因による外乱の影響を受けるため、ベースライン補正などの前処理が必要となる。

任意の単一波長の吸光度 (前処理後) が塩化物濃度等と比例関係にあれば、単回帰分析による回帰係数 (検量線) と測定される吸光度から塩分を検量できる⁴⁾。しかし、中性化により単一波長の吸光度では塩化物濃度を適切に検量できなくなることが指摘されている⁵⁾。このため式 (1), (2) のような重回帰モデルの検量線が必要となるが、通常、近赤外スペクトルの各波長間の相関性 (多重共線性) や制約条件「波長 (説明変数) の数 ≤ サンプル数」のため、実用的な検量ができない。

$$y_i = \sum_{j=1}^m b_j \cdot x_{ij} + e_i \quad (1)$$

ここで、 y_i : サンプル番号 i の目的変数 (濃度など)

b_j : 波長番号 j の回帰係数

x_{ij} : i, j の説明変数 (吸光度など)

e_i : サンプル番号 i の残差

n 個のサンプルについてマトリクス表示すると、

$$\{y\} = [x]\{b\} + \{e\} \quad (2)$$

ここで、 $\{y\}$: 目的変数 (濃度などの) ベクトル

$[x]$: 説明変数マトリクス

(各行ベクトルが 1 測定のスペクトル)

$\{b\}$: 回帰ベクトル (検量線)

$\{e\}$: 残差ベクトル

目的変数が複数の場合は y と b もマトリクス

このような場合、一般に式 (3) の主成分回帰モデルが用いられ、 n 行 m 列の $[x]$ は n 行 r 列 ($r \ll m$) のマトリクス $[t]$ に置き換えられる。

$$\{y\} = [t]\{b_{PCR}\} + \{e_{PCR}\} \quad (3)$$

$[t]$ は $[x]$ を特異値分解して得られるが、ケモメトリクスで多用される PLS 回帰分析では、検量精度向上のために $\{y\}$ も加味した特異値分解が行われ、検量線が作成される。

主成分回帰や PLS 回帰では、サンプル番号 i 、波長番号 j の吸光度 (前処理後) x_{ij} を説明変数として直接回帰に用いるのではなく、潜在変数 t_{ik} ($k=1, 2, \dots, r$) を説明変数として回帰を行う (式 (4))。

$$y_i = \sum_{k=1}^r c_k \cdot t_{ik} + e_i \quad (4)$$

ここで、 c_k : 波長番号 k の回帰係数

$$t_{i1} = \sum_{j=1}^m w_{1j} \cdot x_{ij}, \dots, t_{ir} = \sum_{j=1}^m w_{rj} \cdot x_{ij} \quad (5)$$

主成分回帰では重み w_{kj} を第 k 主成分の固有ベクトルとし、 t_{ik} が x_{ij} の変動をできるだけ説明するように w_{kj} が決定される。PLS 回帰では重み w_{1j} が y_i と t_{i1} の共分散を最大にし、重み w_{kj} が $y_i - \sum_{g=1}^{k-1} c_g \cdot t_{ig}$ と t_{ik} の共分散を最大にするように定められる。

5. 各種材料での測定内容及び結果

5.1 コンクリート塩化物濃度

(1) 試験方法

供試体作製に使用した材料を表-2に示す。また、コンクリートの配合を表-3に示すが、塩化物濃度は0%~20%の範囲で7種類の濃度の供試体(C-0~C-20)を作成した。

近赤外分光装置による塩化物濃度測定用の供試体は10×10×40cmとした。校正用の塩化物濃度測定用供試体はΦ10×20cmとし、全量を粉砕して分析用試料とした。塩化物濃度の測定は、JCI-SC4「硬化コンクリート中に含まれる塩分の分析方法」に準じて実施した。

塩化物濃度の異なる供試体を用いて近赤外分光装置により近赤外分光スペクトルを測定し、JCI法による塩化物濃度を既存値として近赤外分光スペクトルのケモメトリクス解析により検量線を作成した。作成した検量線は、検量線作成に用いた試料の塩化物濃度測定を行い検証するとともに、未知試料として実構造物から採取した試料の塩化物濃度(JCI法にて別途定量済み)を測定し、精度の検証を行った。

表-2 使用材料

材 料	仕 様
水	つくば市水道水
セメント	普通ポルトランドセメント 密度：3.16g/cm ³
細骨材	大井川産川砂 密度：3.16g/cm ³ ，吸水率：1.04%
粗骨材	秩父産砕石 密度：2.70g/cm ³ ，吸水率：0.60%

(2) 試験結果

JCI法により塩化物濃度を測定するために微粉砕した試料を用いて近赤外分光分析を行い、得られた分光スペクトルを図-2に示す。波長2,266nm付近とその裾野に当たる2波長が塩化物濃度に大きく関与しているため、塩化物濃度の識別は可能と考えられる。これらの分光スペクトルからケモメトリクス解析を行い、検量線を作成し、未知試料として実構造物から採取したコアを同じく微粉砕した試料を用いて塩化物濃度を測定した結果を図-3に示す。この図から未知試料であっても比較的精度良く定量されていると考えられる。

