

論文 塩化物測定用ポータブル型蛍光 X 線分析装置の開発

金田 尚志^{*1}・魚本 健人^{*2}

要旨：現場で簡易にコンクリート中の塩化物量の測定を行う手法として、ポータブル型蛍光 X 線分析装置の適用を検討してきた。検証実験の結果、その有効性を確認したが、既存の分析装置では低濃度域における検出感度が低いという問題があった。そこで、新たに軽元素対応の高感度分析装置を開発した。既存の分析装置と比較し、検出感度が 8 倍以上向上し、 0.1kg/m^3 程度までの塩化物量の定量分析が可能となった。

キーワード：蛍光 X 線分析、ポータブル型蛍光 X 線分析装置、塩害、塩化物量

1. はじめに

コンクリート中の塩化物量の測定を行う際、一般に電位差滴定法が用いられている。しかし、試料の調整・分析に手間と時間がかかることと、分析コストが高いという問題がある。著者らはこれまで、現場で簡易・迅速、非破壊的にコンクリートの分析を行う手法の開発に取り組んできた。分光技術を応用した劣化調査手法の開発^{1), 2)}もその一例で、劣化因子の検出、濃度推定、分布状況を非接触・非破壊的に短時間で測定することに成功している。

近年、小型・可搬型のポータブル型蛍光 X 線装置が市販されており、コンクリートの分析への適用を検討してきた^{3), 4), 5)}。本手法の有効性は確認できたが、Cl 等の軽元素の測定では、低濃度域の検出感度が低く、定量分析が困難であるという問題が明らかになった。そこで、軽元素対応高性能ポータブル型蛍光 X 線分析装置の開発に着手した。装置の改良により、従来機種と比較し、検出感度を大幅に向上させ、塩化物量 0.1kg/m^3 の低濃度までの定量分析が可能となった。

従来の電位差滴定法による塩化物量の測定と比較し、現場で簡易・迅速に計測ができるため、検査効率が大幅に改善され、コストダウンが期待される。また、化学薬品を使用せず、測定試料の事前処理を必要としないため、非破壊、無公害、低エネルギー、環境負荷の少ない検査手法である。

2. 蛍光 X 線分析

2.1 蛍光 X 線分析の原理

蛍光 X 線分析は新しい技術ではなく、元素分析の一手法として用いられている。軽元素よりも重元素の分析に適しており、検出される蛍光 X 線の波長から元素を特定でき、X 線の強度から元素を定量できる。コンクリート関連では、セメントの蛍光 X 線分析方法⁶⁾が JIS 化されており、ig.loss, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ 等の定量分析について記述されている。X 線を試料に照射したとき、試料から発生する蛍光 X 線を検出・分光して元素分析を行う。蛍光 X 線は、試料を構成する元素固有の波長(エネルギー)を持つので、蛍光 X 線スペクトルのピークエネルギーから定性分析ができ、ピークにおけるスペクトルの強度から定量分析ができる。

2.2 蛍光 X 線分析装置の種類と特徴

蛍光 X 線分析法の方式には、分光結晶を用いた波長分散型と半導体検出器を用いたエネルギー分散型があり、エネルギー分散型は卓上型と可搬型にわけられる。

(1) 波長分散型

波長分散型は、試料から発生した蛍光 X 線を分光結晶によって分光し、これをゴニオメータで計測するもので、以下のような特徴を持つ。

- ・高性能、高感度で微量の元素分析に適している。
- ・写真-1 のように大型、実験室据置型でオンサイト

*1 東京大学生産技術研究所 都市基盤安全工学国際研究センター 特任助手 博士(工学) (正会員)

*2 東京大学生産技術研究所 都市基盤安全工学国際研究センター 教授 工学博士 (正会員)

