レーザーレター

リアルタイム染料色・濃度検出光センサー

上田正紘*・水野早奈江*・松村明生*

(1994年7月21日 受理)

Realtime Optical Sensor for Dye Color and Concentration Detection

Masahiro UEDA*, Sanae MIZUNO* and Akio MATUMURA*

(Received July 21, 1994)

A method for a realtime detection of a dye has been proposed which enables us to measure a concentration and its fluctuation of the three base colors. The method is based on a light attenuation theory and its principle requires three different lasers having the three base colors. A series of preliminary experiments have been conducted using a semi-conductor laser with a wavelength of 670 nm in order to confirm the feasibility of the method. The results show that the sensitivity of the system is found to be 0.1 % in weight and that the present method is capable of the measurements if three base color lasers are used as discussed in the paper.

Key Words: Optical sensor, Dye color, Dye concentration, Realtime

1. はじめに

染色においては、生地への染料の着色速度が一定とはならないので、したがって沢山の生地を同色で染色するためには、染色中の染料濃度をリアルタイムで計測し、不足分の色染料をその都度補充しなければならない^{1,2)}。現在用いられている染料濃度計測の代表的な方法はキセノンランプやタングステンランプのような強力な白色光を分光して染液中に照射し、その吸収スペクトルから各種色成分濃度を測定するものである³⁾。この場合解像度を上げれば上げるほど各波長成分の光強度が小さくなるため実際の染液を希釈して測定しなければならない。すな

わちリアルタイムの計測が不可能で、このため染料補充の時間遅れが生じて微妙な染色の変化をきたしてしまう。したがって、染液中の色濃度を高精度で、かつリアルタイムで計測することが不可欠となる。

ここでは、3原色の光源(半導体レーザーやLED)の透過光減衰を利用したリアルタイム濃度測定法の原理及び簡単な予備実験によるその妥当性を報告する。

2. 原理と方法

ある波長の光は染料の色によってその透過減衰量が異なるので、3原色の光の減衰量を同時に計測することによって染液中の染料の色成分

* 福井大学教育学部 (〒910 福井市文京3-9-1)

* Faculty of Education, Fukui University (3-9-1, Bunkyo, Fukui, 910)

Fig. 1 Experimental principle of the method. Incident lights of three primary colours attenuate passing through a dye mixed with dye toning of the three primary dye colours.

濃度を個々に算出することが出来る。

Fig. 1に測定原理図を示す。色の3原色(Red, Yellow, Blue)を混合した任意の色の染料液の満たされた測定容器内に光の3原色(Red, Green, Blue)の光を透過させ、その出力を受光器によって測定する。入力光強度を I_i (I_{iR} , I_{iG} , I_{iB}), 出力光強度を I_o (I_{oR} , I_{oG} , I_{oB}), 容器の厚さを d とすれば、試料が希薄溶液の場合には、Beerの法則⁴⁾から $\log(I_o/I_i)$ で定義される吸光度は濃度 n に比例し、次式で表される。

$$\log(I_o/I_i) = -Knd, \text{ ただし } n \equiv n_x + n_o \quad (1)$$

ここに n_x は染料濃度を、 n_o は容器等による染料以外の換算濃度を表す。 K は減衰係数で、用いた光波長 λ (λ_R , λ_G , λ_B)と染料の色 C (C_R , C_Y , C_B)によって決まる定数で、 $K \equiv K(\lambda, C)$ と表す。すなわち、以下に示すようにそれぞれの波長の光と染料色組み合わせに対して K が合計9個求まる。

$$\begin{aligned} &K(\lambda_R, C_R), K(\lambda_R, C_Y), K(\lambda_R, C_B) \\ &K(\lambda_G, C_R), K(\lambda_G, C_Y), K(\lambda_G, C_B) \\ &K(\lambda_B, C_R), K(\lambda_B, C_Y), K(\lambda_B, C_B) \end{aligned}$$

たとえば、 $K(\lambda_R, C_R)$ は赤い染料液中に赤色レーザー光を透過させたときの減衰係数である。

さて、実際の染料液は3原色の染料が適当な割合で混合されて任意の色が合成されている。3原色の混合は単に混ざり合っているだけで化

学変化を起こしているわけではないから、この染料液中での光減衰はそれぞれの染料が単独で存在したときの減衰の積として与えられる(重ね合わせの原理)。すなわち、

$$\begin{aligned} \log(I_o/I_i)_R &= -\{K(\lambda_R, C_R)n_R \\ &\quad + K(\lambda_R, C_Y)n_Y + K(\lambda_R, C_B)n_B\} d \cdot \log e \\ \log(I_o/I_i)_G &= -\{K(\lambda_G, C_R)n_R \\ &\quad + K(\lambda_G, C_Y)n_Y + K(\lambda_G, C_B)n_B\} d \cdot \log e \\ \log(I_o/I_i)_B &= -\{K(\lambda_B, C_R)n_R \\ &\quad + K(\lambda_B, C_Y)n_Y + K(\lambda_B, C_B)n_B\} d \cdot \log e \end{aligned} \quad (2)$$