しかし、同じ検量線を用いてコンクリート表面を測定した結果を解析した場合、図-4に示すようにJCI法の測定結果と異なる値になっている。この原因として試料の平滑度による反射率の違い、表面での塩化物の偏在、骨材部とモルタル部の反射率の違い等の影響が考えられた。このため、検量線作成用試料に供試体コンクリート表面を測定した分光スペクトルを用いて検量線の作成を行い、コンクリート表面を測定した結果を図-5に示す。図-4と比較して精度が向上されている。

(3) 考察

近赤外分光スペクトルのケモメトリクス解析を行い、コンクリート中の塩化物濃度を検討した結果、粉砕した試料の場合には、同様に粉砕した試料で検量線を作成することで測定が可能であることがわかった。

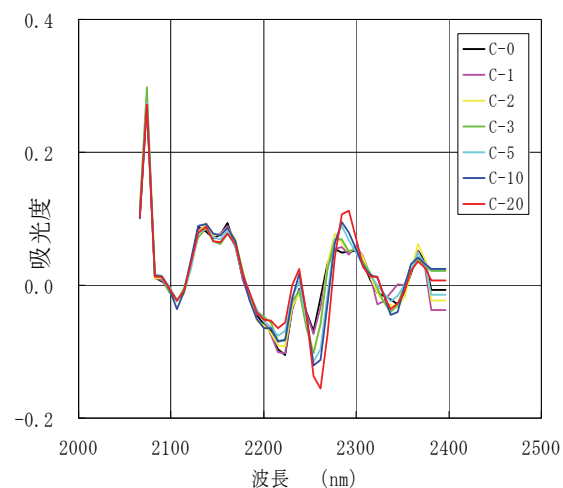


図-2 微粉砕試料のスペクトル

表-3 コンクリートの配合

水セメント比 (%)	目標スランブ (cm)	空気量 (%)	細骨材率 (%)	単位量 (kg/m ³)				備 考
				水	セメント	細骨材	粗骨材	
50	8.0±2.0	1.0±1.0	45.0	170	340	835	1,058	塩化物： 0, 1, 2, 3, 5, 10, 20%

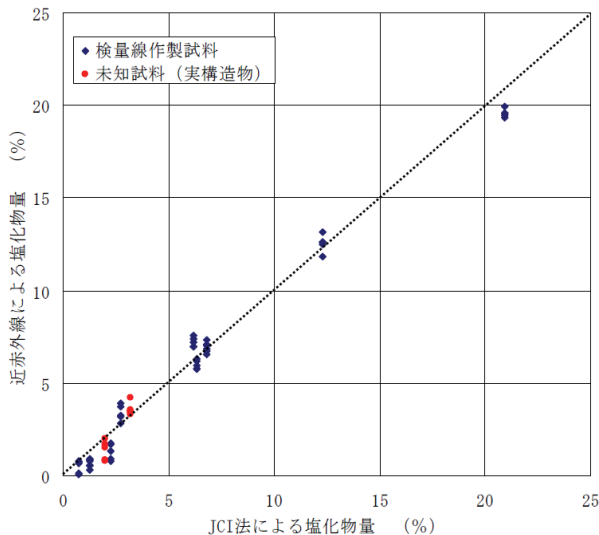


図-3 微粉碎未知試料の測定結果

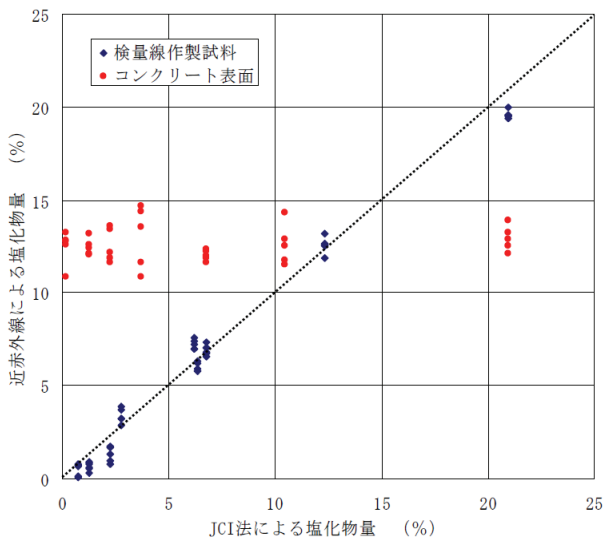


図-4 コンクリート表面の測定結果
(検量線は微粉碎試料より作成)

