# 論文　近赤外分光法を用いたコンクリート中の塩化物イオン濃度の推定手法に関する検討

郡　政人[*1]・古川　智紀[*2]・上田　隆雄[*3]・水口　裕之[*4]

**要旨**：近年，コンクリート中の塩化物イオンの検出を目的として，近赤外分光法を用いた検査手法が研究されてきている。本手法を用いれば，現位置で化学分析を行うことなく比較的簡単に短時間でコンクリート中の塩化物イオンの検出が可能であることが確認されている。本研究では，塩化物を混入したコンクリート供試体に対して，測定範囲内に存在する粗骨材による影響とその補正方法について検討した。さらに，モルタル及びコンクリート供試体をドリルにより穿孔してその先端面を測定し，これらの測定値と電位差滴定法による試験結果との相関関係を整理することで，実用的な適用方法について検討した。

**キーワード**：近赤外分光法，塩化物イオン，現位置試験，吸光度，ドリル穿孔面，重回帰分析

## 1. はじめに

近年，コンクリート構造物の早期劣化現象や耐久性の低下が深刻な問題となっている。このような構造物を適切に維持管理していくためには，劣化状態をより定量的，かつ合理的に調査・診断する方法の確立が必要である。

塩害により劣化したコンクリート構造物の調査を行う場合，コンクリート中の塩化物イオン（以下 $Cl^-$と記述する。）量の測定は，一般に JIS A 1154 に準拠して実施される。この場合，実構造物から試料を採取して試験室に持ち帰る必要があり，さらに測定までの前処理および電位差滴定等による測定に多大な手間と時間を要する。

これに対して金田ら[1), 2)]は，近赤外分光法を用いた近赤外分光イメージングにより現場で短時間にコンクリート表面の $Cl^-$濃度を測定する手法を提案している。これによると，特定波長域の吸光特性値である差スペクトル（スペクトル強度の差分値）と $Cl^-$濃度との間に比例関係が認められている。

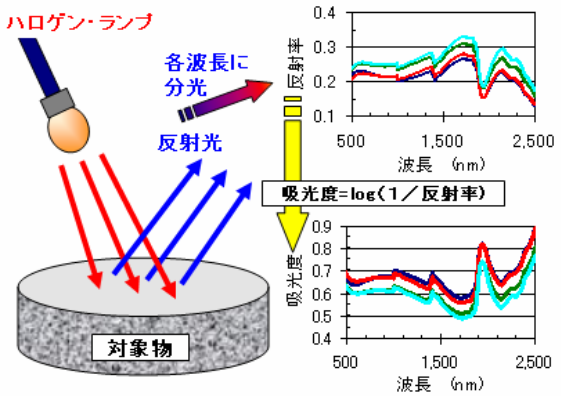
また，著者ら[3), 4)]は実用化するための基礎的研究として，$Cl^-$や中性化により化学的に変化するセメント水和物について，変化する前後の水和物の吸光度を測定し，塩害や中性化により吸光度が変化する波長域や因子について検討している。さらに，塩化物を混入したセメントペーストおよびモルタル供試体を用いて，検出された $Cl^-$の形態と中性化の影響について調査を行い，本手法の適用可能性を確認している。しかしながら，測定範囲内に存在する粗骨材の混入割合による影響が未確認であり，この影響を考慮するとともに実現場で測定する手法の検討が課題であった。

そこで，本研究では練混ぜ時に塩化物を混入したモルタルおよびコンクリート供試体を作製し，まず，コンクリート供試体を切断して粗骨材を露出させた板状試験体の表面を測定し，測定範囲内に存在する粗骨材による影響とその補正方法について検討した。次に，粗骨材の影響を取り除くとともに実現場での測定方法として，コンクリート供試体のドリル穿孔先端面のモルタル部を測定する手法について，モルタル供試体の穿孔先端面の測定結果と電位差滴定法による全 $Cl^-$濃度との相関関係を整理することで，実用的な適用方法を検討した。

