

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：53601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420405

研究課題名 (和文) 近赤外光を用いた水の相変化2次元可視化技術の開発と過冷却凍結過程のモニタリング

研究課題名 (英文) Detection method of Two-Dimensional Distribution of the Phase State of Water using Near-Infrared Light-Absorption

研究代表者

中島 利郎 (NAKASHIMA, Toshiro)

長野工業高等専門学校・電子制御工学科・教授

研究者番号：50416690

交付決定額 (研究期間全体) : (直接経費) 3,800,000 円

研究成果の概要 (和文) : 本研究は、凍結過程における水の相状態 (液相, 固相) の時間変化を2次元的にかつ定量的に捉えられるセンシングシステムの開発を目的としている。相状態の評価にあたって、近赤外光の2波長間の吸光度の差に着目した指標を新たに策定し、定量評価が可能であることを実験的に確認した。また、2波長の画像を同時に取込む独自に開発した光学系と近赤外カメラとを組み合わせ、評価指標の2次元分布を求めることにより相状態のイメージ化を可能とした。このセンシングシステムにより、過冷却凍結過程中的の水を対象に相状態の変化を測定した結果、約1/15秒毎の相状態の時間変化を2次元的に捉えていることが確認できた。

研究成果の概要 (英文) : We have developed a detection method of two-dimensional distribution of the phase state of water using near-infrared light-absorption. In this case, we focused on the light-absorption characteristics of water. It is known that the absorption peak shifts to longer wavelength when the liquid phase (water state) changes into the solid phase (ice state). We have proposed a new evaluation index based on absorbed light intensity ratio at two wavelengths. The experimental results showed that the proposed evaluation index can be used as a criterion to detect the liquid phase or the solid phase. To get the two-dimensional distribution of the index, we have proposed a detection method with new image capturing optics. It has been confirmed that this method is effective for two-dimensional monitoring the water freezing process with supercooling by the experiment.

研究分野：光応用計測

キーワード：optical sensing light-absorption near-infrared light water liquid phase solid phase

1. 研究開始当初の背景

近年より、次世代の冷凍技術として過冷却現象を用いた瞬間凍結（以降、過冷却凍結と呼ぶ）が注目されており、各分野で実用化が進められている。特に食品分野、医療分野においては、過冷却凍結技術の実適用に向け数々の検討がなされている。一方、過冷却現象特に過冷却水の液相・固相の相転移に関わるメカニズムについては、研究段階のものが多く状況であった。このような状況の中、凍結技術の実適用にあたっては、過冷却凍結過程における水の相状態（液相、固相）の変化状況及び凍結結果と過冷却条件との関連性を把握することが、凍結の安定化を図る上で重要な要素になると考えられる。このため、相状態の時間変化のモニタリング技術が、実適用を検討する上で必要となる技術として挙げられる。

2. 研究の目的

本研究は、過冷却凍結過程における水の相状態の時間変化を段階的に捉えることを目的としており、実適用を念頭におき、相状態を2次元分布としてイメージ化しモニタリングする新規センシングシステムの開発をめざしている。これまでに筆者らは、路面の状態検出を対象に、水による近赤外光の吸光現象を利用し、特定の2波長間の吸光度の比をベースとした指標値の変化により、凍結の有無を判定することを提案した¹⁾。本研究では、上述の指標をもとに、相状態の変化状況（凍結の途中経過）を定量的に捉えるための新たな指標を提案するとともに、本指標を測定量とし検出エリアの2次元化を実現する新規センシング方式を開発するものである。

3. 研究の方法

本研究は、上述したように、水の相状態変化を2次元的に可視化するセンシングシステムの開発を行うものである。ここでは、研究を遂行するにあたって、以下の3つの項目を研究課題として設定した。各項目の具体的な内容を以下に示す。

(1) 相状態の評価指標の策定

従来提案した指標をベースに、外乱や測定対象の条件変化等の影響を除去可能な新たな評価指標を策定し、実験的にその効果を確認するとともに、凍結状態との定量的な対応付けについて理論的、実験的な検証を行い、明確化を図った。