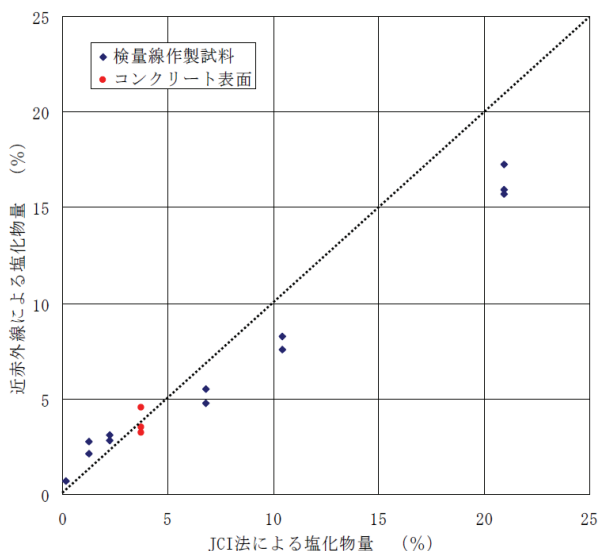


図-5 コンクリート表面の測定結果
(検量線はコンクリート表面より作成)

一方、コンクリート表面の場合には、検量線作成用の微粉碎試料による検量線では塩化物濃度測定は困難であり、コンクリート表面試料で検量線を作成することが必要であることが判明した。ただし、事前作業として対象コンクリートの微粉碎試料を採取し、検量線の作成を行う必要があり、簡便な計測手法の確立の観点からは課題である。

5.2 原石山の粘土鉱物の含有率

コンクリートの骨材中にモンモリロナイトが含まれる場合、その吸水性からコンクリートの強度、耐久性を低下させるため、一定の含有率を超えた骨材は廃棄しなければならない。そのため、モンモリロナイトの存在するダム原石山では、現場にX線回析分析装置を導入して、品質管理を行うこともある。

近赤外線吸収は、土壌中の粘土鉱物の種類や量により、その吸収波長や強度に特性が見られることが報告されている⁹⁾。そこで、ダム原石山における骨材中のモンモリロナイト含有率を現地で簡易に測定する方法として近赤外分光法を適用した結果について述べる。

まず、原石山に黒色脈として存在するモンモリロナイトの含有率が異なる6種類の岩石を採取し、微粉碎し粉末試料とした。これらの試料を粉末X線回析分析法により定量を行い、濃度既知の標準試料とした。

次に、これら標準試料からそれぞれの濃度で5個ずつ、計30個の試料を作成し、現場X線回析分析および近赤外分光法による分析を実施した。その結果を図-6に示す。両者には弱い相関しか認められず、X線回析分析法の含有率10%以下では近赤外分光法の方が高く、逆に10%以上では近赤外分光法の方が低くなる傾向にある。

次に、微粉碎試料に代わるものとして、原石山削孔時のクリ粉を使って同様に、現場X線回析分析法と近赤外分光法でモンモリロナイト含有率の定量を行った。図-7にその結果を示す。両者にはほとんど相関がない。この原因として、クリ粉では粒度によりモンモリロナイト鉱物が偏在することが考えられる。実際、クリ粉を細粒分と粗粒分とに分けて近赤外分光法で定量したところ、結果が異なった。

以上のことから、近赤外分光法をダム原石山のモンモリロナイト含有率の簡易計測手法として適用するには、粉碎試料や検量線の作成方法について、さらなる検討が必要であり、課題が多い。