分析には不向きである。

- ・本体価格，ランニングコスト(分光結晶等の消耗品の交換が必要)が高い。
- ・試料と検出器に距離があるので，測定面の凹凸の影響を受けやすい。

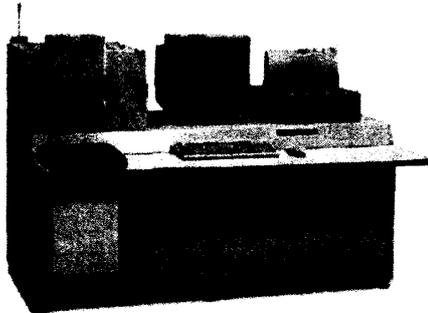


写真-1 波長分散型の例

(2) エネルギー分散型(卓上型)

エネルギー分散型は，試料から出る蛍光 X 線を直接，半導体検出器で検出した後に波高分析器で電氣的に分光し，蛍光 X 線スペクトルの波長を求めて元素を特定する方法で以下のような特徴を持つ。

- ・感度，性能は波長分散型と比較して劣る。
- ・写真-2のように装置が小型で軽量化できる。
- ・本体価格は波長分散型より安く，消耗品の交換が必要無い。
- ・試料と検出器が近いため，測定面の凹凸の影響を受けにくい。

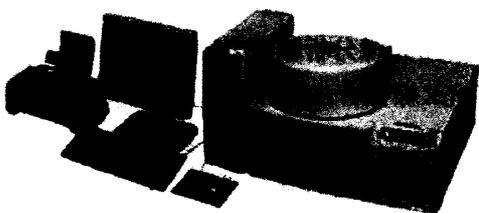


写真-2 エネルギー分散型(卓上型)の例

(3) エネルギー分散型(可搬型)

卓上型を更に小型化したもので，オンサイト分析が可能である。写真-3のように試料室に測定対象をセットする必要が無く，直接計測ができるため，大型・異形試料にも適用可能である。検出器，X 線管は小型・低エネルギーのものを使用しているため，性能が制限される。特に軽元素の検出感度が低い。開放測定をする場合，日本では X 線作業主任者の

資格が必要である。



写真-3 エネルギー分散型(可搬型)の例

2.3 既存の蛍光 X 線分析装置の問題点

波長分散型は高性能のため，微量分析や詳細部の調査に適している。しかし，写真-1 のように装置が大型であるため，現場計測は困難である。試料と検出器の間に機械的に波長を分解する機構が組み込まれているため，測定面の粒子の配列状態により，検出器に届く蛍光 X 線の強度が変化しやすい。同じ試料を測定した場合でも，測定位置を変更したり回転させると測定値が異なることがある。

エネルギー分散型は，小型・軽量化が可能のため現場でのオンサイト分析に適している。測定面至近に検出器が設定されているため，測定面の凹凸により試料からの蛍光 X 線が多少散乱してもとらえることができる。しかし，波長分散型と比較して分解能が劣り，特に軽元素の検出感度が低いという問題がある。現在市販されている装置をいくつかテストを行ったが，どの機種も塩化物を精度良く検出できなかった。

3. 軽元素対応高性能装置の開発

3.1 開発のコンセプト

従来機種を用いて検証実験を行ったところ，塩化物量 1.0kg/m^3 以上の濃度では精度良く定量分析が行えることは確認できた。土木学会コンクリート標準示方書の腐食発生限界濃度の標準値： 1.2kg/m^3 のスクリーニングには，適用可能であるが，生コンの基準値である 0.3kg/m^3 の低濃度域では，濃度差により蛍光 X 線スペクトルに変化が表れないため，定量分析は不可能であった。そこで， 1.0kg/m^3 以下の濃度でも安定した計測結果が得られる性能を目標として設定し，開発に着手した。

3.2 従来機種からの改良点

低濃度の Cl を高効率で検出できるように以下の項目を改良した。

(1) 検出器の大型化

エネルギー分散型の検出器には、図-1 のように SDD(Silicon Drift Detector)を用いている。SDD の検出感度は、ここ数年で格段に向上しており、今後更なる高性能化が期待される。