## 2. 近赤外分光法の概要[5),6)]

物質は様々な分子で構成されており，各分子にはその分子特有の光を吸収する性質を持っている。その吸光特性を利用して物質に含まれる特定の分子や濃度を検出する技術の一つに近赤外分光法がある。

近赤外分光法の測定概念を**図－１**に示す。本手法は対象物からの反射光を近赤外線の波長域に分光して，その




**図－１　近赤外分光法の測定概念**

*1　（株）フジタ建設コンサルタント　第二事業部長　(正会員)
*2 徳島大学大学院　先端技術科学教育部知的力学システム工学専攻　(学生会員)
*3 徳島大学大学院　ソシオテクノサイエンス研究部エコシステムデザイン部門准教授　工博　(正会員)
*4 徳島大学大学院　ソシオテクノサイエンス研究部エコシステムデザイン部門教授　工博　(正会員)

反射率から吸光度を計算する方法が一般的である。

近赤外分光法の特徴は，エネルギーの低い電磁波を用いるので試料を損傷することがほとんどなく，化学薬品を必要としない無公害分析である点にある。また，固体，粉体，液体にかかわらず，あるがままの状態（in situ）で，一度に多成分の同時分析が短時間で可能である。

このため，近赤外分光法は現場や工場での計測手法として農学・化学・薬品分野において，また，計測物への影響がほとんどないことから，医学・食品分野にも導入され，多くの実績を持つ分析法である。

## 3. 実験の概要

コンクリートは主にセメントペーストと骨材で構成され，セメントや練混ぜ水などコンクリート材料に含まれている塩化物，ならびに飛来塩化物など外来塩化物は骨材には浸透せず，一部がセメント水和物に固定・吸着され、また一部はペースト中の細孔溶液内に自由 $Cl^-$として存在する[7), 8)]。　そのため，近赤外分光法により$Cl^-$量を検出する場合，測定範囲内に骨材が存在すると，その骨材の面積比（厳密には微少な体積比）が大きくなるほど，検出される $Cl^-$量が少なくなると考えられる。さらに，骨材の中でも比較的不均質に存在する粗骨材の影響が大きいと考えられる。　そこで，まず，測定範囲内に存在する粗骨材の影響について，板状コンクリート試験体を用いて検討を行った。次に，実構造物を想定したコンクリート内部の測定方法として，供試体をドリルにより穿孔してその先端面を測定した。そして，ドリル穿孔により集塵した粉体を用い，JIS A 1154 に準拠した電位差滴定法により全 $Cl^-$量を測定した。

### 3.1 供試体の作製

供試体は普通ポルトランドセメント，標準砂，および粗骨材を用いて，**図－２**に示す含有 $Cl^-$量の異なる角柱状のモルタル供試体（100×100×200mm）及びコンクリート供試体（100×100×400mm）を，各 $Cl^-$量に対して１体ずつ作製した。また，コンクリート供試体は，乾式カッターで厚さ 20mm 程度に切断し，粗骨材を露出させた板状の試験体を 2 体ずつ作製した。

供試体の基本配合は**表－１**に示す通りとし，含有 $Cl^-$量としては，0，0.5，1，2，4，8，15，20kg/m$^3$ の 8 水準を設定した。$Cl^-$は練混ぜ水に塩化ナトリウムを溶解して混入した。各供試体は 20℃の恒温室中で 28 日間の封緘養生を行い，養生直後に近赤外分光測定を実施した。

### 3.2 測定装置の概要

測定装置は ASD 社製の可搬型近赤外分光計を使用した。この分光装置は現場での使用を目的としたものであり，350～2,500nm の広波長域をサンプリング間隔 1.4nm と 2nm で高速スキャニングでき，連続波長をリアルタイムで表示可能である。測定には，光源受光一体型のプローブを用い，白板はセラミック製スペクトロン標準反射板を使用した。

