

残留凍結防止剤測定に対する蛍光X線の適用

中山実¹・堀内厚志²・細川好則³・片山傳生⁴・田中基次⁵・小森威和⁶

¹修士 国土交通省 総合政策局建設施工企画課 (〒100-8918 東京都千代田区霞ヶ関2-1-3)

E-mail:tkatayam@mail.dohsisha.ac.jp

²国土交通省 近畿地方整備局近畿技術事務所 (〒573-0166 大阪府枚方市山田池北町11-1)

³工修 (株) エックスレイ・プレシジョン (〒600-8813 京都府下京区中堂寺南町134番地)

⁴工博 同志社大学教授 工学部機械工学科 (〒610-0123 京都府京田辺市多々羅都谷)

⁵大学院生 同志社大学大学院 工学研究科機械工学専攻

⁶同志社大学 工学部エネルギー機械工学科

冬期積雪や路面の凍結による交通被害の減少に凍結防止剤は大きな役割を果たしているが、一方では年々増加する散布量が多方面より問題視されている。現在は凍結防止剤の路面残留量を測定する技術が確立されていないため、散布量の抑制にこの技術の開発が望まれている。そこで本研究では蛍光X線を用いて凍結防止剤中の塩素(CI-K α)を定量的に測定することにより、凍結防止剤の量を測定する装置の開発を目標とし、蛍光X線分析の適応の可能性、傾向、精度に影響を及ぼす因子について調査した。

分解能の高い半導体検出器と同様の傾向が得られた事から検出強度の高い比例計数管が路上での測定には適している。また照射面積の大きさ、試料距離の影響は非常に大きいことがわかった。

Key Words : antifreezing admixture, the fluorescence X-ray, X-ray intensity

1. 緒言

積雪寒冷地域では積雪や路面の凍結による交通渋滞や自動車によるスリップ事故等の交通被害が大きな社会問題になっており¹⁾、道路管理上防止の手段として凍結防止剤が大きな役割を果たしている。一方で年々増加している凍結防止剤の使用量はその経済性が指摘され、より効率的な散布が必要とされている。さらに凍結防止剤は塩化ナトリウムや塩化カルシウムなど塩化化合物が使用されているために、自動車塗膜の腐食²⁾、橋梁コンクリート部の劣化³⁾等の塩害が数多く報告されており、また使用后、道路から山林や河川ひいては田畑や地下水に流れ込むことによる環境への負担が懸念されている。

凍結防止剤は水分中に溶かすとその水分の凝固点を低下させる効果がある。しかし低下する凝固点は濃度に依存するため凍結防止剤の効果を発揮するには濃度を保たねばならない。現在路面に残留している凍結防止剤の量を測定する有効な手段が無いため、追加散布の時期と適正量を正確に把握することができない。現在では熟練オペレーターが気象情報に基づき過去の経験的手法によって追加散布量が決定されている。そこで誰にでも扱え、より説得力のある散布方法が求められている。

本研究ではこの問題の解決にあたり、危険な積雪路面上の作業であることから車で走行しながら測定可能な非接触型の測定装置の開発を目標とした。測定装置は過去に開発された装置が限られた測定条件でしか測定できなかった為に普及しなかったことから、路面の乾燥、湿潤に関係なく非接触で移動計測も可能な蛍光X線を用いて凍結防止剤中の塩素を定量的に測定することによって凍結防止剤量の把握を試みた。本稿では平坦な試料でなくアスファルト路面を測定するために適した検出器の調査や測定値に影響する要因を検討した。

2. 実験方法

(1) 実験装置

本研究は2種類の実験装置を用いた。一つは分解能が高いシリコン半導体検出器を用いた分析装置であり、多元素を同時に把握することができるため、アスファルトの成分の調査や凍結防止剤量とX線強度の関係等の基礎的な調査に用いた。もう一つは分解能が低いものの検出強度が高い比例計数管を用いた分析装置で、こちらは管電圧がCI-K α を励起させるために最低限の電圧しかなく、また管電流も低いことから、屋外での実験を想定