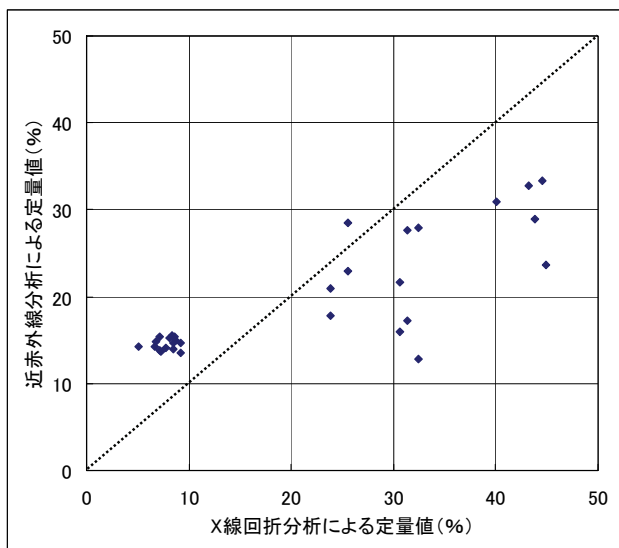


図-6 微粉碎試料の定量結果の比較

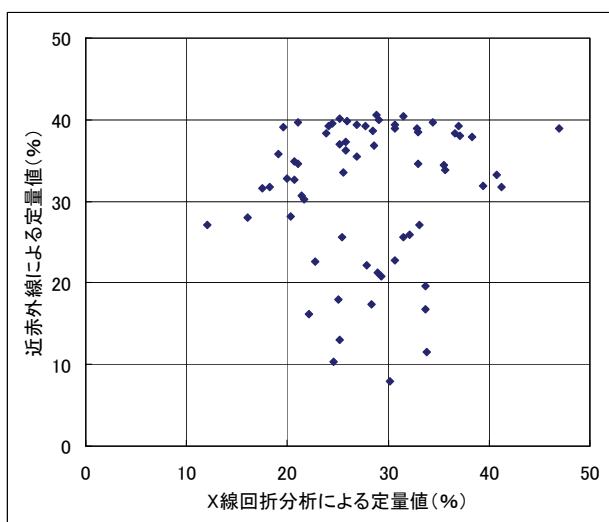


図-7 削孔時のクリ粉の定量結果の比較

5.3 覆土中のベントナイト含有率・含水比

(1) 背景

低レベル放射性廃棄物のうち、L2 廃棄物処分では、埋設施設における難透水性覆土としてベントナイト混合土の適用が検討されている。ベントナイト混合土の製造時の品質管理として、ベントナイトの混合率や含水状態のばらつきが少ないことが求められる。これは例えば透水性や強度といった難透水性覆土の性能のばらつきに直結するためである。そのため、ベントナイト混合土の製造時に混合率や含水比をつぶさに、正確に測定する技術が求められている。

しかし、現状の混合率を測定する技術は、メチレンブルー吸着量測定によるもの、ベントナイト分はすべて細粒分と仮定した上で行う細粒分含有率測定によるもの、試験的に適用が試みられている電気伝導度によるもの3つである。また、含水比の測定に関しては炉乾燥法、

電子レンジによる方法、赤外線水分計の3つがある。

これらの方法は試験室に試料を持ち帰ってから測定を行うため製造と不具合発見までのタイムラグが生じることから、混合作業中にばらつきの程度を迅速に判断するには適さない方法である。

そこで、ベントナイト混合土のベントナイト混合率や含水比を現場で速やかに、簡易的に測定する方法として近赤外分光法の適用性を検討した結果について述べる。

(2) 検量線の作成

ベントナイト混合土の検量線を作成するために、ベントナイトの混合率 5~30%の6段階と含水比 0~30%の7段階の組み合わせで供試体を作製し、各組み合わせで5回ずつ吸光度スペクトルを測定した。これらすべてのスペクトルデータを用いて検量線を作成した。供試体に用いたベントナイトはクニボンド（山形県蔵王産）、砂は青森県三沢産のコンクリート用細骨材とした。ただし、ベントナイトの混合率は乾燥質量比とした。表-4に検量線作成用供試体の配合をまとめる。

表-4 検量線作成用供試体の配合組合せ

単位：%						
Be	5	10	15	20	25	30
ベントナイト	5	10	15	20	25	30
砂	95	90	85	80	75	70
含水比	0	0	0	0	0	0
	5	5	5	5	5	5
	10	10	10	10	10	10
	15	15	15	15	15	15
	20	20	20	20	20	20
		25	25	25	25	25
					30	30

作成した検量線を用いて行った検証結果を図-8および図-9に示す。図-8のとおり、設定混合率と測定値の関係は、若干測定値が大きくなる傾向が見られるが、おおむね一致する結果となった。また、図-9のとおり、設定含水比と測定値の関係は、若干測定値が大きくなる傾向が見られた。

(3) 含水比の測定に関する検討

実施工機でベントナイト混合土を作製し、その混合土の含水比を4つの方法で測定した結果の例を図-10に示す。混合土の設定値はベントナイト（クニボンド）15%混合、設定含水比12.0%である。

(a)~(c)の含水比の測定原理は、試料乾燥前後の質量の差を測定するものであり、質量測定の精度が高ければ正確な結果となる。したがって、測定結果にばらつきは少ない結果となった。他方、近赤外分光測定法は、他の