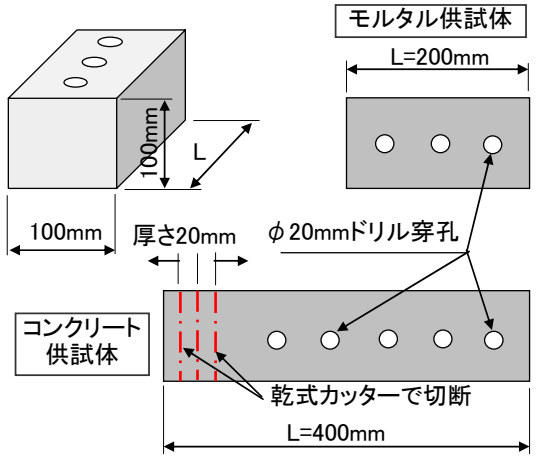
光源受光一体型のプローブとして，コンクリート板状試験体の表面測定には**写真－１**に示すφ20mm 範囲を測定するコンタクトプローブを用い，ドリル穿孔先端面は**図－３**に示す先端部が外径約 6mm の細径棒状プローブを用いた。この細径棒状プローブの先端測定部は，光源用ファイバーケーブルと受光用ファイバーケーブルを直径約 3mm 内に散在収納しており，測定箇所は接触測定により直径約 3mm の範囲をピンポイントに選定可能である。

### 3.3 測定方法

#### (1)測定手順

近赤外分光法による測定は，白板及び供試体に測定用プローブを接触させて，以下の手順にしたがって行った。

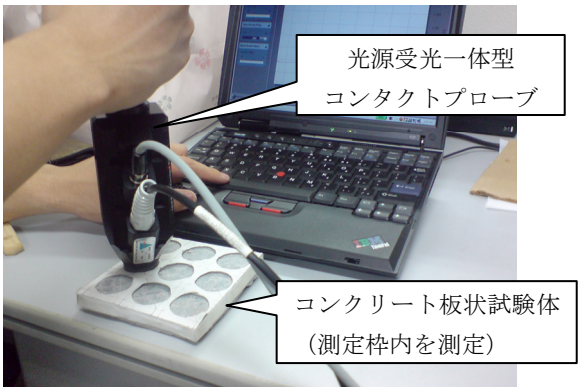
1) 白板の反射光の強さ Is(λ)を測定
2) 試料の反射光の強さ I(λ)を測定
3) 式(1)により反射率 R(λ)を算定し，これを用いて式(2)により吸光度 A(λ)を算出




**図－２　供試体寸法**

**表－１　配合条件**

| 硬化体 | 粗骨材の最大寸法 (mm) | 水セメント比 W/C (%) | 細骨材率 s/a (%) | 単位量 (kg／m$^3$) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 水 W | セメント C | 細骨材 S | 粗骨材 G |
| モルタル | － | 50 | － | 288 | 576 | 1,362 | － |
| コンクリート | 15 | 50 | 45 | 180 | 360 | 821 | 1,034 |




写真－１　コンタクトプローブによる測定

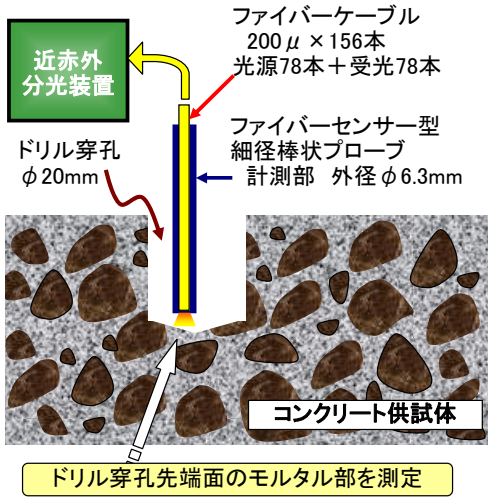
$$R(\lambda) = \{ I(\lambda) / I_s(\lambda) \} \quad (1)$$