した実験装置と言える。

冬季、現場での測定を想定すると測定環境を0℃付近にしなければならない。しかし今回用いた試験機は使用環境が5℃以下には適しておらず、本目的がアスファルトに散布した凍結防止剤を蛍光X線分析を用いて定量測定が可能かを調査することのため、測定環境は室温の20℃とした。現場では低温域でも動作可能な測定器を用意する必要がある。

a) 蛍光X線分析装置（半導体検出器）

（株）堀場製作所製蛍光X線元素分析装置MESA500-Wを用いた。測定原理はエネルギー分散型で、仕様としてはX線管にベリリウム窓を横窓型で、X線管ターゲットにはRhを、検出器はシリコン半導体検出器を使用しており、検出器のエネルギー分解能はMn-Kα: 0.1592keVである。一次X線の照射面積はφ5mmでX線管電圧15kV、X線管電流500μA、で測定した。また測定環境は室温20℃、試料室雰囲気は真空の方が軽元素を精度良く測定できるが、実際に路上で測定した時を想定して大気で測定した。

b) 蛍光X線分析装置（比例計数管検出器）

検出器が比例計数管である（株）堀場製作所製蛍光X線硫黄分析計SLFA-20を用いた。X線窓はベリリウムでX線管のターゲットはTi、縦窓型である。また管電圧8kV、管電流30μA、一次X線照射面積はφ20mm、検出器の分解能はTi-Kα: 0.9979keVである。ただしSLFA-20は重油中の硫黄成分を測定する装置であるためCl-KαのX線強度の測定には定量値測定ができない。そこでスペクトル測定をRS232CでPCにハイパーターミナルを用いてテキストファイルで出力しCl-Kαの励起強度である2.621keVに最も近いチャンネルの値を実験値とした。

(2) 試験片

a) アスファルト試験片

測定試験で用いた試験片は道路舗装時の厚さ検査用に路面からくり貫かれるアスファルトコアで、コアの大きさがφ100×50mmの円柱である以下の4種類を用いた。密粒度アスコン2種類をN20とN13、密粒度改質ⅡアスコンをB20、細粒度アスコンをW13とする。それぞれは使用される骨材の質量百分率も異なる。その詳細を表-1に示す。

b) 凍結防止剤

本研究で用いた凍結防止剤は粒状の塩化ナトリウムとフレーク状の塩化カルシウムの2種類である。

表-1 アスファルト試験片の骨材粒

	B20	N13	N20	W13
最大粒径 (mm)	20	13	20	13
通過質量百分率 %				
26.5mm	100	100	100	100
19mm	95~100	100	95~100	100
13.2mm	75~95	95~100	75~95	95~100
4.75mm	45~65	55~70	45~65	65~80
2.36mm	35~50		35~50	50~65
600μm	18~30		18~30	25~40
300μm	10~21		10~21	12~27
150μm	6~16		6~16	8~20
75μm	4~8		4~8	4~10

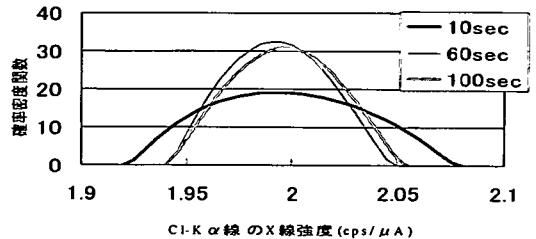


図-1 測定時間による確率密度関数 (MESA500-W)

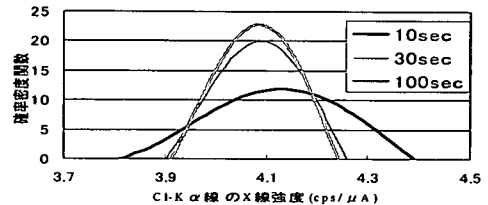


図-2 測定時間による確率密度関数 (SLFA-20)

