

分光分析の現場計測への応用

倉田 孝男 *

Takao Kurata

紫外線から赤外線までの光の吸収を利用した分光分析の応用例について述べる。分光分析の原理は比較的単純であり、古くから利用されている分析法である。近年、分光器の小型化や小型化やデータ解析技術の進歩で、現場での計測が可能となってきており、今後の発展が期待されている。本報告は、これまで検討してきた分光分析の応用例について紹介する。

キーワード：分光分析、小型分光器、現場計測

1. はじめに

分光分析計といえば、温度コントロールが整っている実験室の中に設置してあるものと考えられてきた。一般に分光計は大きくて重く、振動に弱いので持ち運べず、気温変化や湿度に影響されるので、十分管理された部屋に入れる必要があった。このため、サンプルは現場から採取して実験室まで持ち運ばなければならず、十分に前処理してから計測した。対象物以外の混合物が混ざると、測定値が影響するからである。近年、安価で小型の分光器が市販され始めている。その中には振動にも強く、持ち運び可能なものが出てきた。また不純物のノイズ信号を計算処理で除く技術の進歩によって、必ずしも前処理が必要ではなくなってきた。サンプルを採取するより、分光器を現場にもって行って計測したほうが効率的である。小型分光器の使用は非接触、非破壊で、現場での計測が可能になるので、広い応用が期待されている。

当社は石川島播磨重工業技術開発本部と共同

で、これらの利点を生かした新しい分野への分光分析の応用について検討してきた。そのうちのいくつかを紹介する。

2. 分光分析の原理

物質はそれぞれの物質固有の波長の光を吸収する。一般に吸収の割合は物質の濃度に比例するので、入射光強度と透過光強度より濃度を求める方法を吸収分光法と呼ぶ。

図1はガスの計測を例に説明しているが、ガス以外、液体でも固体でも同様である。ガスの部分を液体または個体にそれぞれ置き換えて考えればよい。

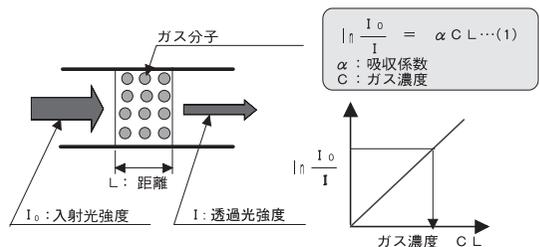


図1 吸収分析の基本原理解

* 研究開発事業部 研究支援部 基盤技術G 次長

一般に光は、いろいろな波長の光が混ざっており、この状態は白色光と呼ばれる。分光器は波長を分ける装置であり、たとえば図2に示すようにプリズムを使えば、光を波長で分けることができる。

このとき、光路中にガスがあると、ガス種で決まった波長の光の強度がガス濃度に応じて弱くなるので、波長からガス種がわかり、光の減り方から濃度がわかる。

分光計測の基本は、図3（ア）に示すように光を透過する方法であるが、それ以外にも2つの方法も活用できる。（イ）の反射方式は、試料に反射した光を分析する方法で、不透明な試料に適用できる。また（ウ）の散乱方式は、濁った液体など、半透明な試料に適用できる。

3. コンクリート劣化診断装置

コンクリートが劣化していくことが注目されてきており、定期的に維持管理していく必要が指摘されている⁽¹⁾。例えばコンクリート中の塩化物イオン濃度や中性化度は、劣化の度合いを示す指標となっているが、現状ではドリル等でサンプルをとって計測するしか方法がない。一方、分光分析法を用いれば、図4のようにコンクリートの表面に光を当てて、反射した光のスペクトルから、コンクリートを破壊することがなく、ほとんど瞬時に劣化度が求められるので期待されている。