(2) センシングシステムの構築

策定した上記指標によって相状態の定量的評価を行うため、指標値の2次元分布を検出するセンシングシステムの方式検討を行うとともに実験機を試作し、基本機能の特性確認を行った。

(3) 過冷却凍結過程における相状態変化の測定

過冷却凍結過程を生成させるための凍結方式を検討するとともに、過冷却凍結過程における相状態変化を測定するための実験系を構築し

た。さらに構築したセンシングシステムを用い過冷却凍結過程での相状態変化の測定を実施し、システムの特性評価を行った。

4. 研究成果

本研究の実施内容及び得られた成果を以下に示す。

(1) 相状態の評価指標の策定

① 凍結時における水の吸光スペクトル変化

本研究では、水の相状態検出に関して、相変化に伴う水の吸光スペクトルの変化に着目した。水に関しては、その吸光の主要因であるOH伸縮振動（3 μ m付近）の倍音吸収として1300～1700nm帯での吸光の存在が知られている²⁾。また水の液相での吸光スペクトルのピーク波長（最大吸収波長）は1450nm近辺に、固相での吸光スペクトルのピーク波長は1500nm近辺にあることが知られている³⁾、図1に、水の固相（氷）と液相（水）における吸光スペクトルの近赤外領域における測定結果を示す。測定結果からも、液相と固相において、吸光スペクトルのピーク波長が長波長側にシフトすることが確認された。

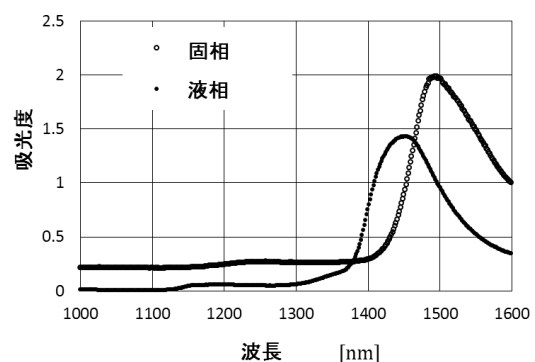


図1 水の吸光スペクトル（液相と固相）

また、過冷却状態の液相状態と凍結後の固相状態での吸光スペクトルのピーク波長の変化を測定した結果、液相時の温度変化によるピーク波長のシフト量に対し、液相から固相への相転移時における波長のシフト量は大幅に大きく、液相、固相での吸光スペクトルのピーク波長には、明確な有意差のあることが確認された。

以上の結果から、吸光スペクトルのピーク波長の変化を捉えることが相状態変化の検出に有効であることが確認できた。

② 評価指標の策定

このような吸光スペクトルのピーク波長の変化を検知する方法として、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、図1の測定結果から液相時と固相時において、受光強度の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。

本研究では、液相から固相へ変化していく過程での水の凍結状況のモニタリングを測定

ターゲットとしており、初期状態からの相対的な変化度合いの検出が目的となる。このような凍結過程では、測定に与える影響の大きい外乱要因として、過程中に発生する水中の泡等による光散乱がある。また、サンプルの違いによる水膜の厚みの変化も測定に影響を与える要因の一つである。

これらの要因の影響を受けずに安定して凍結過程をモニタリングする方法として、式(1)に示す指標 V を用いて状態を評価する方式を提案する⁴⁾。

$$V = \frac{\log \left[\frac{I_{o\lambda_1}(t)}{I_{o\lambda_2}(t)} \times \frac{I_{i\lambda_2}(t)}{I_{i\lambda_1}(t)} \right]}{\log \left[\frac{I_{o\lambda_1}(t_0)}{I_{o\lambda_2}(t_0)} \times \frac{I_{i\lambda_2}(t_0)}{I_{i\lambda_1}(t_0)} \right]} \quad \dots (1)$$