(3) 実験手順

凍結防止剤を均一に散布する為に一度凍結防止剤を水溶液状にし、それを試験片に散布した後乾燥させ、装置で塩素のX線強度の測定を行った。また一次X線の照射面積が試験片表面の面積に対して小さいため、MESA500-Wでは17点、SLFA-20では13点試験片の異なる地点を測定し、その平均値を実験値とした。散布する凍結防止剤の量は初期散布量が一般に30g/m²とされており、本研究の目的が残留量を測定することより0, 2.5, 5, 10, 20, 30g/m²とする。

また凍結防止剤を散布した試験片では散布状態や表面の凹凸などの影響から測定地点ごとの測定値は必ずしも一致しない。そのため測定条件による影響のみを測定するために水溶液状にした凍結防止剤を封入した0.3mmのマイラー膜を張った試料セルを用いて測定を行った。

(4) 測定時間の決定

MESA500-W, SLFA-20ともに測定時間を調整できることから、以降の実験の測定時間を決定するために測定時間を変化させたときのCl-KαのX線強度のばらつきを調査した。試料に20wt%の塩化カルシウム水溶液を用い50回測定したときの繰り返し精度を測定し、図-1, 図-2に確率密度関数で示す。

MESA500-Wの測定時間10, 60, 100secにおける平均値に対する強度比の標準偏差は0.017179, 0.009978, 0.09711であり, 60sec以上測定時間を長くしても標準偏差が大きく変わらないことから本研究では60secで測定する. SLFA-20では実験装置によって測定時間が10, 30, 100secから選択することができ, それぞれの標準偏差は0.029969, 0.012714, 0.010456であることから, SLFA-20では30secで測定する.

3. 実験結果および考察

(1) アスファルトの成分

アスファルト上に散布された凍結防止剤を測定する前にアスファルト試験片の成分をシリコン半導体検出器を用いたMESA-500Wで測定した. 結果を図-3に示す. これよりアスファルト試験片からは塩素は検出されないことがわかった. よって凍結防止剤をアスファルト上に散布して検出されるCl-K α はすべて凍結防止剤によるものであることが確認された.

(2) 塩化ナトリウムの測定

a) 半導体検出器での検出

MESA-500Wでアスファルト上に散布された凍結防止剤中の塩素のX線強度を測定した(図-4). 図-4を見るとblue, red, greenと散布量が増えるごとに塩素のX線強度が高くなっている事が判る. また, アスファルトの成分であるCaやFeのX線強度が散布量が増えるごとに低くなっているのが判る. 前述した実験方法で乾燥路面の塩化ナトリウム散布量とCl-K α のX線強度の関係を調べた. 結果を図-5に示す. 散布量が増加するとX線強度も増加するが, その増加量は散布量が多くなるほど少なくなり, X線強度は一定の値に近づいている.

b) 比例計数管検出器での検出

次にSLFA-20でアスファルト上の凍結防止剤を測定し図-6にスペクトル, 図-7に結果を示す. 比例計数管では分解能が低いため図-6の様にS, Cl, Ca, Tiなどの元素ピークが重なってしまう. シリコン半導体検出器では散布量0g/m²のところでCl-K α のX線強度が検出されなかったが, 比例計数管では図-7の様にどの試験片においても凍結防止剤を全く散布していない状態でもX線強度が検出されている. これは他の元素, アスファルト上の凍結防止剤の測定ではSやCaなどのバック

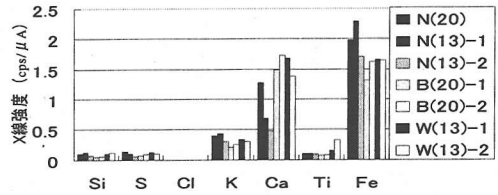


図-3 アスファルト試験片の成分

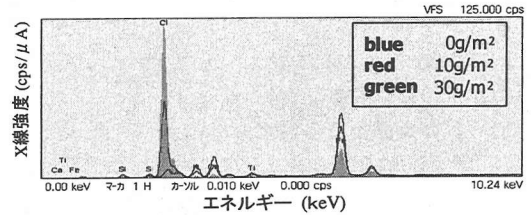


図-4 アスファルト試験片上の塩化ナトリウムのスペクトル(MESA500-W)

