# 近赤外光の吸光特性を利用した水の相状態(液相,固相)の検出

○中島 利郎(国立高専機構 長野高専) 的場 修(神戸大学)

# Detection Method of the State of Water using Near-Infrared Light-Absorption

\* T. Nakashima (NIT Nagano College) and O. Matoba (Kobe Univ.)

**Abstract** — We have developed a detection method of the state of water using near-infrared light-absorption. In this paper, a new evaluation index of the frozen state of water is proposed. Basic principle and characteristics of the method using new index is shown. It has been confirmed that this method is effective for monitoring the frozen state.

Key Words: Light-Absorption, Near-Infrared Light, Water

#### 1. はじめに

従来より水の凍結検出技術の開発は、路面状態検出等を対象に開発が進められてきているが、路面の濡れ状態と気温等の環境状態の観測結果とから総合的に判断するものが多かった。これに対し筆者らは、水そのものの凍結の有無を検出することで、安定した路面状態検出の実現を目指している。具体的には水による近赤外光の吸光現象を利用したもので、特定の2波長間の吸光度の比を指標とし、その指標値の変化の検出により凍結情況の把握を図ることを提案しているり。

本報告では、水の凍結状況の検出に関し基本原理を 述べるとともに、新たな指標を設定しその基本特性を 示す。

## 2. 検出方式の基本原理

# 2.1 凍結時における水の吸光スペクトル変化1)

本研究では、水の相変化を直接反映した物理量を検知することを核として路面状態の判別を行うことを基本コンセプトとしている。

水の直接の相検出に関して、具体的には、相変化に伴う水の吸光スペクトルの変化に着目した。Fig.1 に、水の固相(氷)と液相(水)における吸光スペクトルを示す。実用化に向けての光検出器の選択を考えると可視光から近赤外光領域が有利であること、かつ水の吸光の主要因として知られている OH 伸縮振動( $3\mu$  m付近)の倍音吸収として  $1300\sim1700$ nm 帯での吸光の存在が推測されることから、これら波長をカバーする  $1000\sim2000$ nm を吸光(透過)スペクトルの測定領域として設定した。

測定結果から、液相でのスペクトルの中心波長(最大吸収波長)は 1450nm 近辺であるが、固相での透過スペクトルの中心波長は 1500nm 近辺となっており、水から氷に状態が変化することにあたって、吸光スペクトルの中心波長は長波長側にシフトすることが確認された。水の吸光は、OH 収縮振動が主要因となり波長  $3\mu$  m 近辺で強い吸光スペクトルが出現する。文献 2)では、水が液相から固相に変化すると、 $3\mu$  m 帯の吸光スペクトルのピークは長波長側に移動することが

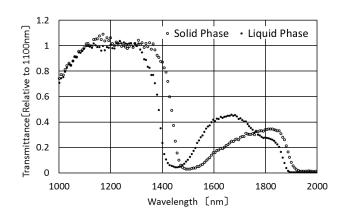


Fig.1 Absorption spectrum (solid phase and liquid phase)

示されている。本研究で対象としている  $1.3\sim1.5\,\mu$  帯は、OH 収縮振動の倍音にあたり、同様のスペクトル変化を示しているものと考えられる。

### 2.2 スペクトル変化検出の基本方式

このようなスペクトル形状の変化を具体的に検知するには、測定波長として2つの波長を設定し、各波長の受光強度の相対比の変化を検知する方式が挙げられる。ここでは、上記結果から液体時と凍結時において、変化度の差が大きい2波長として1300nmと1410nmを測定波長として設定した。

今回、水から氷へ変化していく過程での氷の生成状況のモニタリングを測定ターゲットとし検討を行うこととした。測定においては、凍結過程における氷結体の発生等による散乱が影響されることが考えられる。

これらの影響に対応する方法として、式(1)に示す指標値を用いて状態の評価を行うことを検討する。本指標値は、式(1)で示すように、透過光強度の測定値の2波長間の比と投射光強度の2波長間の比との相対比を真数とする常用対数を測定パラメータとし、測定時の測定パラメータの値と水が液体状態での測定パラメータの値との比を指標値とするものである。

$$\frac{\log \left[\frac{I'_{o\lambda_{1}}(T)}{I'_{o\lambda_{2}}(T)} \times \frac{I_{i\lambda_{2}}(T)}{I_{i\lambda_{1}}(T)}\right]}{\log \left[\frac{I'_{o\lambda_{1}}(A)}{I'_{o\lambda_{2}}(A)} \times \frac{I_{i\lambda_{2}}(A)}{I_{i\lambda_{1}}(A)}\right]} \cdots (1)$$