$I_{i\lambda_1}(t)$: 投射光強度の波長 λ_1 成分、

$I_{i\lambda_2}(t)$: 投射光強度の波長 λ_2 成分

$I_{o\lambda_1}(t)$: 測定受光強度の波長 λ_1 成分、

$I_{o\lambda_2}(t)$: 測定受光強度の波長 λ_2 成分

$$\text{測定パラメータ : } \log \left[\frac{I_{o\lambda_1}(t)}{I_{o\lambda_2}(t)} \times \frac{I_{i\lambda_2}(t)}{I_{i\lambda_1}(t)} \right] \quad (2)$$

指標 V 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(式(2)に示す)を測定パラメータとし、測定時(時刻: t)の測定パラメータの値と水が液相状態での基準時刻(時刻: t_0)での測定パラメータの値との比を評価指標としたものである。図2に、上述した投射光と透過光の関係を示す。

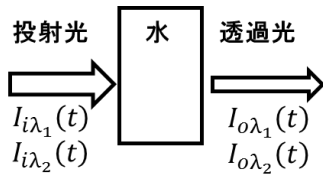


図2 投射光と透過光

次に、光の散乱と水の厚さが評価指標に及ぼす影響について検討する。散乱による光の減衰率を k_T 、水膜の厚さ(透過光路長)を L とすると、式(1)は式(3)と表される。また Lambert-Beer の法則から式(4)が成立する。

$$V = \frac{\log \left[\frac{k_T I_{o\lambda_1}(t)}{k_T I_{o\lambda_2}(t)} \times \frac{I_{i\lambda_2}(t)}{I_{i\lambda_1}(t)} \right]}{\log \left[\frac{k_{T_0} I_{o\lambda_1}(t_0)}{k_{T_0} I_{o\lambda_2}(t_0)} \times \frac{I_{i\lambda_2}(t_0)}{I_{i\lambda_1}(t_0)} \right]} \quad \dots (3)$$

$$\log \frac{I_{o\lambda_j t}}{I_{i\lambda_j t}} = \alpha_{\lambda_j}(t) \cdot L \quad \dots (4)$$

$\alpha_{\lambda_j}(t)$: 吸収係数(波長: λ_j , 温度: t)

L : 水膜の厚さ

式(4)を用いて式(3)を展開すると

$$V = \frac{\log \frac{I_{o\lambda_1}(t)}{I_{i\lambda_1}(t)} - \log \frac{I_{o\lambda_2}(t)}{I_{i\lambda_2}(t)}}{\log \frac{I_{o\lambda_1}(t_0)}{I_{i\lambda_1}(t_0)} - \log \frac{I_{o\lambda_2}(t_0)}{I_{i\lambda_2}(t_0)}} \\ V = \frac{\alpha_{\lambda_2}(T) - \alpha_{\lambda_1}(t)}{\alpha_{\lambda_2}(t_0) - \alpha_{\lambda_1}(t_0)} \quad \dots (5)$$

$\alpha_{\lambda_1}(t)$: 時刻 t ,波長 λ_1 での吸光係数(cm^{-1})

$\alpha_{\lambda_2}(t)$: 時刻 t ,波長 λ_2 での吸光係数(cm^{-1})

となり、評価指数は2波長間の吸光係数の差のみの関数で表されることとなる。

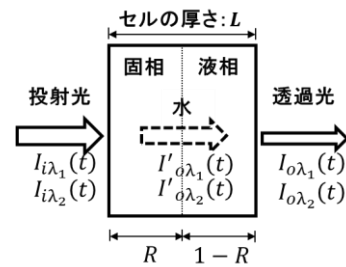
つまり、本評価指標を用いることにより、水の厚さ、光路中の散乱の影響を除去することが原理的に可能となることが示された。実験においても、上記の本評価指標の外乱に対する効果は確認されている⁴⁾。