$$A(\lambda) = \log \{ 1 / R(\lambda) \} \quad (2)$$

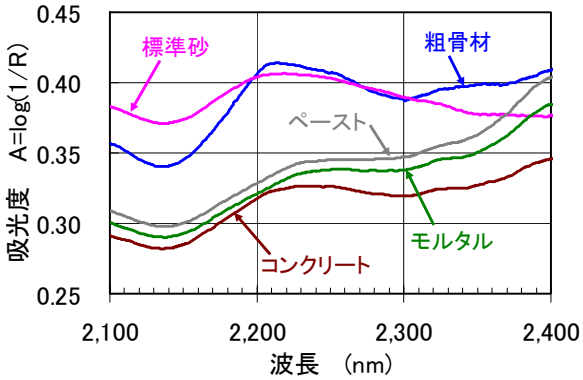
(2) 測定方法

コンクリート供試体の端部を除いた厚さ 20mm，100mm×100mm の板状試験体の表面をグラインダで数ミリ切削し，測定箇所の粗骨材の混入状態を確認出来るようにした上で，**写真－１**に示す測定枠を当てて枠内をコンタクトプローブで測定した。

一方，モルタルおよびコンクリート供試体に対して，**図－３**に示すように，供試体の底面側からφ20mm の集塵機能付きのドリルで深さ 40mm 程度穿孔し，細径棒状プローブを近接させて先端面を測定した。




図－３　細径棒状プローブによる測定




図－４　使用材料の吸光度

## 4. 実験結果

### 4.1 コンクリート板状試験体

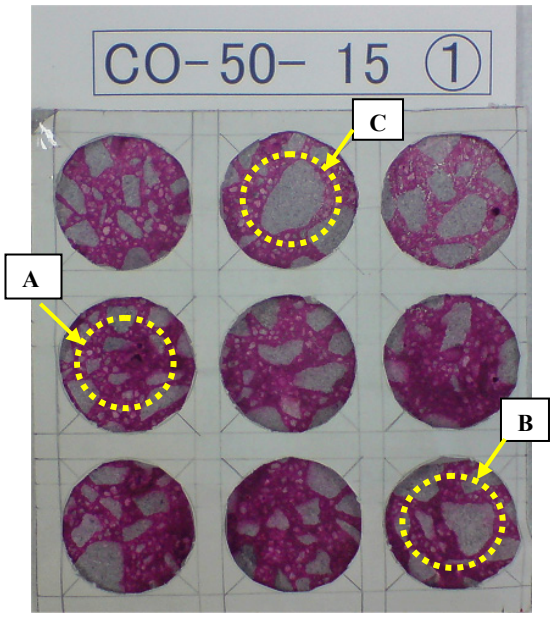
(1) 使用材料の吸光度

**図－４**に塩化物無混入で，普通ポルトランドセメントを使用して作製したセメントペースト，モルタル，及びコンクリートの粉体試料の吸光度と，使用した骨材の粉体試料の吸光度を示す。骨材単体は波長 2,210nm 付近に粘土鉱物の吸光度ピーク[9]が見られ，特に粗骨材にそのピークが顕著に現れている。この骨材の吸光度ピークがコンクリートの吸光度特性（波長 2,230nm 付近の小さなピーク）に影響していることが分かる。

(2) コンクリート板状試験体の吸光度

混入 $Cl^-$ 量が 15kg/m$^3$ の板状試験体を**写真－２**に示す。この試験体の枠内の A，B，C を測定した吸光度スペクトルの内，波長 300～800nm の範囲を**図－５**，波長 2,150～2,350nm の範囲を**図－６**に示す。**図－５**には，フェノールフタレイン噴霧前後の吸光度と，波長域の色見本も併せて表示している。

測定箇所 A は波長 420nm（藍色）付近および 650nm（赤色）付近での吸光度が相対的に小さい。これは，この波長域の光を多く反射している事を意味している。すな




写真－２　コンクリート板状試験体
（フェノルフタレイン噴霧後）

わち，フェノールフタレインにより変色した赤紫色の割合が多く，逆に粗骨材の割合が少ない事が分かる。

測定箇所 C は**図－５**における吸光度から，赤紫色の割合が少なく，粗骨材の割合が多いことが読み取れる。一方，**図－６**において測定箇所 C および測定箇所 B は，波長 2,100nm 付近に明瞭なピークが存在し，このピークは前述した粗骨材のピークと考えられる。