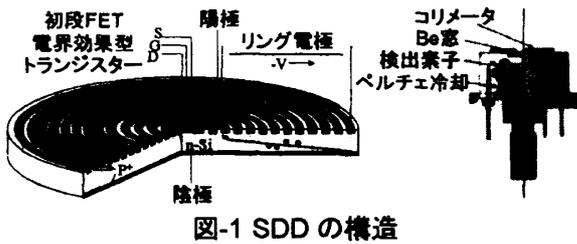


図-1 SDD の構造

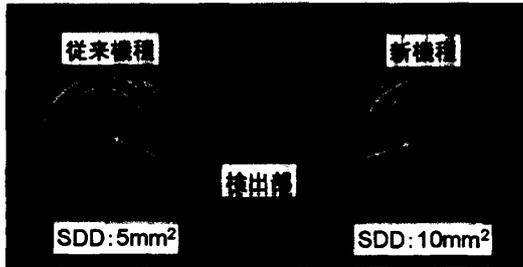


写真-4 大型径 SDD の導入

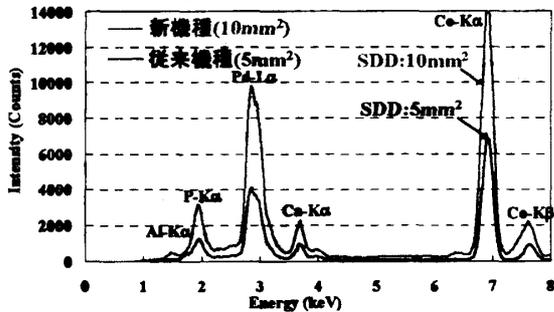


図-2 SDD 径と検出感度

SDD の受光面積を従来の 5mm^2 のものから 10mm^2 に変更し(写真-4), より大きな面積で試料から放射される蛍光 X 線を検出できるようにした。これにより、図-2 のように検出する蛍光 X 線カウントが約 2 倍に向上した。

(2) 励起源の変更

発生する蛍光 X 線の強度は、照射する一次 X 線のエネルギーと強度に依存する。励起効率、X 線のエネルギーが励起する電子の結合エネルギーより少し大きいときが最も効率が良く、それから離れるほど効率が悪くなる。Cl($K\alpha$: 2.621keV)を効率良く

励起する一次 X 線は、 2.621keV より少し大きい特性 X 線が望ましい。従来機種では、Pd($L\alpha$: 2.838keV)で Cl を励起していたが、Pd の $L\alpha$ 線と Cl の $K\alpha$ 線の間隔が狭いため、それぞれのピーク強度が重なり、明確に切り分けを行うことが困難であった。よって、ターゲットに Ag を用い Pd の $L\alpha$ 線より少しエネルギーの大きい特性 X 線(Ag- $L\alpha$: 2.978keV)で Cl を励起した。

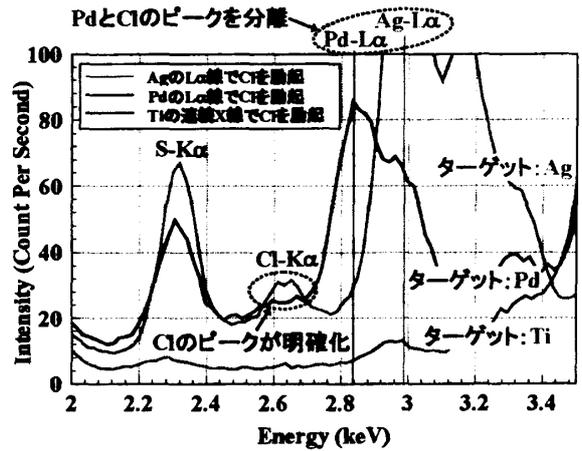
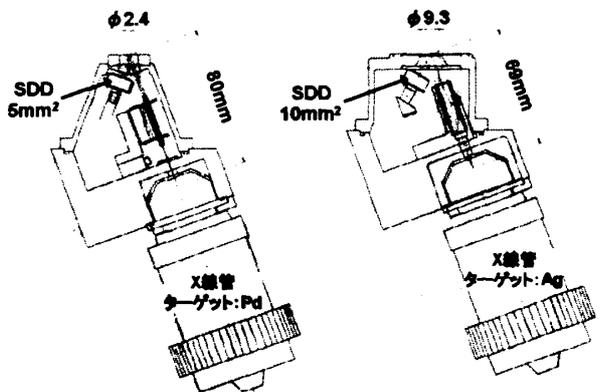