③評価指標と凍結状態との対応付け

本節では、評価指標と凍結状態との対応付けについて、凍結過程中的凍結生成モデルを設定し検討を行う。

ここでは、セル内の凍結過程途中における水の状態を、図3のモデルで示すこととした。つまり、凍結過程中的の水の状態は、液相と固相の2つの状態の水分子が集まったもので、凍結が進むにつれ固相の分子の割合が増加していくものとする。図3では、セルの厚さ(セル内の全透過光路長)を L 、セル中の固相部分の割合を R (全体を1としたときの割合)とした。またモデルを簡単化させるため、固相部分と液相部分をそれぞれまとめ、全体を2つの領域で示すこととした。

次に上記モデルで示される凍結状態での評価指標を求め、凍結状態と評価指標の対応付けについて検討する。式(1)について、分母の項は基準として設定した時刻での値となることから定数とみなすことができる。このため、



$I'_{o\lambda_i}(t)$: 固相部分の透過光強度

(=液相部分の入射光強度)の波長 λ_i 成分

図3 凍結過程における投射光と透過光

ここでは分子の項についてのみ着目し、展開する。上記モデルのように、投射光がまず固相部分を透過した後、液相部分に入射し透過後セルから出射する場合、セルへの投射光とセルからの透過光との関係は、固相を透過した光強度（＝液相に入射する光強度） $I'_{o\lambda_1}(t)$ 、 $I'_{o\lambda_2}(t)$ を用いて以下のように示すことが出来る。

$$\begin{aligned} \text{分子の項} &= \log \left[\frac{I_{i\lambda_2}(t)}{I'_{o\lambda_2}(t)} \right] + \log \left[\frac{I'_{o\lambda_2}(t)}{I_{o\lambda_2}(t)} \right] \\ &\quad - \log \left[\frac{I_{i\lambda_1}(t)}{I'_{o\lambda_1}(t)} \right] - \log \left[\frac{I'_{o\lambda_1}(t)}{I_{o\lambda_1}(t)} \right] \\ &\quad \dots \quad (6) \end{aligned}$$

本モデルは、過冷却凍結開始から凍結完了までの時間内の凍結現象を対象としている。前述したように、液相中での温度変化による吸光スペクトルの変化は小さく、また固相での吸光スペクトルは温度に対してほとんど変化しないことから、ここでは、凍結過程時間中の液相、固相の吸光係数は固定値をとるものとして検討を進めることとした。各項について、Lambert・Beer の法則を適用し分子の項を展開した結果を以下に示す。

分子の項＝

$$\begin{aligned} & \left[\{-(\alpha_{w\lambda_2} - \alpha_{w\lambda_1}) + \alpha_{i\lambda_2} - \alpha_{i\lambda_1}\}R \right. \\ & \quad \left. + \alpha_{w\lambda_2} - \alpha_{w\lambda_1} \right] \cdot L \quad \dots \quad (7) \end{aligned}$$

$\alpha_{w\lambda_i}$: 液相の波長 λ_i での吸光係数(cm^{-1})

$\alpha_{i\lambda_i}$: 固相の波長 λ_i での吸光係数(cm^{-1})

得られた(7)式の結果を用い、評価指数 V を算出する。算出にあたっては、評価指標で規定している液相での基準時刻を過冷却開放直前の時刻とし、(7)式中の吸光係数も同時刻のものとする。つまり

$$\alpha_{\lambda_1}(t_o) = \alpha_{w\lambda_1}, \quad \alpha_{\lambda_2}(t_o) = \alpha_{w\lambda_2} \quad \dots \quad (8)$$

の関係が成り立つことから、評価指標 V は

$$\begin{aligned} V &= \frac{\left[\{-(\alpha_{w\lambda_2} - \alpha_{w\lambda_1}) + \alpha_{i\lambda_2} - \alpha_{i\lambda_1}\}R + \alpha_{w\lambda_2} - \alpha_{w\lambda_1} \right] L}{(\alpha_{w\lambda_2} - \alpha_{w\lambda_1})L} \\ &= - \left(1 - \frac{\alpha_{i\lambda_2} - \alpha_{i\lambda_1}}{\alpha_{w\lambda_2} - \alpha_{w\lambda_1}} \right) R + 1 \quad \dots \quad (9) \end{aligned}$$