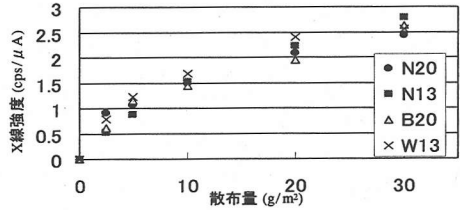


図-5 塩化ナトリウム散布量とCl-K α のX線強度の関係(MESA500-W)

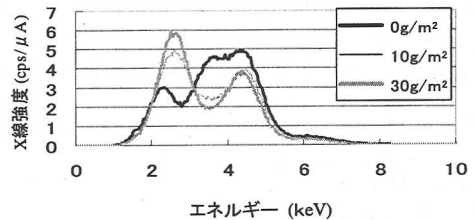


図-6 アスファルト試験片上の塩化ナトリウムのスペクトル(SLFA-20)

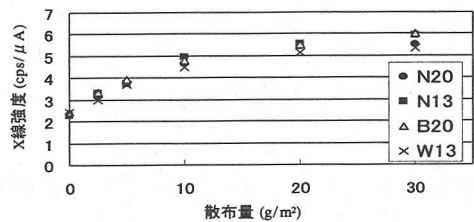


図-7 塩化ナトリウム散布量とCl-K α のX線強度の関係(SLFA-20)

グラウンドの影響である. 検出器は散布量が多くなると数え落としという現象が起き, 実際の強度よりも低くでてしまう. しかし, シリコン半導体検出器で検出したX線強度と同様の傾向を示していることから, 分解能の低い比例計数管でも測定できていると言える.

(3) 塩化カルシウムの測定

a) 凍結防止剤水溶液の測定

試料セルに封入した塩化ナトリウム、塩化カルシウム水溶液をSLFA-20で測定し水溶液の濃度とX線強度との関係を調査した。結果を図-8に示す。グラフより濃度に対してほぼX線強度が比例した。また塩化ナトリウムと塩化カルシウムはほぼ同じ値を取った。ここで濃度が0のときでもX線強度が出ているのは散乱X線などのバックグラウンドの影響である。

b) 乾燥路面上での測定

次に塩化カルシウムをアスファルト上に散布して、散布量とX線強度の関係をSLFA-20を用いて調べた。図-9に結果を示す。グラフから塩化ナトリウム同様、散布量の増加に伴いX線強度が増加している。しかし水溶液では塩化ナトリウムとほぼ同じX線強度を示したにもかかわらずここでは低い値になっている。塩化ナトリウムと塩化カルシウムは同質量中のモル数がほぼ等しいことから水溶液での結果が正しいと思われる。アスファルトに散布したときは一度塩化カルシウムを乾燥させてはいるが、塩化カルシウムの性質である吸湿性の高さから塩化カルシウムは大気中の水分を吸収してしまい、濃度が低下してX線強度が低下したと考えられる。塩化カルシウムでも測定できることがわかったが、乾燥した路面では塩化ナトリウムよりもX線強度が低下してしまうことが確認された。

(4) 検出強度

a) Nb膜の影響

前述したように比例計数管は分解能が低いのが、一般に検出面積が大きいことから半導体検出器よりも検出強度が高いというメリットもある。これまでの測定では検出強度が高くなりすぎて検出器の数え落としがおき、正確な強度が測れないため、比例計数管に厚さ25 μm のNbの膜を貼って測定していた。そこで図-10ではそのNb膜をはずした時の塩化ナトリウム水溶液の結果を、図-11ではスペクトルを示し、比例計数管の検出強度の高さを検証した。Nb膜をはずすことで図-8とは比較にならないほどの強度を得ることができた。しかし図-11のスペクトルからもわかるようにNb膜に吸収されて、これまで検出されていなかった空気中のArなどのバックグラウンドの検出強度も向上したことで、水を測定したときにも大きな強度が出てしまった。

