

## セメントに固定化された塩化物の赤外スペクトルに関する研究

香川大学 学生会員 ○橋本悠 正会員 岡崎慎一郎 非会員 和田健司 石丸伊知郎  
日進機械 非会員 金崎浩司

### 1. はじめに

RC 構造物に対する塩害劣化リスクを評価するための新しい非破壊検査手法として、中赤外分光法を用いた塩害検知システムの適用が期待されている。本研究は、本システムに必要となる、セメントに固定化された塩化物イオンの赤外スペクトルの特徴を把握するものである。種々の塩化物イオン濃度に設定したセメントペースト試験体に対して、赤外スペクトルを得るために、FT-IR を用いた拡散反射法による方法で計測し、得られた中赤外スペクトルに対して、波形処理と多変量解析を行うことで、塩化物イオン濃度の相違を反映した特徴量となるピークの波長帯を詳細に検討した。さらに、香川大学にて開発された小型中赤外分光イメージング装置（以下、小型装置）（図 1）により計測し、特徴となるスペクトルを把握する。

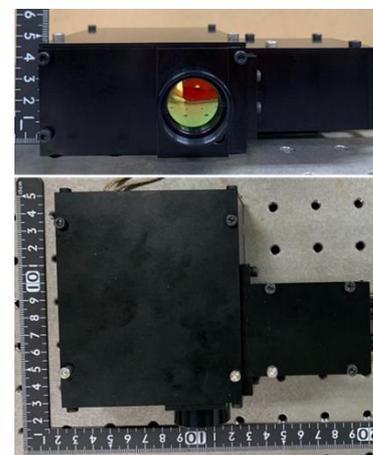


図 1 小型装置

### 2. 実験概要

本研究では、コンクリート中の塩化物イオン濃度を、小型装置により計測可能とすることを最終目標として、FT-IR による拡散反射法によって吸光スペクトルの計測を行い、さらに小型装置によっても計測を行った。試験体は、W/C=50%で普通ポルトランドセメントを用いたセメントペーストとした。これに 0,1,2,3,5,10,20,30kg/m<sup>3</sup> の塩化物イオンを練り込み、計 8 種類の試験体を用意した。FT-IR を用いた拡散反射法の計測では、粉体の計測のみ行えるため、作製した試験体を乳鉢で粉体にした試料を用いて計測を行った。

### 3. FT-IR での実験結果

FT-IR による計測結果を図 2 に示す。各スペクトルのベースラインが上下にシフトしており、特徴的な変化を検出できない。このベースラインのシフトは、粉体の形状、大きさ、性状、測定環境の違いなどによる光散乱量が原因であり、分光器での計測にはよく発生する現象である。このベースライン補正には、標準正規化が良く採用されている。ベースライン補正したものを図 3 に示す。この処理を施すことにより、どのケースも概ね同様のスペクトルを呈した。

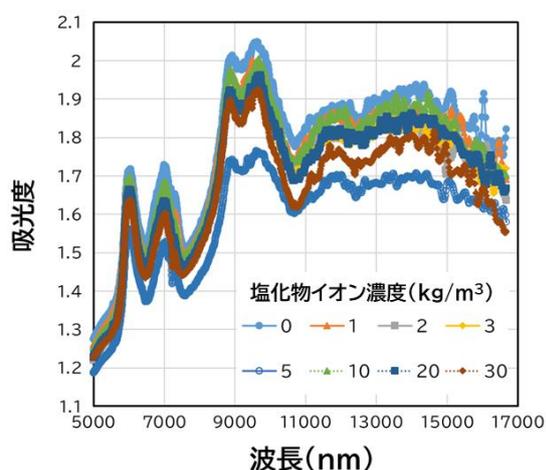


図 2 FT-IR 計測結果

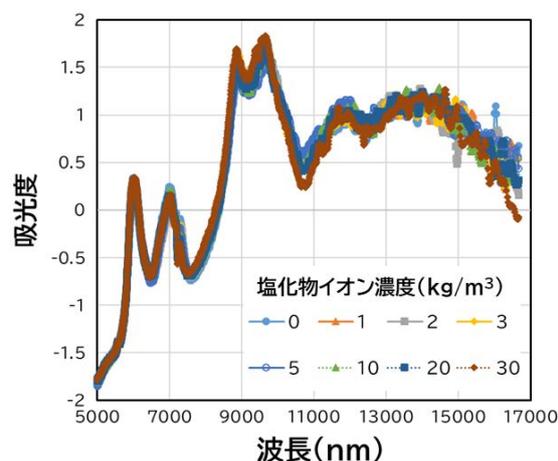


図 3 標準正規化後の FT-IR 計測結果

#### 4. 解析概要

中赤外域での塩化物イオン濃度を反映した特徴的波長を抽出するため、多変量解析を行った。使用したデータは、前述したベースライン補正後のデータである。解析手法は赤外分光法で特徴的波長を同定する際によく採用されている主成分回帰分析（PCR）と部分的最小二乗回帰分析（PLSR）の2種類を採用<sup>2)</sup>し、解析を行った。両者の違いとしては、最小二乗法で濃度を求めるときの主成分を抽出する際に、PCRではスペクトルデータのみ使用するのに対し、PLSRではスペクトルデータと濃度の2変数を使用するという違いがある。解析ソフトにはCamo Analytics社のThe Unscrambler Xを使用した。