と表わされることになり、固相の割合 R に対して一次関数の形をとることが示された。

また、模擬的に液相と固相の割合を変化させながら、実験的に評価指標を測定した結果を図4に示す。測定結果から、(9)式で示される評価指標と固相の割合とが一次関数の関係

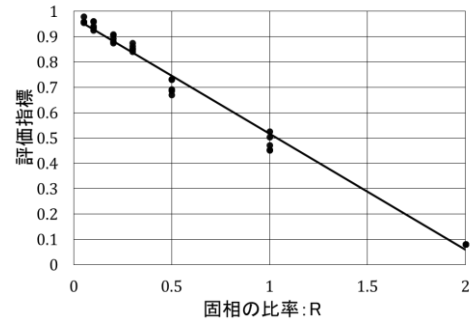


図4 評価指標と固相の比率との関係

にあることが確認できる。

上記展開においては、吸光係数の値は一定、つまり温度変化はないものと想定したが、実際には、過冷却瞬間凍結の過程で、水の温度が変化することが確認されている。ただし、この温度変化による吸光係数の変化は小さく、実測結果からその影響を試算すると、凍結過程全範囲における指標値の変化幅に対して、指標値の変動は 5%程度内に収まることが確認された。

以上のことから、提案した評価指標が、水の相状態変化の定量評価に有効性を有することが確認された。

(2)センシングシステムの構築

①検出方式の2次元化検討

前章で提案した評価指標により、水から氷への相転移を、定量的に捉えられることが確認された。ここでは前章で提案した評価指標を用い、モニタリング領域の2次元化に向けた新たなセンシングシステムを提案することとした。システム構築にあたっては、過冷却凍結過程における相状態の時間変化を検出対象としていることから、2次元情報として高速に捉える必要のあるため、検出素子として撮像素子を選択することとし、かつ検出原理として近赤外領域での吸光現象を利用することから、この波長領域に感度を有する近赤外線撮像素子を採用した。さらに、撮像素子面上の各画素に対応させた指標値を求めるには、同一のシーンに対応させた2波長の画像をそれぞれ独立にかつ同時に取得する必要がある。

これらの要件をふまえ、本研究では、検出素子として2次元撮像素子を採用するとともに、同一シーンの2波長画像を同時に取込める本研究で開発した独自の撮像素子（以降、取込み撮像素子と略する）を撮像素子の前面に設ける構成とし、各画素に対応した指標値を算出するセンシング方式を提案する。

②検出方式の基本特性

試作した取込み撮像素子を取り付けた近赤外カメラによる撮像例を図5に示す。

図5では、水を注入したガラスセルの透過像を撮像対象とした。図から、画面の左右において、同一シーンが分離独立して結像できていることが確認できる。左右のそれぞれの画

左画面 右画面
透過波長:1300nm 透過波長:1410nm

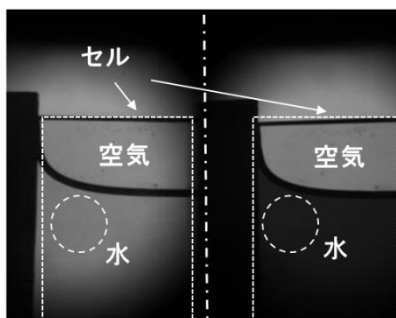


図5 取込み撮像系を取り付けた
近赤外カメラによる撮像例

面の水の部分（画面中の点線○印内）に注目すると、右画面と左画面とでは輝度が異なっており、右画面の方の輝度が低い。これは、図1に示したように、波長1410nmでの水の吸収係数が波長1300nmと比較して大きいことから、輝度の差が生じたもので、左右の画像において各々高い波長選択特性を有することが画像からも確認される。