図-3 励起源による Cl 励起効率の違い

図-3 に Ag, Pd, Ti をターゲットに用いた場合の蛍光 X 線スペクトルを示す。Ag の $L\alpha$ 線のピークと Cl のピークが独立し、切り分けが可能となり、純粋に Cl から放射される蛍光 X 線のみをカウントすることができるようになった。

(3) 光学系の改良

蛍光 X 線カウントを増加させるには、試料に対して多くの光子を照射する必要がある。図-4 のように、従来機種よりも X 線の照射径を $\phi 2.4\text{mm} \rightarrow \phi 9.3\text{mm}$ と拡大し、試料と X 線管の間隔を 11mm 縮小した。



従来機種 新機種

図-4 光学系の改良

これにより、広い面積に強い一次 X 線を照射できるように、蛍光 X 線カウントを増加させることができた。コンクリートは骨材部とセメント硬化体部では、塩分濃度が異なるため、照射径を大きくすることにより、ばらつきを小さくするという効果もある。

3.3 最適な測定条件の設定

安定した測定結果が得られるように、最適な測定条件を設定する必要がある。測定面から試料までの距離を離すと、空気層により試料から放射される蛍光 X 線が減衰する。特に軽元素の蛍光 X 線エネルギーは小さく、空気層による減衰量が大きくなるため、測定面と試料を接触させて測定する必要がある。計測時間が短い場合は、測定結果にばらつきが生じるが、2 分以上では安定した計測が可能となる。

エネルギー分散型では、検出器に入射した蛍光 X 線総カウント数に制限があり、ある特定の元素のカウントが他の元素と比較して多い場合(コンクリートの場合は Ca のカウント数が卓越している)、その元素のカウント数が支配的になるため、他の元素のカウント数が低くなるという問題点がある。元素を効率良く励起させるには、X 線管の電圧を 3 倍以上の印可電圧とすることが望ましい。Cl を励起するには、 $2.621 \times 3 = 7.863 \text{ kV}$ 以上の X 線管電圧が望ましいが、電圧を高くすると、同時に Ca も励起するため、Ca のカウント数が増え、Cl のカウント数が減る現象が発生する。図-5 は X 線管電圧により、Cl のカウント数がどのように変化するかを示したものである。サンプルは、練混ぜ水中に所定量の塩化ナトリウムを添加したセメントペースト供試体を粉砕して作製した。表-1 は X 線管電圧と Cl ピーク面積(Cl ピークを中心と

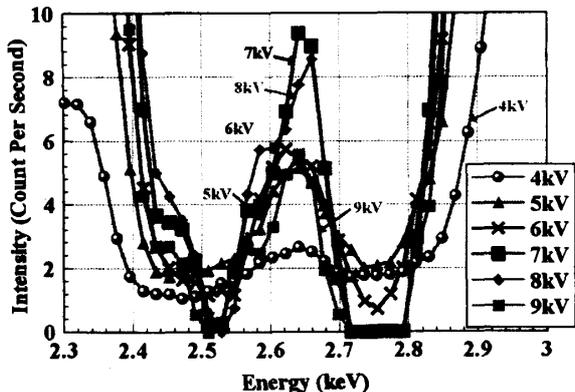


図-5 X 線管電圧と Cl ピーク強度の関係

した波形の面積), Ca ピーク面積を示したものである。

表-1 X 線電圧と Cl, Ca のピーク面積の関係

| X線管電圧 (kV) | Clピーク面積 (cps) | Caピーク面積 (cps) | 無効率 (%) | X線管電流 (mA) |
|------------|---------------|---------------|---------|------------|
| 4 | 17.59 | 0.00 | 0.86 | 2.00 |
| 5 | 28.66 | 867.01 | 4.63 | 2.00 |
| 6 | 27.70 | 4391.51 | 12.23 | 2.00 |
| 7 | 48.28 | 11420.16 | 26.66 | 2.00 |
| 8 | 48.78 | 14683.57 | 31.63 | 1.36 |
| 9 | 28.42 | 12386.30 | 26.90 | 0.72 |