なお，フェノールフタレインの噴霧により**図－５**に示す可視光線域の吸光度は変化しているが，**図－６**に示す波長域は変化していないことを確認している。

**(3) 重回帰分析**

上記の吸光度特性から，$Cl^-$の混入により変化する波長範囲と吸光度のピーク波長，フェノールフタレイン噴霧による可視光線領域でのピーク波長，並びに粗骨材のピーク波長の吸光度を用いて重回帰分析を行った。

近赤外分光測定は，混入した $Cl^-$量が異なる 8 水準の板状試験体各 2 体の両面を測定した。測定は 1 面当たり 9 箇所実施し，これを平均した吸光度を 1 測定値とした。そして，これらの測定値を説明変数とし，電位差滴定法による全 $Cl^-$量を目的変数として重回帰分析を行った。

まず，骨材面積に関係する可視光線域の特定波長を，**図－５**において変化点を示す 430nm，567nm，650nm の 3 波長とし，$Cl^-$量の推定波長として，2,230nm, 2,266nm, 2,300nm の 3 波長の，計 6 波長の吸光度を用いて式(3)の重回帰分析を行い，その結果を**図－７**に示す。

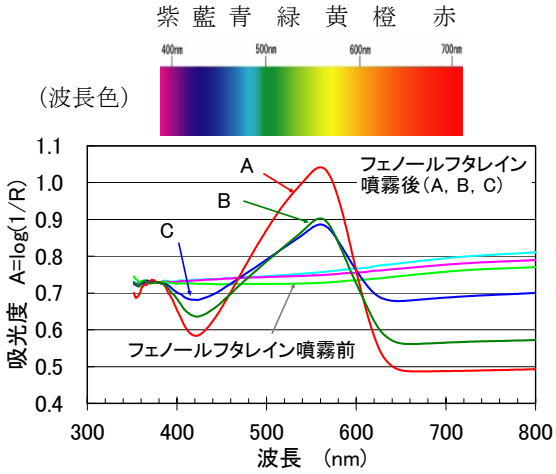
$$C_{total} = a + b \cdot A_{430} + c \cdot A_{567} + d \cdot A_{650} + e \cdot A_{2,230} + f \cdot A_{2,266} + g \cdot A_{2,300} \quad (3)$$

ここに，$C_{total}$ ：全$Cl^-$量 (kg/m$^3$)

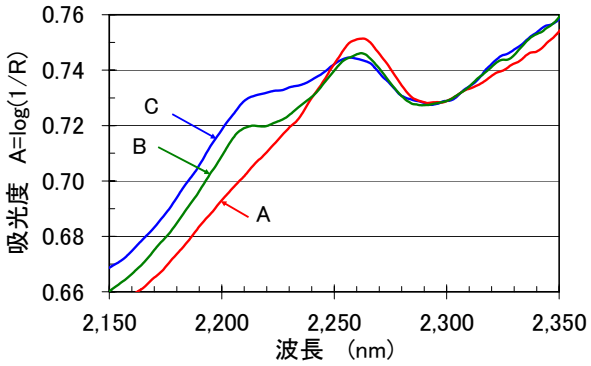
a,b,c,d,e,f,g：定数

A：各波長(nm)における吸光度

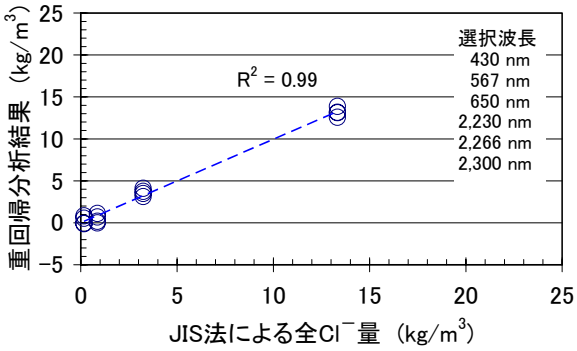
次に，粗骨材のピーク波長とその変化範囲として，**図－６**における吸光度のピーク波長の 2,210nm，変化始点波長を 2,170nm，$Cl^-$量の推定波長として，2,230nm，2,266nm，2,300nm の 3 波長の，計 5 波長の吸光度を用いて式(3)と同様の重回帰分析を行った結果を**図－８**に示す。その結果，両者とも良い相関関係が得られた。これらの結果が得られたのは，使用した粗骨材がほぼ同じ色合いで，鉱物成分も均質であったため，粗骨材の存在を吸光度として精度よく捉える事が可能であったためと考えられる。