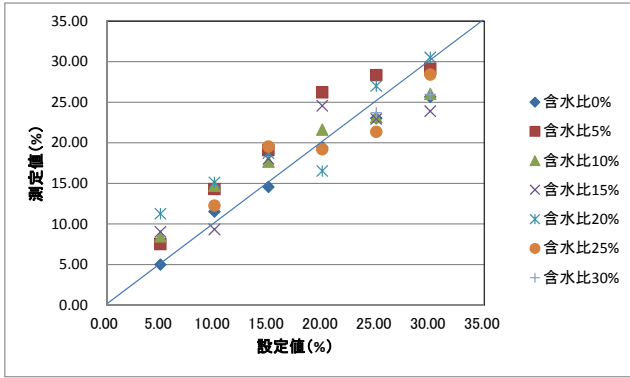


図-8 ベントナイトの設定混合率と測定値の関係

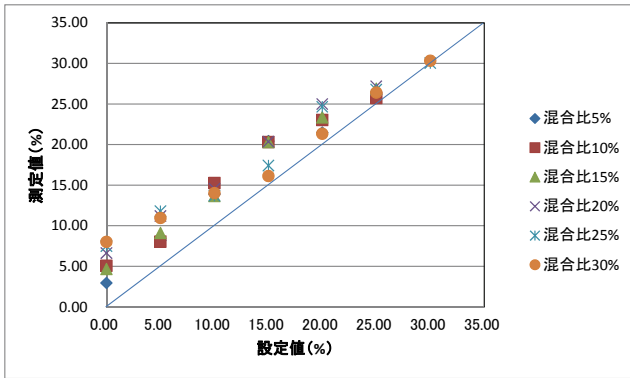


図-9 ベントナイトの設定含水比と測定値の関係

方法に比べてばらつきが大きい結果となっている。近赤外分光測定法は、近赤外線が当たっている点の測定を行っているため、局所的なばらつきの影響が大きくなると思われる。図-9で得られたように、設定値よりも測定値が大きくなる傾向が見られた。今後、検量線作成時のデータ数を増やして検量線の精度を上げる等の措置が必要と考えられる。

(4) 混合率の測定に関する検討

実施工機でベントナイト混合土を作製し、その混合土のベントナイト混合率を4つの方法で測定した結果の例を図-11に示す。混合土の設定値はベントナイト(クニボンド)15%混合、設定含水比12.0%である。

(a) 細粒含有率は、混合土中の細粒分がすべてベントナイトであると仮定して行った混合土の細粒含有率試験の結果を混合率としている。(b) メチレンブルー吸着量(以下、MBC)および(c) 電気伝導度は、ベントナイト(クニボンド)100%のときの測定値に対する混合土の測定値の比率を混合率としている。これはベントナイトの混合率に比例して測定値が大きくなることを利用している。

細粒含有率試験結果が設定値と合致し、ばらつきも

少ないので最も正確であると思われる。MBC および電気伝導度のばらつきは小さいものの、設定値よりも若干小さい値となった。これら3つの方法と比較して、近赤外分光測定の結果はばらつきも大きく、測定値は設定値よりも大きな値をとることが多い結果となった。含水比の測定同様、検量線作成時のデータ数を増やして検量線の精度を上げる等の措置が必要と考えられる。

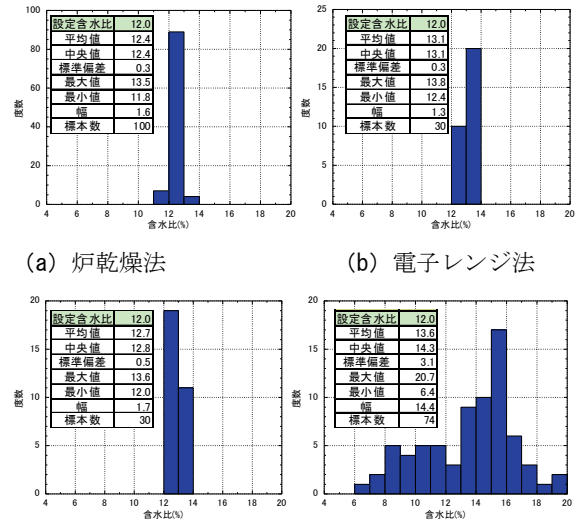


図-10 ベントナイト混合土の含水比の測定結果 (ベントナイト 15%混合, 設定含水比 12.0%)

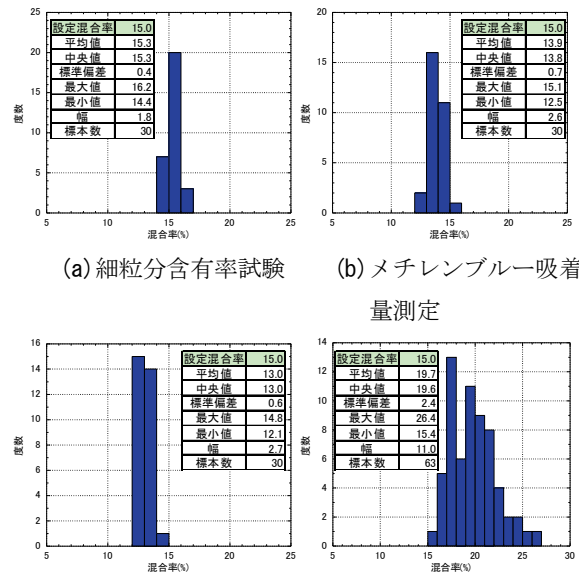


図-11 ベントナイト混合土の混合率の測定結果 (ベントナイト 15%混合, 設定含水比 12.0%)

5.4 海外膨潤土のモンモリロナイト含有率

(1) 背景

海外で雨季乾季がはっきりした気候の地域では、モン

モリロナイトが多く含まれている地盤が乾季には収縮、雨季には膨張して、建物や道路に障害をもたらすことがある。そのような特殊な土を膨潤土と呼んでおり、膨潤土であるか否か、その危険度の判定方法や膨潤の度合いを評価する試験方法、危険度が高い場合の対策方法が提案、実施されている。膨潤土の簡易判定にはモンモリロナイトの含有率を調べるのが直接的であるが、海外でX線回折分析を行うことは難しく、現状では、土質試験を行い粘土分含有率や塑性指数を指標として危険度を判定し、危険度が高いか疑わしい場合には、サンプリングを行い室内試験で膨潤圧、膨潤度を求めている。