X 線管電圧 7kV の条件が、Cl ピーク面積が高く、Ca ピーク面積と無効率を抑え、良い測定条件といえる。電圧を高くすると X 線管電流が小さくなるのは、Ca の励起効率が高くなり、そのカウントが支配的になるのを防ぐため、装置側で自動的に X 線管電流を制御するからである。

3.4 実験結果

前述のように装置の改良と最適な測定条件を設定し、低濃度域の測定を行った結果が図-6 である。

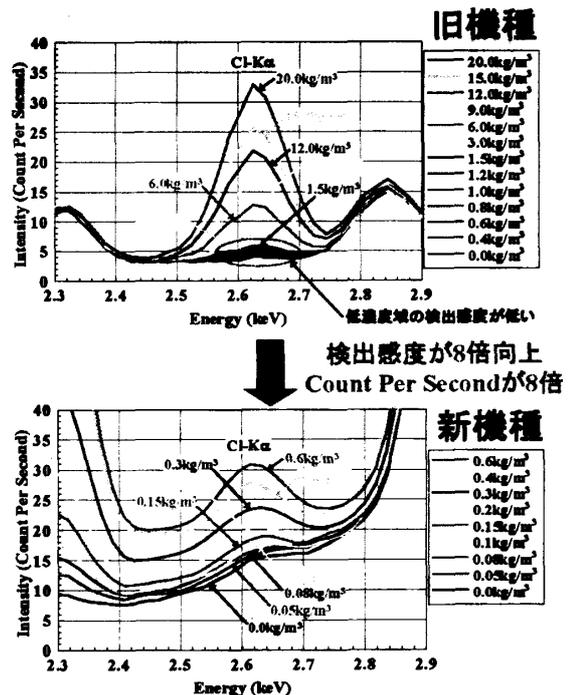


図-6 塩化物濃度とピーク強度の関係

旧機種では高濃度域では、塩化物量差により波形に Cl のピークが表れたが、 1.0 kg/m^3 以下では、検出感が低かった。新機種では検出感が 8 倍向上し、低濃度域でも Cl のピークが確認できるようになった。図-7 は、塩化物量と Cl ピーク面積の関係を示したものである。 0.1 kg/m^3 までは直線性を有す

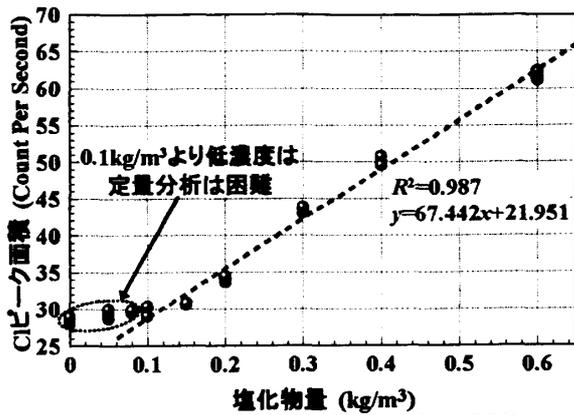


図-7 Cl 濃度と Cl ピーク面積の関係

るが、それ以下の濃度では定量分析が困難である。しかし、 0.1kg/m^3 程度までの定量分析が可能であれば、実際の現場で要求されるレベルは十分にクリアしていると考ええる。

4. 現場計測への応用

4.1 ポータブル型蛍光 X 線分析装置の利点

ポータブル型蛍光 X 線装置によるオンサイト分析は、従来の分析手法と比較して以下のような利点がある。

- ・大型、異形試料を現場で非破壊的に測定することができる。
- ・検出対象成分ごとに別々の試験を行う必要が無く、一度のスキャンで多成分同時分析が可能。
- ・化学薬品を使用せず、測定面の事前処理も必要としないため、無公害、低エネルギー、環境負荷の少ない検査手法である。塩化物量測定に限ると低電圧の X 線で励起するため、測定時の人体への影響もほとんど無い。
- ・現場で瞬時に結果を出力することができるため、検査の効率化、コストダウンが期待できる。