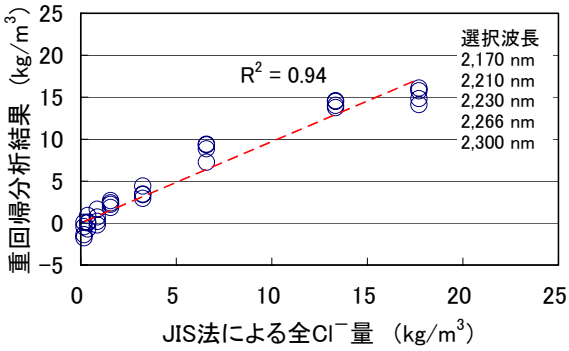

**図－５　可視光線領域の吸光度**




**図－６　波長 2,266nm 付近の吸光度**




**図－７　可視光線領域の吸光度を含めた重回帰分析結果**




**図－８　粗骨材の吸光度ピークを含めた重回帰分析結果**

### 4.2 ドリル穿孔先端面

前述したように，均質な骨材で構成されたコンクリートの場合は，可視光線領域や骨材の特徴波長域の吸光度を用いて測定範囲内の骨材の影響を加味した全 $Cl^-$量の推定が可能と考えられる。しかしながら，実構造物を対象とした場合には，多色多成分の骨材を使用している場合が多く，上記手法を適用できない場合も考えられる。そこで，骨材（ここでは特に粗骨材）の影響を取り除く方法として，ドリル穿孔による穿孔先端面のモルタル部のみを測定する方法について検討を行った。

コンクリート供試体に対して 5 孔を穿孔し，穿孔先端面のモルタル部を各孔 1 点ずつ測定し，その平均値を対象とする供試体の測定値とした。なお，上記測定値を確認するために，モルタル供試体に対して 3 孔を穿孔して各孔 4 点ずつ測定し，その平均値を対象とする供試体の測定値として比較した。

測定した吸光度スペクトルを**図－９**及び**図－１０**に示す。両者とも混入した $Cl^-$量にともなって波長 2,266nm 付近の吸光度が増加しているが，$Cl^-$混入量による増加はコンクリート供試体の測定値が大きい。これは，コンクリート供試体は粗骨材を除いたモルタル部を測定しているため，$Cl^-$が濃縮されていることが原因である。

コンクリート供試体に対する $Cl^-$濃度($Cl^-$con)は，**図－１１**を参考として，式(4)で表現できる。また，コンクリート供試体において粗骨材を除いたモルタル部について考えると，そのモルタル部に対する $Cl^-$濃度($Cl^-$mor)は式(5)で表される。式(4)と式(5)より，両者は式(6)で示され，線形関係にある。