膨潤土の疑いのある地盤において、土試料中のモンモリロナイト含有率を簡便に推定できれば、危険度の判定を迅速に、さらに膨潤圧、膨潤度試験を効率的に行うことができる。そこで、海外土試料のモンモリロナイト含有率を現地で簡易に測定する方法として近赤外分光法を適用した結果について述べる。

(2) 含水比を調整した試料による検討

モンモリロナイト含有率の検量線を作成するために、国産ベントナイトを水ひ処理した精製モンモリロナイトをモンモリロナイト 100%の標準試料とし、これとカオリン粘土を混合して7種のモンモリロナイト含有率（質量百分率）の試料を作製した。試料の含水比が吸光度スペクトルに及ぼす影響を排除するため、含水比を約0%から5段階に加水調整しながら、各含水段階において吸光度スペクトルを測定し、すべてのスペクトルデータを用いて検量線を作成した。用いた試料の詳細を表-5に、モンモリロナイト含有率とスペクトル測定時の含水比を表-6に示す。表-5のモンモリロナイト含有率は、X線回折分析により定量した値を示す。

作成した検量線により、検量線作成に用いた試料と同じ構成の混合試料、および表-5に示す検証用試料のモンモリロナイト含有率を測定した結果を図-12に示す。測定は、すべての試料について室温20℃、相対湿度70%の室内に静置して質量の変化がなくなった水分平衡状態で行った。

図-12では、検量線作成試料と同じ構成の混合試料でも、含有率が少ない場合には定量誤差が大きくなっている。また、検証用試料では、精製モンモリロナイト2以外は、全てX線回折分析による定量値よりも大きく評価されている。精製モンモリロナイト2は日本粘土学会標準試料JCSS-3101モンモリロナイト（月布）で、検量線作成に用いた精製モンモリロナイト1と産地が同じであることから、ほぼ同じ定量値となっている。

表-5 使用した土試料

	呼称	原産地	モンモリロナイト含有率(wt%)
検量線作成用	精製モンモリロナイト1	山形県大江町月布	100
	カオリン	米国ジョージア州	0
検証用	精製モンモリロナイト2	山形県大江町月布	100
	米国産ベントナイト	米国ワイオミング州	86
	国産ベントナイト	山形県三川町	39
	国内膨張性地山	富山県氷見市	30
	海外膨潤土	インドネシア	8, 9, 12, 29

表-6 検量線作成用試料の測定時含水比

		測定時の試料含水比(%)						
モンモリロナイト含有率(wt%)		100	75	50	25	10	5	0
目標含水比(%)	0	0.4	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2
	20	20.7	19.6	20.4	20.4	20.2	20.0	20.0
	40	39.0	39.4	41.1	40.0	40.6	40.1	39.7
	60	59.9	59.6	56.6	60.1	60.2	54.6	59.5
20℃, RH70%平衡時		20.6	15.9	11.0	6.1	3.3	2.4	1.4

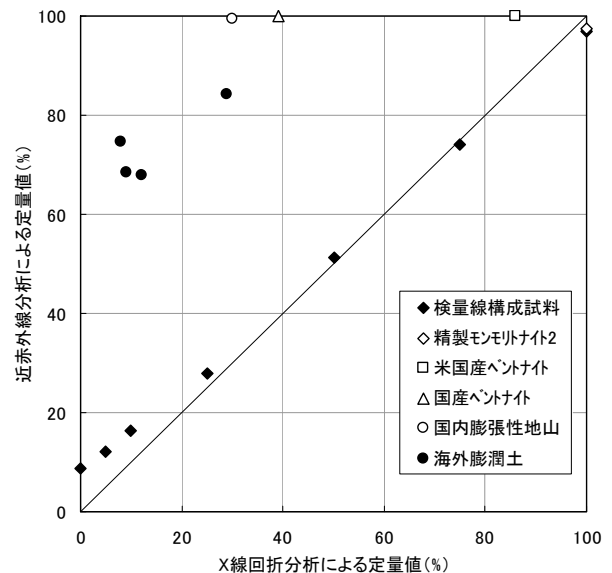


図-12 モンモリロナイト含有率の定量結果

(3) 含水平衡状態の試料による検討

検量線作成用試料の場合は図-13に示すように、試料の含水比がモンモリロナイトの含有率と線形な関係にある。20℃、相対湿度70%における水分平衡状態の試料を検量することを条件に、同条件での平衡状態の試料を用いて検量線を作成した。この検量線で定量した結果を図-14に示す。