4.2 現場における塩分量測定の方法

ポータブル型蛍光 X 線分析装置による塩化物量の測定は、写真-5 に示すとおり、測定面を直接(もしくは採取したサンプルを用いて)測定することができ、2 分程度で結果を得ることができるため、調査・分析時間を大幅に短縮することができる。

4.3 現場計測での留意点

現場で塩化物量を計測する際、以下の項目につ

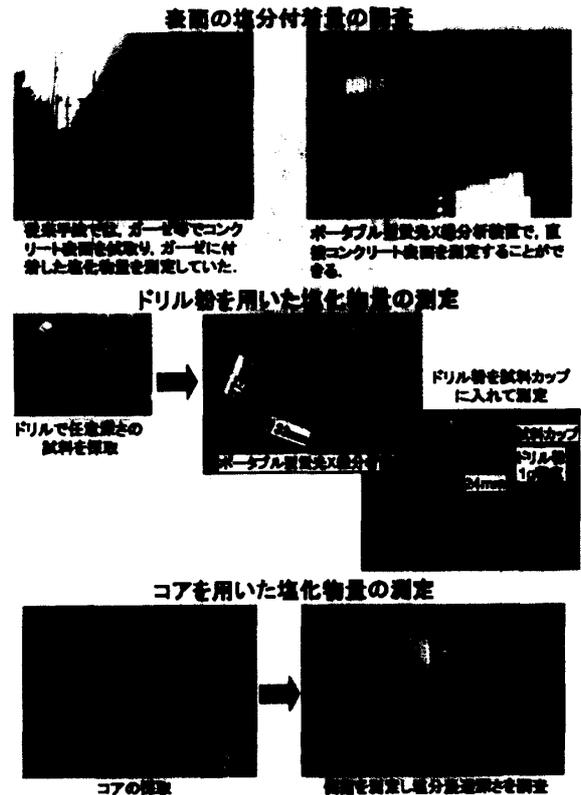


写真-5 塩化物量計測の例

いて留意する必要がある。

- ・粗骨材部とモルタル部で塩化物量にばらつきが発生するので、ドリル法を用いる場合は多くのサンプルを採取する。
- ・コア側面の測定時には、測定位置で塩化物量がばらつくので、多くの測定点で計測し平均をとる。
- ・素手でサンプルを触ると汗により塩化物量が増えるので、手袋等をして扱う。
- ・コア側面の測定時には、カット時の水流で塩化物が流出するので、測定前にグラインダー等で前処理を行う。
- ・凹凸が多い場合は測定面を研磨する。空気層により蛍光 X 線が減衰するからである。

4.4 塩害を受けた構造物の測定例

80 年を経過したコンクリート橋の橋脚を調査対象とし、架替え時に旧橋脚を切り出し、ドリル法により表面からの塩化物量を測定した。建設場所は、運河の下流で、海水が流れ込む位置にあるため、塩害を受けていた。写真-6 のように橋脚下部から 1cm ごとの深さで 10 箇所からサンプリングを行った。ドリル粉を試料カップに入れて塩化物量を測定した結