図5は中性化度の指標となる水酸化カルシウム濃度について、分光分析で求めたものと、従来法である熱重量計測で求めたものを比較したもので

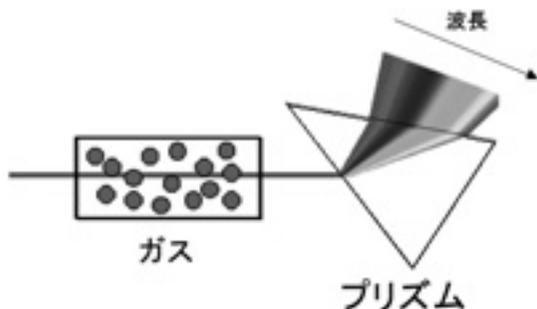


図2 分光分析

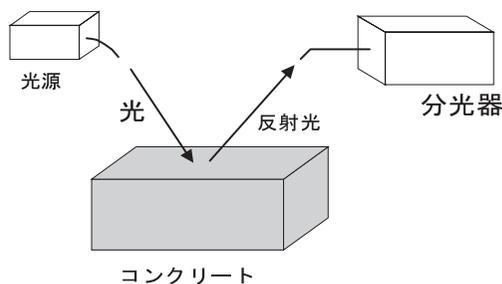


図4 コンクリートの分光計測

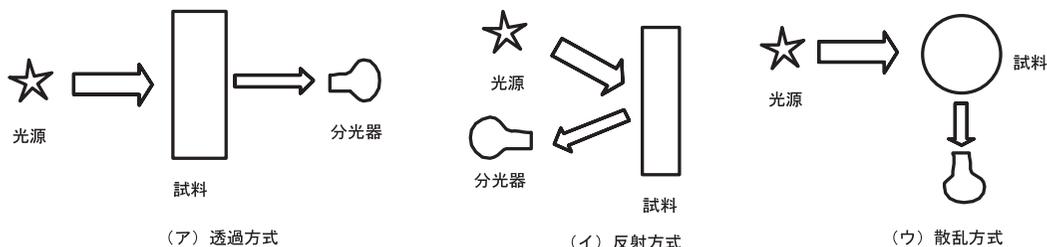


図3 分光分析の方式の例

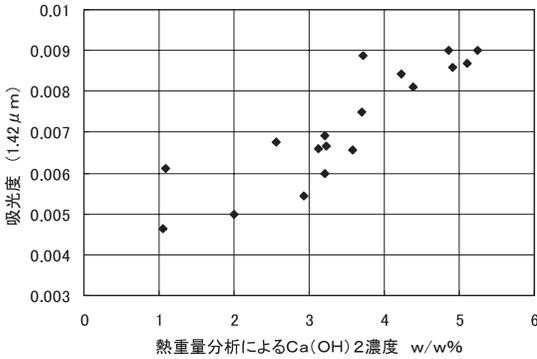


図5 分光計測による結果（吸光度）と熱重量計測の結果の比較
コンクリート中のCa(OH)₂の濃度

ある。サンプルは、コンクリートを0から3ヶ月間中性化促進器で中性化させて、中性化度にばらつきを持たせたものを用いた。熱重量分析は、コンクリートを粉にするなどの前処理をしてから、測定するのに数時間を要するのにたいして、分光分析では数秒で計測可能である。

熱分析の場合、コンクリートを粉にするときに骨材（石など）が混ざる。このため、分光分析の結果（吸光度）と若干のばらつきが生じているが、吸光度と熱重量分析との結果はほぼ一致している。

分光分析では、表面に光を当てただけなので、

現場で非破壊計測が可能である。また、光は遠くまでとばせることを利用して、図6のように遠隔で広範囲の計測システムへの展開を検討している。

4. オンライン煙道中SO₃分析計

分光分析は計測時間が速いのでオンライン計測によく利用されている。その中で、三酸化硫黄濃度分析装置について検討した。三酸化硫黄は重油焚ボイラなどで発生するガスで、酸腐食の原因となるが有効な分析法は存在しなかった。三酸化硫黄は、波長230 nm以下の紫外線領域の波長を吸収するが、図7のようにガス中に共存する二酸化硫