検量線作成に用いた試料の定量値はほとんど誤差なく定量できている。米国産ベントナイトの定量誤差が少なくなっているが、その他の検証用試料では定量誤差が大きく実用的な定量値は得られていない。

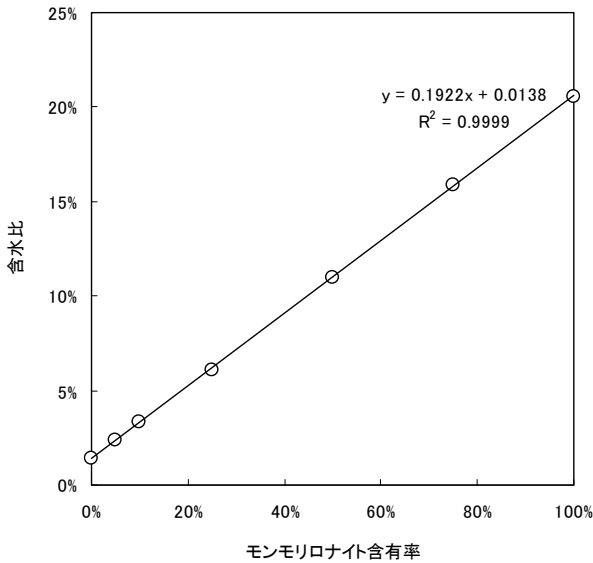


図-13 水分平衡試料の
モンモリロナイト含有率と含水比

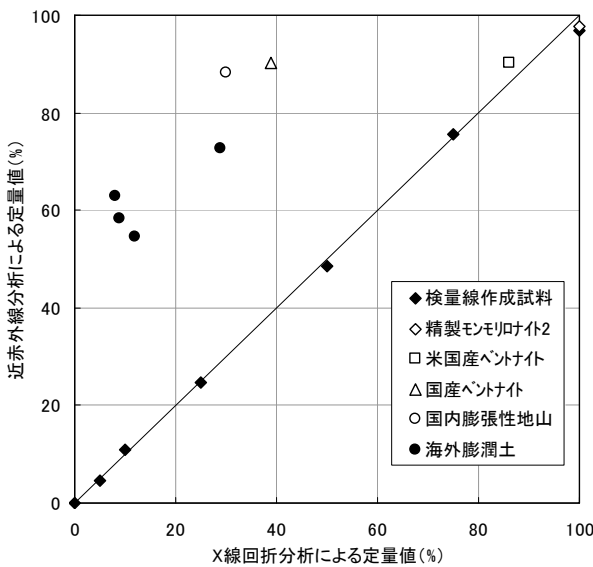


図-14 定量結果
(検量線は水分平衡状態の試料より作成)

(4) 考察

検量線作成に用いた試料以外の検証用試料では、定量誤差が大きく実用に供することができない。検量線作成用試料と検証用試料がどのように異なるのか、吸光度スペクトルを比較してみる。検量線作成用試料の吸光度スペクトルを図-15に、検証用試料のスペクトルを図-16に示す。

検量線作成用試料では、含有率に応じてスペクトル形状が変化しているが、検証用試料では、スペクトルのピークの位置はいずれもほぼ同じものの、ピーク波長での

吸光度やスペクトル形状はモンモリロナイトの含有率とは無関係に分布しているように見える。この違いの原因として、モンモリロナイト以外の鉱物の影響、土粒子の団粒状態の影響、モンモリロナイトの種類や含水状態の影響が考えられる。

以上のことから、近赤外分光法を膨潤土のモンモリロナイト含有率の簡易測定手法として適用するには、まず、現地の膨潤土を入手して、地域毎の検量線を作成することが考えられる。同じ地域でも、例えばある工業団地内においても、場所によってはその地盤用の検量線を作成する必要があるかもしれない。現時点では、標準的な検量線を設定するには課題が多いといえる。