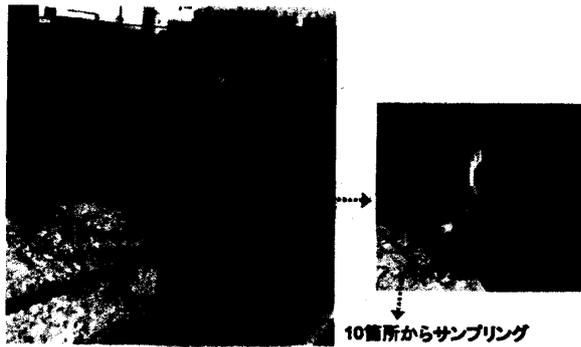


写真-6 サンプリング状況

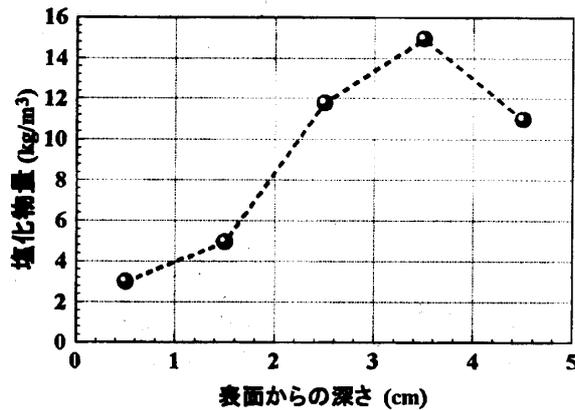


図-8 深さごとの塩化物量

果が図-8 である。コンクリート表面は中性化やカルシウムの溶脱により塩化物を固定できないため、深くなるにつれ濃度が高くなっている。図-9 の軽元素プロファイルからわかるように表面の Ca 量が少なく、海水中の硫酸イオン、運河に流れ込んだ硫黄分の影響により表面の S 量が多い。また、通常のコンクリートと比較して Si 量が多いのも特徴である。例えば、コンクリート中の骨材(砂+砂利)の体積比が 65% の場合、Si は 300 カウント程度であった。切断面を確認すると、玉砂利が多く使われ、その隙間をモルタル分で補うような配合となっており、80 年前は、粗骨

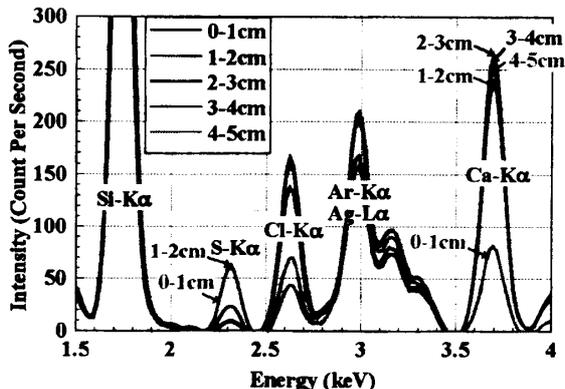


図-9 軽元素定性プロファイル

材量が多く低スランプのコンクリートを打設していたと推測される。骨材量が多いため、現代のコンクリートと比較して Si 量が多い結果となった。従来の電位差滴定法では、塩化物量しか測定ができないが、蛍光 X 線分析では他元素の量からサンプルがどのような状況下であったか推定することができるという利点もある。

5. まとめ

低濃度の塩化物量も定量可能なポータブル型蛍光 X 線分析装置を開発した。装置の改良により、従来機種と比較して検出感度を 8 倍向上させ、 0.1kg/m^3 の低濃度域まで定量分析が可能となった。

現場で簡易に 2 分程度で結果が得られるため、検査効率が大幅に向上し、メンテナンスコストならびに人件費の削減が可能になると考えられる。

参考文献

- 1) 金田尚志, 石川幸宏, 魚本健人: 近赤外分光法の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, 2005.3
- 2) 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
- 3) 金田尚志, 石川幸宏, 魚本健人: エネルギー分散型ポータブル蛍光 X 線分析装置によるコンクリートのオンサイト分析, コンクリート工学, Vol.44 No.6, pp.16-23, 2006
- 4) 金田尚志, 石川幸宏, 魚本健人: ポータブル型蛍光 X 線分析装置を用いたコンクリートの分析, コンクリート工学年次論文報告集, Vol.28, No.1, pp.1793-1798, 2006
- 5) 金田尚志, 佐藤登, 船越博行, 魚本健人: ポータブル型蛍光 X 線分析装置によるコンクリートの塩化物量の測定, 土木学会年次学術講演会講演概要集第 5 部, Vol.61, pp.993-994, 2006
- 6) 日本工業規格:セメントの蛍光 X 線分析方法, JIS R 5204, 2002.7