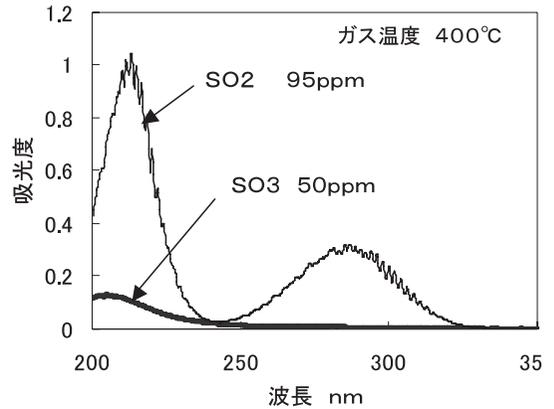


図7 SO₃とSO₂の吸収スペクトル

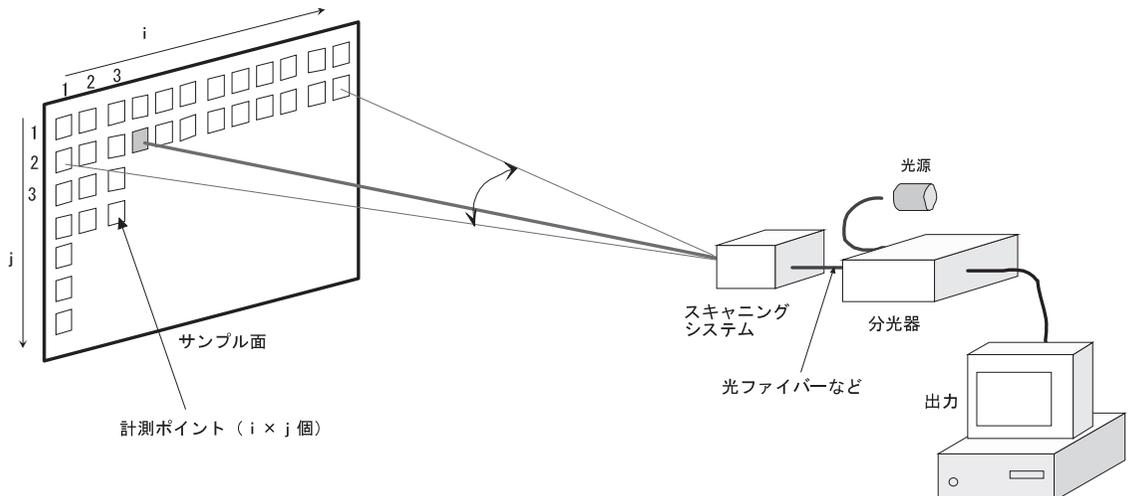


図6 遠隔からのコンクリート劣化診断

黄と三酸化硫黄の吸収ピークはほとんど重なっているため、計測は不可能と考えられてきていた。しかし近年のデータ処理手法の進歩により両者を分離して濃度を計測できるようになった⁽²⁾。図8はSO₂とSO₃の濃度の割合を変えて混合したガス中のSO₃濃度を計測したものである。SO₂濃度によらずSO₃濃度が求められることがわかる。

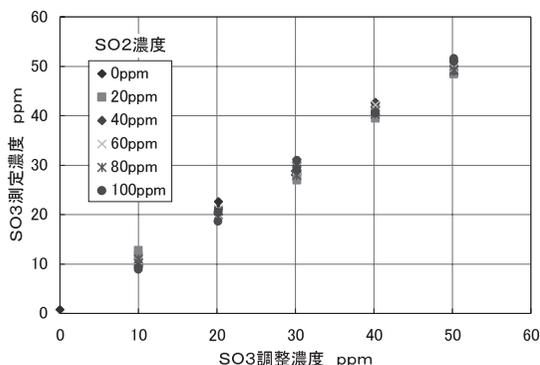


図8 SO₂濃度によらずSO₃濃度が計測できる例

5. メロン糖度計

分光分析は非破壊で計測できるので、植物や生物などの内部を非侵襲で計測する装置が開発されている。糖度によって水溶液の吸収スペクトルが変わることを利用するものである。図9はメロンの糖度を非破壊で計測する装置の概略図である。

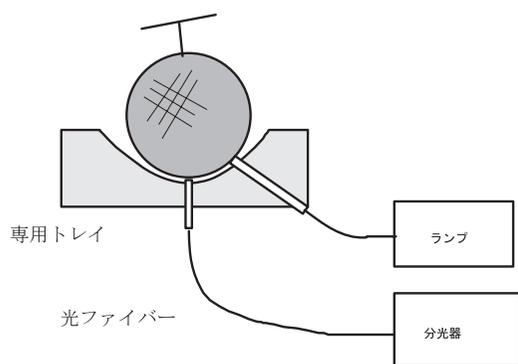


図9 メロン糖度計測

図10はメロンの吸収スペクトルである。糖度の吸収は920 nm付近にあることがわかっているが、それ以外にも、糖分が溶けることによって水の吸収スペクトルが変化する。スペクトルの変化を総合的にデータ解析することで、糖分の濃度が求められる。図11は、メロン50個の糖度を従来糖度計 (BRIX糖度) と分光分析によって果皮の上から計測した糖度を比較したグラフである。