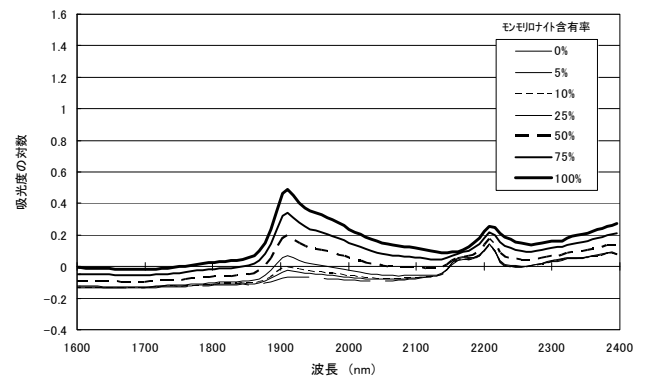


図-15 検量線作成用試料の吸光度スペクトル

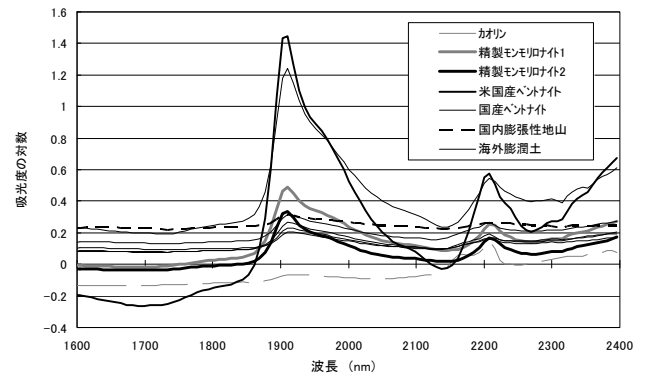


図-16 検証用試料の吸光度スペクトル

6. まとめ

近赤外分光法の建設分野への適用を目的として、コンクリートの塩化物濃度の測定、土壌・骨材中の粘土鉱物の含有率および含水比の測定を実施した。

その結果を以下に述べる

- (1) コンクリートの塩化物濃度の測定では、微粉碎試料を用いると、JCI法との相関も高く、精度良く測定できることがわかった。ただし、コンクリート

表面を直接計測する場合、標準の微粉碎試料で作成した検量線では、相関性が低かった。原因としては、コンクリート表面の平滑度による反射率の違い、表面での塩化物の偏在、骨材部とモルタル部の反射率の違いなどが考えられる。上記課題を解決するには、近赤外線照射範囲を拡大するなど、測定機器や方法を根本的に見直す必要があり、短期的な解決は困難である。

- (2) ダム原石山の粘土鉱物の測定では、モンモリロナイトを対象とした分析を実施し、微粉碎試料では、X線回折分析法とある程度相関はあるが、ばらつきが大きい結果となった。現場で簡易に測定できる方法として、削孔時のクリ粉を用いたが、ばらつきが大きく相関が認められなかった。原因として、粒度によるモンモリロナイト鉱物の偏在が考えられ、試料および検量線の作成方法等の検討が必要である。
- (3) 覆土中のベントナイトの測定では、ベンナイト含有率・含水比が既知の標準試料を用いた分析では、おおむね5%以内の精度で測定が可能であった。しかしながら、現場の覆土での測定結果では、他手法と比べてばらつきが大きく、また設定値よりも測定値が大きくなる傾向があった。今後は、赤外線の照射範囲を広げることや、検量線作成時のデータ数を増やして検量線の精度を上げる等の措置が必要と考えられる。
- (4) 海外膨潤土のモンモリロナイト含有率の測定では、検量線作成に用いた試料以外の検証用試料では、定量誤差が大きく実用に供することができなかった。これは、地域ごとに含有鉱物、土粒子の状態

および含水状態が異なるために、現時点では共通の検量線で評価できないものと考えられる。データを蓄積して、地域ごとに検量線を作成する等の検討が必要である。

参 考 文 献

- 1) 金田尚志, 石川幸宏, 魚本健人: 近赤外分光イメージングによるコンクリートの分析, コンクリート工学, Vol. 44, No. 4, pp. 26-32, 2006.
- 2) 郡政人, 古川智紀, 上田隆雄, 水口裕之: 近赤外線分光法を用いたセメント硬化体中の塩化物イオンの検出, コンクリート工学年次論文集, Vol. 29, No. 2, pp. 769-774, 2007.
- 3) 尾崎幸洋, 宇田明史, 赤井俊雄: 化学者のための多変量解析, 講談社, p. 2, 2002.
- 4) 金田尚志, 石川幸宏, 魚本健人: 近赤外分光法コンクリート調査への応用, コンクリート工学, Vol. 43, No. 3, pp. 37-44, 2005.
- 5) 戸田勝哉, 倉田孝男, 喜多達夫, 魚本健人: ケモメトリックス手法を用いた近赤外領域でのコンクリート診断技術開発, コンクリート工学, Vol. 45, No. 11, pp. 20-26, 2007.
- 6) 松永俊郎, 上沢正志: 粘土鉱物の近赤外拡散反射スペクトル, 日本土壌肥科学会誌, Vol. 64, No. 3, pp. 329-331, 1993.

Development of Measuring Technique with Near-Infrared Spectroscopy

Tsuyoshi NISHIMURA, Yasuhiko TANAKA, Masateru NISHI
Masakazu CHIJIMATSU and Atsuo YAMADA

As the development of measuring technique for near-infrared spectroscopy, the results from 2008 to 2010 are reported. In near-infrared spectroscopy, we discriminated material components by observing the absorption wavelength of the reflected light, irradiated with light of wavelength 700nm~2,500nm near infrared region to the object. In this study, the chloride ion density in concrete, the contents of clay minerals, and the moisture content are detected and compared with other analytical methods. As a result, measurement of near-infrared spectroscopy with fine fragmented samples is found to be highly correlated with the results of existing common methods. However, when measured directly at the surface of an object, the results have very large variations.