そのため，モルタル部の $Cl^-$濃度を測定してコンクリート全体としての $Cl^-$濃度を理論的に計算することも可能である。

$$Cl^-con = Cl^- / Vc \quad (4)$$

$$Cl^-mor = Cl^- / (V_C - V_G) \quad (5)$$

$$Cl^-mor = \alpha \cdot Cl^-con \quad (6)$$

ここに，

$Cl^-con$：コンクリートの $Cl^-$濃度（$kg/m^3$）

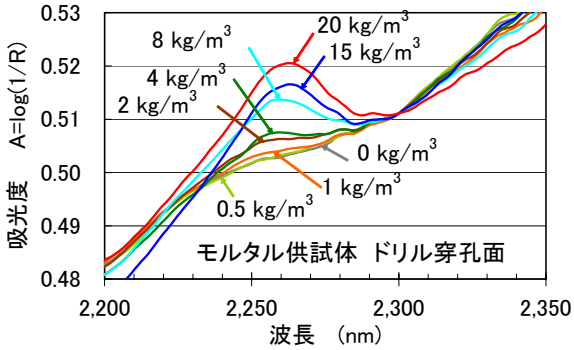
$Cl^-mor$：モルタル部の $Cl^-$濃度（$kg/m^3$）

$V_C$：コンクリートの体積（$m^3$）

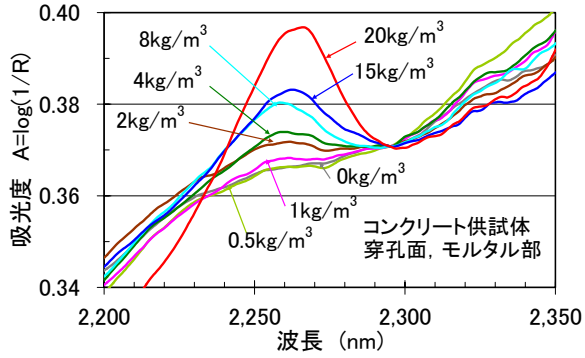
$V_G$：コンクリート中の粗骨材の体積（$m^3$）

$\alpha$：係数　$Vc/(V_C - V_G)$

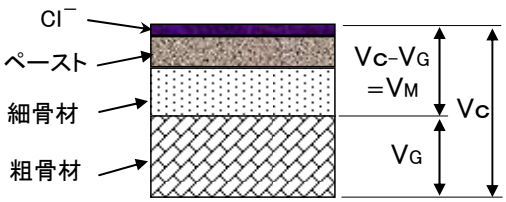
ただし，上記計算において，コンクリート供試体に対してモルタル部を正確に識別できることが必須の条件である。そこで，上式による考え方を確認するために，**図－９**および**図－１０**の近赤外分光測定による結果と，電位差滴定法による全 $Cl^-$量との関係を整理した。




**図－９　モルタル供試体の吸光度**




**図－１０　コンクリート供試体内のモルタル部の吸光度**




**図－１１　コンクリートの構成材料**

ここでは，両者とも普通ポルトランドセメントを使用しているため，同じセメント種類を使用した場合に $Cl^-$量との関係を確認している[4]式(7)に示す差スペクトルを用いて整理し，その結果を**図－１２**に示す。なお，**図－１２**において，コンクリート供試体の全 $Cl^-$量は，式(6)にしたがってモルタル部の $Cl^-$濃度（全 $Cl^-$量）を計算し，この値に対する差スペクトルをプロットしたものである。

$$\Delta A_{2,266} = A_{2,266} - \left( Aa + \frac{Ab - Aa}{\lambda b - \lambda a} \times (\lambda_{2,266} - \lambda a) \right) \quad (7)$$

ここに，　$\Delta A_{2,266}$：差スペクトル

$A_{2,266}$：波長 2,266nm の吸光度

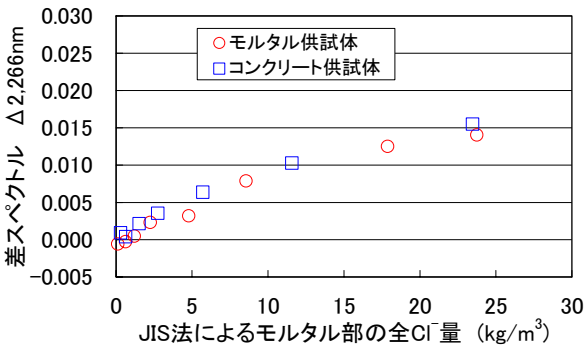
$\lambda a$，$\lambda b$：波長 a(2,230)，波長 b(2,300)