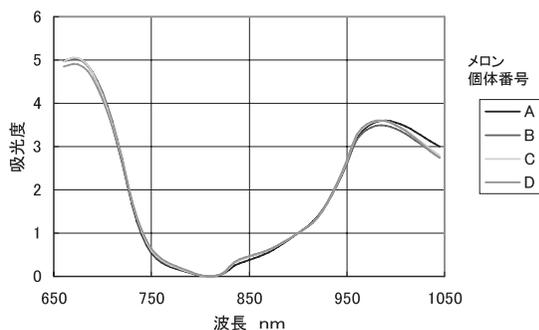


図10 メロンの吸収スペクトル

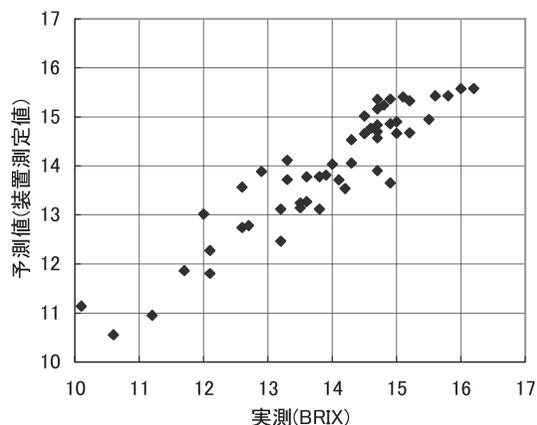


図11 BRIX濃度と分光分析結果の比較 (富良野産メロン50サンプルの測定)

6. プラスチック種類判別センサ

プラスチックの表面に光を当てて、その反射光の波形から種類を選別することも可能である。

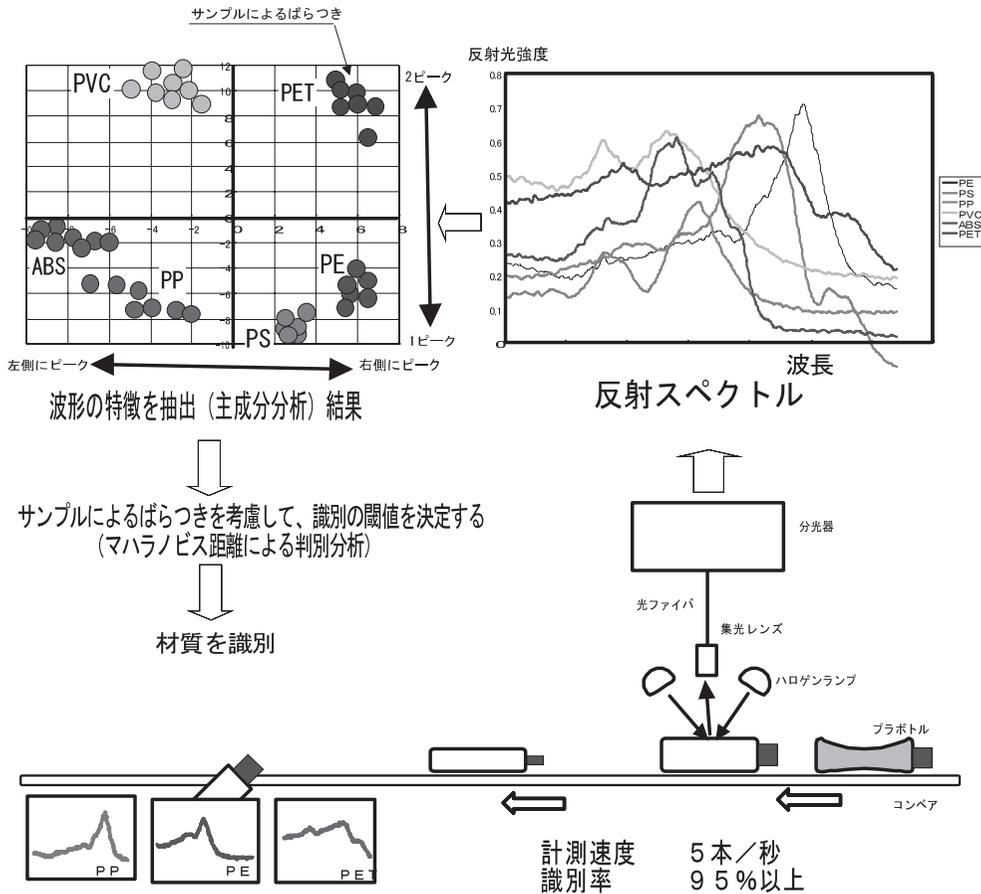


図12 プラスチックボトルの判別装置の原理

図12はプラスチックボトルの自動選別装置の概要を示した図である。プラスチックの種類ごとに反射スペクトルの形が異なるのを利用して、スペクトルの特徴から統計処理を行って種類を判別する。非接触、高速で瞬時に計測できることが特徴である。