③評価指標の算出

本研究では、水の相状態を定量的に捉えるため、前章で提案した評価指標を2次元的に算出する。

具体的には、左右の画面の各画素の輝度値を光強度の測定値とし、評価指標 V を画素ごとに求める。求めるにあたっては、まず左右の画素の対応点を明確に抽出する必要がある。ここでは、基準パターンを用いた実測結果をもとに対応点を抽出するための座標変換式を導出し、 ± 1 画素の範囲内の誤差に収まっていることが確認された。

次に、左右の画像の対応点同士において、左画面の輝度値は波長1300nmの、右画面の輝度値は波長1410nmの各光強度値として、式(3)に基づき指標の値を算出する。

得られた指標の値により、画素毎の相状態を定量的に示すこととなる。

(3)過冷却凍結過程中の相状態変化の測定

①測定実験系

ここでは、過冷却状態（液相）から過冷却解放後の瞬間凍結過程を経て凍結状態（固相）に至るまでの、水の相変化時における評価指標の2次元分布を測定した。

図6に本測定で用いた実験系を示す。光学部では水を注入したガラスセルに投光ファイバーによって近赤外光を投射し、ガラスセルの透過像を画像伝播光学系を用いて取込み撮像系・近赤外カメラに導き、得られた画像データから指標値を算出する。測定では、近赤外カメラによって一定時間毎の連続した画像データを取得するとともに温度センサによって水の温度を同時に測定する。また、水の温度表示と相状態変化を視覚的に捉えられるよう、状態確認用のカメラを組み込んだ。

実験では、上述の光学部（近赤外カメラを除

く）を恒温槽内に設置し取込み撮像系、近赤外カメラは恒温槽外部に設置した。測定では、槽内雰囲気冷却することで水を間接的に冷却し、水の冷却速度を低下させることにより過冷却状態の生成した。

図7に恒温槽内に設置の光学部の外観を示す。

②測定結果

ここでは、前節で述べた測定実験系を用い、液相の過冷却状態から過冷却解放後の凍結過程を経て固相に至るまでの相転移過程における評価指標の2次元分布を求めるとともに、水温、水の相状態のモニタ画像を同時に測定した。

図8に、水の液相から過冷却凍結過程を経て固相へ至るまでの水温の変化を示す。

図9に、相状態の転移過程の6つの測定ポイント（図8中の①～⑥）において算出した指標値の2次元分布を示す。各図において、指標値の値によって白黒の濃度差をつけており、固相では0に近く黒となり、液相では1に近く白となる。つまり、画面中白に近づくと液相（水）部分が多くなり、黒に近づくにつれ固相の割合が多くなっていることを示す。図8中、①は過冷却開放直前での液相のポイントを、②、③、④は、過冷却開放直後の1/15秒毎の連続した測定ポイントを、⑤は水温が一旦上昇した後 -2°C までに降下したポイントを、⑥は -4°C に降下したポイントを示す。図9に示す指標値の2次元分布の算出データのうち、過冷却開放直後の(b), (c)のデータから、画面右上隅部を起点として画面左下の