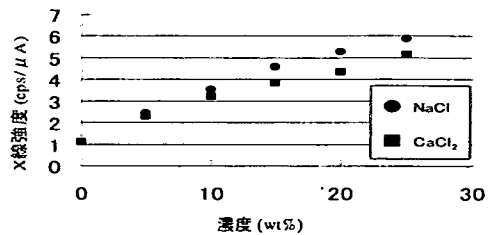


図-8 塩化ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液

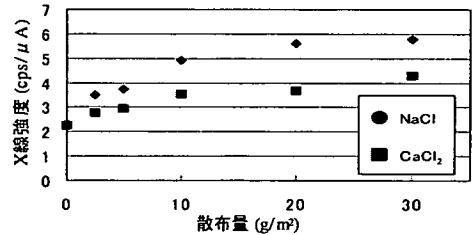


図-9 アスファルト試験片上の塩化ナトリウムと塩化カルシウムの比較

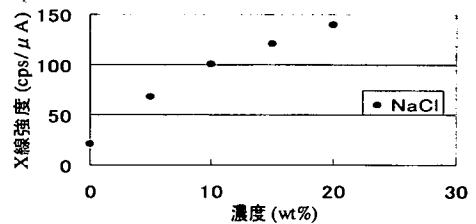


図-10 Nb膜除去時の濃度とX線強度の関係(SLFA-20)

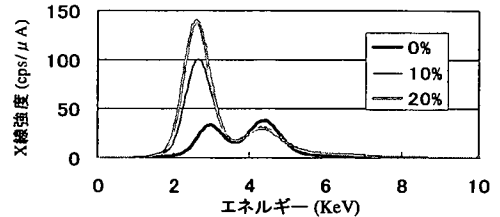


図-11 Nb膜除去時の塩化ナトリウム水溶液のスペクトル(SLFA-20)

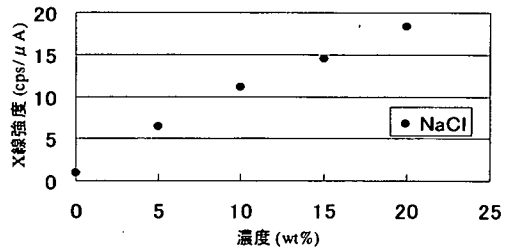


図-12 ポリ塩化ビニリデン膜装着時のX線強度と濃度の関係

b) ポリ塩化ビニリデンの影響

Nb膜を取り除くと空気中のArなども検出されバックグラウンドの影響も大きくなってしまったが、これを抑えるためにポリ塩化ビニリデン(旭化成製サランラップ)約300 μm を検出器に貼って測定した結果を図-12,図-13に示す。図-10に比べ強度

は落ちているものの、スペクトルをみればバックグラウンドの影響をほぼ取り除くことができたことがわかる。これはポリ塩化ビニリデンの質量吸収計数が、空気中のArや散乱X線であるTiに対しては高く、凍結防止剤中のClに対しては低いことが原因と考えられる。また凍結防止剤を散布したアスファルトを測定したところ同じようなスペクトルが得られた。このように検出強度も高く、バックグラウンドの影響を低減できることから、アスファルト上に散布された凍結防止剤を測定するには比例計数管が適していると思われる。よって以降の実験では比例計数管検出器について考察する。