Aa，Ab：各波長における吸光度

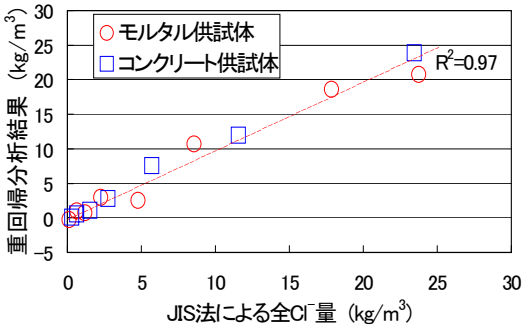
**図－１２**によると，両者はほぼ同関係である事から，コンクリート供試体の穿孔面の内，粗骨材を含まないモルタル部だけの吸光度を精度よく測定できていると言える。しかしながら，近赤外分光法による検出物はＦ塩であると考えられるため[4)]，全 $Cl^-$量と差スペクトルとは線形関係となっていない。

そこで，著者らの既存の研究成果[4)]を参考に，$Cl^-$量の混入により変化する波長範囲として波長 2,230nm 及び 2,300nm，Ｆ塩のピーク波長 2,266nm，AFm のピーク波長 2,252nm，の 4 波長の吸光度を説明変数とし，**図－１２**と同じ全 $Cl^-$量を目的変数とした重回帰分析を試みた。その結果を**図－１３**に示すが，両者には線形関係が見られる。

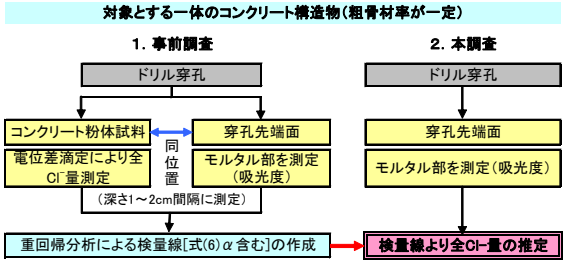
以上の検討より，粗骨材率が一定である構造物を対象として，**図－１４の**フローに示すように，事前調査により式(6)のαを含む検量線を作成し，同構造物の任意位置を穿孔して，その穿孔面のモルタル部の吸光度から上記検量線により全 $Cl^-$濃度の推定が可能と考えられる。




図－１２　差スペクトルと全 $Cl^-$量の関係




図—１３　重回帰分析結果




図—１４　コンクリート中の全 $Cl^-$量の推定方法

## 5. 結論

本研究で得られた結果は以下のとおりである。

(1) コンクリート供試体の切断面の吸光度を用いて重回帰分析を行った結果，全 $Cl^-$量の推定値は電位差滴定法による測定値とほぼ一致した。

(2) 細径の棒状プローブを使用することにより，コンクリート供試体の穿孔先端面のモルタル部を精度よく測定することが可能であった。

謝辞：

本研究を行うにあたり、徳島大学の橋本親典教授と渡邉健先生に助言を頂きました。ここに記して感謝の意を表します。

## 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.26-32，2006.4

2) 石川幸宏ほか：近赤外分光イメージングによるコンクリート中の塩分の定量化に関する提案，コンクリート工学年次論文報告集，Vol.28，No.1，pp.1865-1870，2006.7

3) 郡政人，古川智紀，上田隆雄，水口裕之：近赤外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報告集，Vol.29，No.2，pp.769-774，2007.7

4) 郡政人，古川智紀，上田隆雄，水口裕之：近赤外分光法を用いたセメント硬化体中の塩化物イオン量の推定，Cement Science and Concrete Technology，No.61，2008（印刷中）

5) 尾崎幸洋，河田聡：近赤外分光法，日本分光学会　測定法シリーズ 32，学会出版センター，1998

6) 岩本睦夫，河野澄夫，魚住純：近赤外分光法入門　幸書房，1994

7) 武田均，大脇英司，丸屋剛：海洋環境におけるコンクリート構造物中の塩化物イオンの固定化性状に及ぼす中性化の影響，土木学会論文集 E，Vol.62 No.3，pp.497-510，2006.9

8) 平尾宙：セメントによる塩化物イオンの固定に関する研究，コンクリート工学，Vol.42，No.11，pp.55-61，2004.11

9) 山口靖：地球と惑星のリモートセンシング，地質ニュース 473 号，pp.43-49，1994.1