7. 広範囲ガス検知モニター

分光分析の例として、小型分光器を中心に述べてきたが、石川島播磨重工業と当社では光源に半導体レーザーを使った広範囲ガス検知モニターについても検討している⁽³⁾。レーザー光が遠くまで届くことを利用して、測定範囲に光路を複数配置して、

面的に漏れなくガスを検知するものである。プラント等、ガスリークの生じる個所を特定できない広範囲なエリアで有効に活用できると考えられる。屋外などではガスは風によって速やかに拡散してしまい、一般のガス検知器では検知できない場合がある。レーザーによる計測では、光路上にあるガスを全て積算して検出するので、ガスを検出する確率が高くなるのが確かめられている。図13はプラント設備上での漏洩を面的に捕らえる目的で光路を配置した例である。

以前の半導体レーザーは冷却が必要であり装置が大型化していたが、大型の冷却装置が不要なものが開発されてきているので、今後の実用化が期待できる。

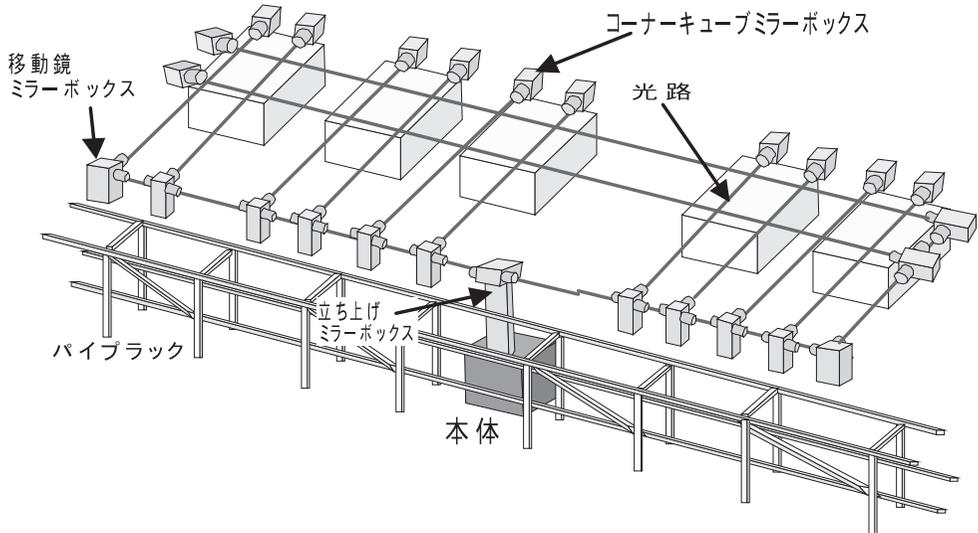


図13 広範囲ガス検知モニターの光路配置の例

8. 終わりに

今まで検討してきた分光分析の手法を解説した。分光器が小さくなったことで、現場への持込が可能となり、さらにデータ処理方法の進歩により、吸収が重なっても分離できるようになってきている。サンプルの前処理の必要性がなくなり、分光分析は手軽に出来るようになってきているので、多くの分野での実用化の可能性が広がってきている。今回は、いままで検討してきた応用例を紹介したが、今後はこれら特徴を考慮して、分光分析適用範囲の拡大に向けて取り組んでいく所存である。

参考文献

- (1) 魚本健人：非破壊検査に期待するもの セメント・コンクリート 693号 2004年11月 PP.1-8
- (2) 倉田孝男、伊沢淳他：SO₃連続計測計の開発 石川島播磨技報 第43巻2号 2003年3月 PP.52-57
- (3) 草葉義夫、剣持庸一他：レーザを用いたLNG漏洩監視システムの開発 石川島播磨技報 第32巻6号1992年11月 PP.467-472