 $I_{i\lambda_1}(T)$ : 投射光強度の波長 $\lambda_1$ 成分,  $I_{i\lambda_2}(T)$ : 投射光強度の波長 $\lambda_2$ 成分  $I'_{o\lambda_1}(T)$ : 測定受光強度の波長 $\lambda_1$ 成分,  $I'_{o\lambda_2}(T)$ : 測定受光強度の波長 $\lambda_2$ 成分

式(1)を Lambert-Beer の法則を用いて展開すると

$$\frac{\alpha_{\lambda_2}(T) - \alpha_{\lambda_1}(T)}{\alpha_{\lambda_2}(\mathcal{K}) - \alpha_{\lambda_1}(\mathcal{K})} \cdots (2)$$

 $lpha_{\lambda_1}(T)$ :波長 $\lambda_1$ における吸光係数 $(cm^{-1})$   $lpha_{\lambda_2}(T)$ :波長 $\lambda_2$ における吸光係数 $(cm^{-1})$ 

となり、上記指標値を用いることにより、水の厚さ、 光路中の散乱の影響を除去することが原理的に可能と なることがわかる。

Fig.2 に水の状態変化に伴う指標値の測定結果を示す。実験では、水を固相(氷)状態で恒温槽内に設置し、恒温槽温度を-3.5℃から 25℃へと変化させながら、固相から液相へと状態を変化させた。水の状態については、測定開始時において固相、測定終了時には液相へ変化したことを目視にて確認している。縦軸は上述した指標値を示し、横軸は恒温槽内に設置後の経過時間を示す。測定では、設置後 15 分に恒温槽内温度を変化させている。

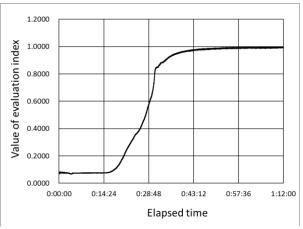


Fig.2 Measured value of evaluation index

Fig.2 より、水の相変化(固相→液相)に伴い、指標の値も相変化に対応した変化を示しており、かつ液相と固相において、指標の値に明らかな有意差のあることが確認された。

また、固相の状態では氷内の液胞による光の散乱が 発生していたが、液相に移るにつれ散乱は見られなく なった。このように実験中において、光の散乱状況に変化はあったものの、測定した指標の結果には対応した変化はみられず、影響を受けないことが確認された。

次に、水の厚み変化に対する指標の効果について検 討する。ここでは、指標と効果を比較するための参照 用の評価指標値として 2 波長 (1300nm, 1410nm) 間 の透過率の相対比(透過率比と呼ぶ)を取上げ、両者 の影響度の違いを評価した。測定では、2 枚のガラス 板の間隙に水を注入して水膜を生成させ、間隙を変化 させることにより水膜の厚みを変化させた。Fig.3 に測 定結果を示す。図では、各評価指数値の液相に対する 固相の比について水膜の厚みに対する変化を示す。 Fig.3(a)は今回提案した指標値についての結果を、 Fig.3(b)は透過率比の結果をそれぞれ示す。Fig.3(a)より、 今回提案した指標値の相対比は、水膜の厚さの値に関 わらず一定であり、かつ両相間で指標の値に明確な有 意差のあることが確認された。一方、Fig.3(b)より、透 過率比については、水膜の厚さによって大きく変化す ることが確認された。

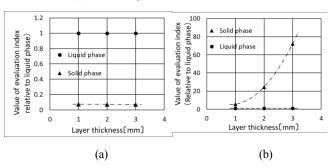


Fig.3 Comparison of changes in absorption spectrum as a function of the thickness; (a) index of Eq. (1) and (b) index of the ratio of transmittances at  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$ .

#### 3. まとめ

以上のことから、今回提案した指標は、水の液相状態から固相状態への凍結過程のモニタリングにおいて、 水膜の厚さによる吸光量変化、水膜内微粒子による散 乱の影響を受けない有効性をもつことが確認された。

今後は、水の凍結状態と指標の値との対応付けを詳細に検討するとともに、水の凍結状態モニタリングへの適用を図っていく予定である。なお、本研究の一部は JSPS 科研費 26420405 の助成を受けたものである。

#### 参考文献

- 1) 中島, 仲嶋, 鷲見, 的場:近赤外の吸光特性と偏 光特性を用いた路面状態検出システムの開発, 計測自 動制御学会論文誌, Vol.46, No.12, 746/753 (2010)
- 2) N.V.Nucci and J.M.Vanderkooi: Temperature dependence of Hydrogen Bonding and Freezing Behavior of Water Reverse Micells, J.Phys.Chem. B,109,18301/18309 (2005)