(5) 測定条件の精度に及ぼす影響

蛍光X線での測定には様々な要素により測定値の精度や値が変化する。そこでより精度の高い実験装置の開発のために精度に影響を及ぼす要素、一次X線照射面積、試料距離、それぞれの影響度をSLFA-20で調査した。

a) 測定時間の影響

これまでのSLFA-20のX線強度測定結果は30secで行われており、その繰り返し精度は前述したように塩化カルシウム水溶液20wt%で標準偏差0.012714である。

b) 一次X線照射面積の影響

これまでのアスファルトコア上にある凍結防止剤の測定結果はMESA500-Wは17点、SLFA-20は13点の測定点の平均値であり、その各測定点にはばらつきがある。ばらつきの原因はアスファルト試験片表面の凹凸であると推測するが、一次X線照射面積によってばらつき具合が異なってくると考えられる。そこで一次X線照射面積がφ5mmのMESA-500Wとφ20mmのSLFA-20を散布量ごとのばらつきを平均値を1としたときの比で比較した。結果を図-14、図-15に示す。グラフから散布量ごとではばらつきに変化がないことがわかる。またφ20mmの方がφ5mmよるもばらつきが少なくなっていることがわかり、標準偏差はそれぞれ0.157、0.091であることから大きな差がある。よって照射面積を大きくすることがアスファルト上の凍結防止剤を測定するのに有効であると言える。

c) 試料からX線管、検出器の距離の影響

現場での適用にあたり、本実験装置では使用する事が出来ないため新しい検出器を製作する必要がある。その際、検出器やX線管の位置が今回使用したSLFA-20とはジオメトリが違って来る。これまでに示したデータのX線強度は本研究で使用

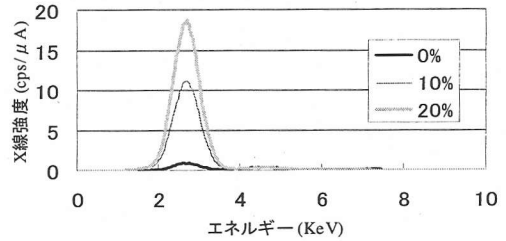


図-13 ポリ塩化ビニリデン膜装着時のスペクトル

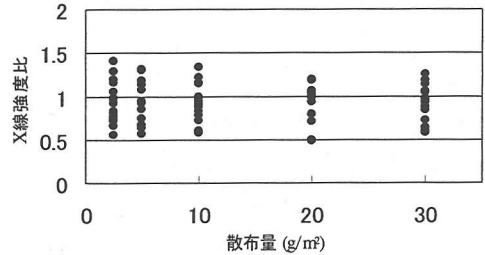


図-14 照射面積φ5mmのときのX線強度比

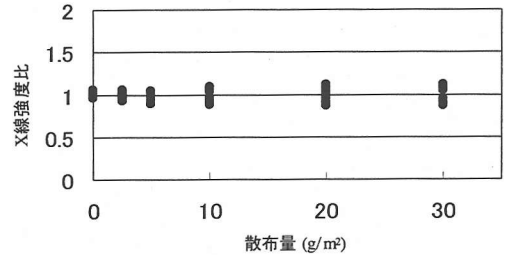


図-15 照射面積φ20mmのときのX線強度

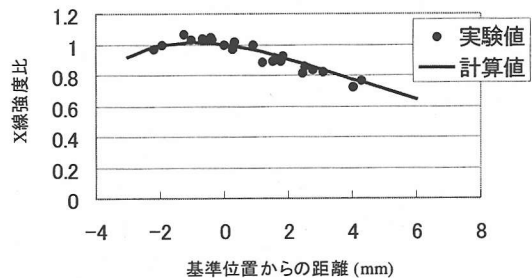


図-16 試料距離によるX線強度

した実験装置での測定値であるため、他の実験装置でこれまでのデータを生かすにはジオメトリに応じて補正する必要が生じてくる。また実際に路上で専用のX線測定装置を自動車に搭載しての移動計測を行う場合には試料である路面と実験装置との距離が常に安定しているとは限らないためX線強度は補正する必要があると思われる。そこでSLFA-20において試料を鉛直方向にずらした時のX線強度への影響を調査した。なお試料として、測定点によってX線強度の変わらない試料セルに封入した塩化ナトリウム水溶液を用いた。結果を図-16に示す。ここでは今回の検出器と試料との