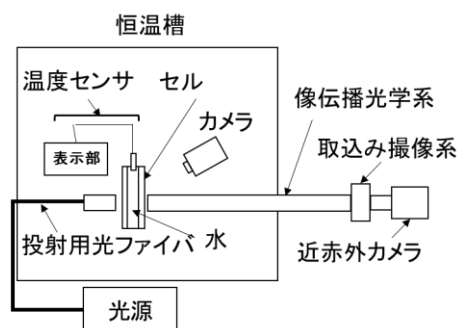


図6 測定実験系の構成



図7 測定実験系の光学部（恒温槽内に設置）

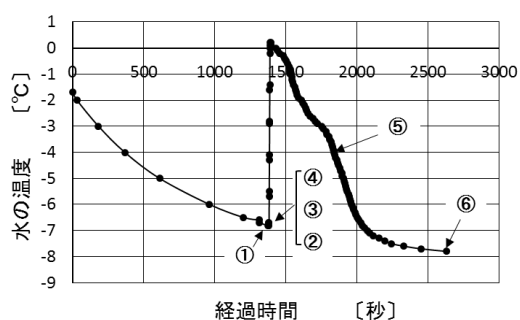


図 8 過冷却凍結過程における水温度の変化

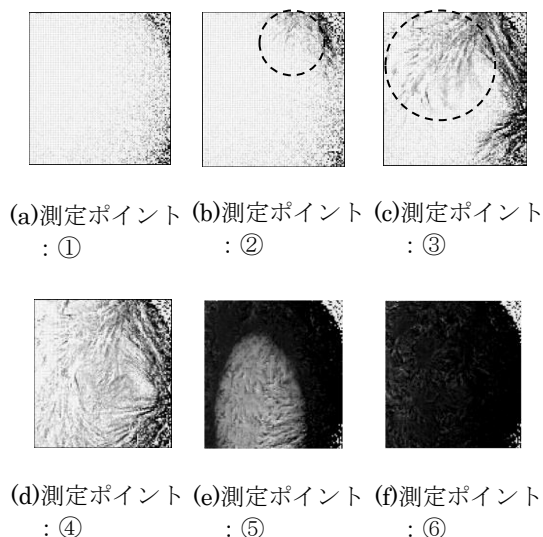


図 9 評価指標の 2 次元分布の時間変化

方向に低輝度（指標値の低い）部分（図中点線○印内）が時間の経過とともに伸びていることが認められる。これは、固相への転移が始まった領域が時間経過とともに成長している状況を 2 次元的に捉えたものと考えられる。(d)では画面のほぼ領域が低輝度部分に変化している。また、(b)から(d)までは 1/15 秒毎に連続して画像データを取込んでおり、画面内の固相への転移は 1/5 秒程度の短時間で推移したものと判断できる。ただし、この時点の測定領域の各点での相の状態は、完全に固相に転移したのではなく、セル厚さの一定の割合が固相になり、その状態が測定領域全体に広がったものと解釈できる。

また図 8 より、過冷却解放後、水温は一旦 0°C 近辺まで上昇し、その後下降に転じることが示されており、測定データ(e),(f)より、上記温度降下に伴って、測定領域の周辺部から凍結が進み、最終的には測定領域の全域にわたって完全に固相に移行することが確認される。

(4) まとめ

以上の結果から、
・本研究で提案した評価指標値は、凍結過程
中の固相部分の割合と一次関数の関係にある
ことが実証され、水の相状態変化の定量評価

に有効性を有することが確認された。

・本研究で提案した検出方式が、連続的な相状態の時間変化を 2 次元的に検出できる機能を基本的の実現できていることが確認できた。

引用文献

- 1) 中島，仲嶋，鷺見，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集，**46**-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)
- 3) Jerry Workman Jr. Lois Weyer, Practical Guide and Spectral Atlas for Interpretive Near-Infrared Spectroscopy, Second Edition, CRC Press, (2012).
- 4) 中島利郎，的場修：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，計測自動制御学会論文集，**52**-10，531/537(2016)
- 5) 中島利郎，的場修：近赤外光の吸光特性を利用した水の相状態（液相，固相）の 2 次元分布検出，第 33 回センシングフォーラム講演会論文集，1B2-3，111/114(2015)

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 1 件）

中島利郎，的場修：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，計測自動制御学会論文集，査読有，**52**-10，(2016) 531/537

〔学会発表〕（計 3 件）

- ① 中島利郎，的場修：近赤外光の吸光特性を利用した水の相状態（液相，固相）の 2 次元分布検出，第 33 回センシングフォーラム講演会論文集，1B2-3，(2016) 111/114
- ② 中島利郎，的場修：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（第 2 報），第 32 回センシングフォーラム講演会論文集，1A2-5，(2015) 69/72
- ③ 中島利郎，的場修：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，第 57 回自動制御連合講演会論文集，(2014) 1822/1823

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中島 利郎 (NAKASHIMA Toshiro)

国立高等専門学校機構・長野工業高等専門学校・電子制御工学科・教授

研究者番号：50416690