#### 5. 解析結果

上記の2種類の手法で回帰式を作製し、その回帰式から濃度を予測させた際の平均二乗誤差を比較すると、PLSRの結果が良い結果であったため、PLSRの解析結果をもとに特徴的波長を同定することとする。まず、回帰する際の各波長に対する第一主成分の重みを表したローディング図を図4に示す。この結果から、特徴があると考えられる波長は7300,11000,15000,17000nm付近である。しかし、11000,15000,17000nm付近ではノイズが大きく、濃度順に並んでいなかった。一方、7300nm付近に関しては図5に示すように明らかに濃度順に並んでいる。このようなことから、7300nm付近が塩化物イオン濃度に由来する波長である可能性がある。中でも7339nmにより特徴的な変化があると解析結果で判断された。しかし、小型装置の計測範囲は現状で8000nm~14000nmであることから、7300nm付近を正確に捉えることは困難である。実際に計測を行ったがやはりノイズが多く、現行の小型装置で特徴的波長を確認することは困難であった。

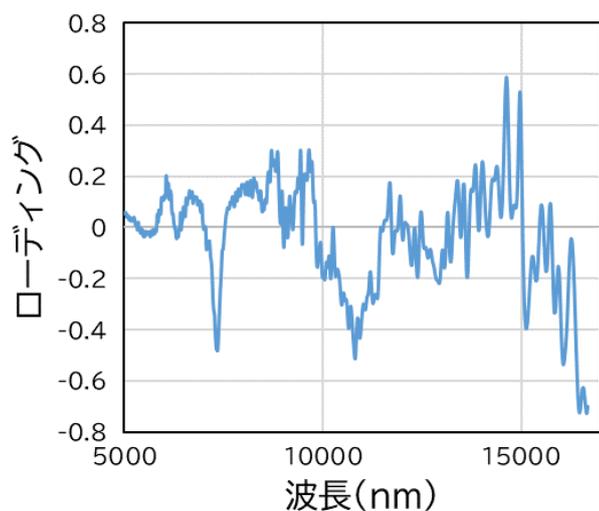


図4 各波長のローディング

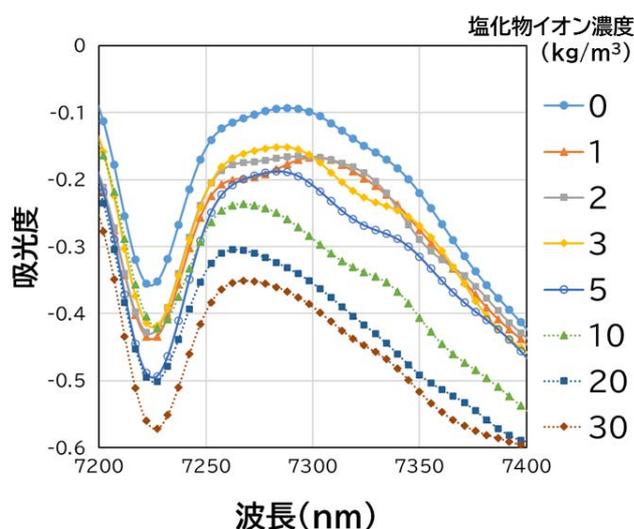


図5 7300nm 付近の拡大図

#### 6. 結論

本研究ではRC構造物の塩害調査について新たな手法として中赤外分光法を用いた塩害検知システムの実現のため、コンクリート中に固定化される塩化物イオンの中赤外スペクトルの特徴を把握した。塩化物イオン濃度の相違を反映した特徴量となる波長は、7300nm付近にある可能性が示唆された。この一方で、現行の小型装置では7300nm付近にある特徴的波長を捉えられない。今後、小型装置の計測レンジを拡張する必要がある。

#### 参考文献

- 1) 北村恭朗：検量線に関わる理論と評価方法について，農薬調査研究報告，7号，pp.101-106，2016
- 2) 宮本久美：近赤外分光法による食品の化学的分析，名古屋文理大学紀要，第7号，pp.23-28，2007