間の距離 10mm を基準距離として、グラフの横軸正を実験装置から遠ざける方向とする。グラフより試料を遠ざけると強度が大きく低下しているのがわかり、実験装置と路面の距離に対する補正が必要なことがわかった。

さらに測定器のジオメトリから試料位置を変えたときに起きる大気の吸収率、X線の入射、出射角度の影響を考慮に入れた計算式によって得られた X 線強度予測線を図-16 に同時に示した。なお大気の吸収率は式 (1) ⁴⁾ を用いて算出した。

$$P = P_0 \exp(-\mu\rho t) \quad (1)$$

ここで P:透過 X 線量, P_0 :入射 X 線量, μ :質量吸収係数 (cm^2/g), ρ :密度 (g/cm^3), t :透過距離 (cm) である。グラフより実験値と計算値を比較して同じ傾向を示していることから、測定器のジオメトリがわかれば試料と検出器の距離の補正ができることがわかった。今回の実験により試料と検出器の距離が4mm離れただけで、X線強度が基準位置に比べ約7割になってしまっている。しかし、現場で使用するための測定装置の製作には今回用いた比例計数管検出器よりも検出面積や X 線照射面積を大きくする等といったことにより、車の走行時による距離変動による X 線強度の減少を多少は抑える事が出来ると考えられる。

4. 結言

本研究で、アスファルト上の凍結防止剤残留濃度を測定するために蛍光 X 線分析が適応できるのか、どのような傾向を示すのか、試作にどのような条件が必要となってくるのかを調査してきた。本研究で

得られた結果を以下に示す。

- 1) 蛍光 X 線分析器で凍結防止剤中の Cl-K α を測定することによってアスファルト上に散布された凍結防止剤の量を把握できることを証明した。
- 2) 分解能の低い比例計数管でも半導体検出器と同様の結果を示すことができ、検出強度が半導体検出器よりも高いことから路上でアスファルト上の凍結防止剤を測定するには比例計数管が適していると思われる。
- 3) 一次 X 線照射面積を大きくするほど測定地点によるばらつきを低減させるのに有効である。
- 4) 試料から X 線管、検出器までの距離の変動は X 線強度に大きな影響を与えが、実験装置のジオメトリを把握できれば影響度は予測でき、補正することが可能である。

参考文献

- 1) 新潟県土木部道路維持課社会法人雪センター:新潟県における凍結防止剤散布の適正化に関する研究, ゆきNo. 41, pp. 75-80, 2000.
- 2) 川村浩二:自動車塗膜に対する凍結防止剤の影響に関する研究, 開発土木研究所月報, No. 559, pp. 15-25, 1999.
- 3) 鳥居和之:凍結防止剤によるコンクリート構造物の損傷と防止対策, Cement&Concreat, No. 635, pp. 40-46, 2000.
- 4) R.Tertian and F.Claisse : Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis, pp. 57-59, 1982.

(2002. 5. 9 受付)

A PROPOSAL FOR APPLICATION OF FLUORESCENCE X-RAY TO MEASUREMENT OF ANTIFREEZING ADMIXTURE

Minoru NAKAYAMA, Atsushi HORIUCHI, Yoshinori HOSOKAWA, Tsutao KATAYAMA, Mototsugu TANAKA and Takekazu KOMORI

The antifreezing admixture fulfils large role for decreasing the traffic damage by the freezing and snowy road. On the other hand, sprinkling amount has been increasing year by year. The technology which measures the antifreezing admixture has not been established. In this study we try to construct the system of the measuring the amount of the antifreezing admixture by measuring chlorine in the antifreezing admixture using fluorescence X-ray.

The proportional counter is effective for this measurement. The measuring value is mainly depended on X-ray irradiation and specimen distance from the detector and X-ray tube.