となる。(2)式を n について解くと次式を得る。

$$\begin{aligned} n_R &= \frac{\begin{vmatrix} \log(I_o/I_i)_R, K(\lambda_R, C_Y), K(\lambda_R, C_B) \\ \log(I_o/I_i)_G, K(\lambda_G, C_Y), K(\lambda_G, C_B) \\ \log(I_o/I_i)_B, K(\lambda_B, C_Y), K(\lambda_B, C_B) \end{vmatrix}}{|\Delta| \cdot d \log e}, \\ n_Y &= \frac{\begin{vmatrix} K(\lambda_R, C_R), \log(I_o/I_i)_R, K(\lambda_R, C_B) \\ K(\lambda_G, C_R), \log(I_o/I_i)_G, K(\lambda_G, C_B) \\ K(\lambda_B, C_R), \log(I_o/I_i)_B, K(\lambda_B, C_B) \end{vmatrix}}{|\Delta| \cdot d \log e}, \\ n_B &= \frac{\begin{vmatrix} K(\lambda_R, C_R), K(\lambda_R, C_Y), \log(I_o/I_i)_R \\ K(\lambda_G, C_R), K(\lambda_G, C_Y), \log(I_o/I_i)_G \\ K(\lambda_B, C_R), K(\lambda_B, C_Y), \log(I_o/I_i)_B \end{vmatrix}}{|\Delta| \cdot d \log e}, \end{aligned} \quad (3)$$

ただし、

$$|\Delta| \equiv \begin{vmatrix} K(\lambda_R, C_R), K(\lambda_R, C_Y), K(\lambda_R, C_B) \\ K(\lambda_G, C_R), K(\lambda_G, C_Y), K(\lambda_G, C_B) \\ K(\lambda_B, C_R), K(\lambda_B, C_Y), K(\lambda_B, C_B) \end{vmatrix}$$

さて、規格化出力 $(I_o/I_i)_{R,G,B}$ の微小変化 $\Delta(I_o/I_i)_{R,G,B}$ またはその変化率 $(\Delta I_o/I_o)_{R,G,B}$ による微小濃度変化 $(\Delta n)_{R,G,B}$ は

$$\Delta \{ \log(I_o/I_i) \} = (\Delta I_o/I_o) / \log_e 10$$

の関係をを用いて、次式となる。

$$\Delta n_R =$$

$$\frac{\begin{vmatrix} (\Delta I_o/I_o)_R, K(\lambda_R, C_Y), K(\lambda_R, C_B) \\ (\Delta I_o/I_o)_G, K(\lambda_G, C_Y), K(\lambda_G, C_B) \\ (\Delta I_o/I_o)_B, K(\lambda_B, C_Y), K(\lambda_B, C_B) \end{vmatrix}}{|\Delta| \cdot d},$$

$$\Delta n_Y =$$

$$\frac{\begin{vmatrix} K(\lambda_R, C_R), (\Delta I_o/I_o)_R, K(\lambda_R, C_B) \\ K(\lambda_G, C_R), (\Delta I_o/I_o)_G, K(\lambda_G, C_B) \\ K(\lambda_B, C_R), (\Delta I_o/I_o)_B, K(\lambda_B, C_B) \end{vmatrix}}{|\Delta| \cdot d}, \quad (4)$$

$$\Delta n_B =$$

$$\frac{\begin{vmatrix} K(\lambda_R, C_R), K(\lambda_R, C_Y), (\Delta I_o/I_o)_R \\ K(\lambda_G, C_R), K(\lambda_G, C_Y), (\Delta I_o/I_o)_G \\ K(\lambda_B, C_R), K(\lambda_B, C_Y), (\Delta I_o/I_o)_B \end{vmatrix}}{|\Delta| \cdot d},$$

すなわち、(5)式から各染料色の濃度 $n_{R,Y,B}$ が、また(6)式から微小な出力変化率 $(\Delta I_o/I_o)_{R,G,B}$ に対する濃度変化 $(\Delta n)_{R,G,B}$ が求められる。

このように、微小な濃度変化 Δn はレーザー光の出力変化 $(\Delta I_o/I_o)_R, (\Delta I_o/I_o)_G, (\Delta I_o/I_o)_B$ のそれぞれに適当な係数のかかった和として表される。したがって、たとえば12ビットのA/Dコンバーターでその出力変化を1/4000の精度で測定できれば濃度もその程度の精度で測定できる。

3. 実験結果と検討

前述のように、合成色の濃度や濃度変化を求

めるためには光および色の3原色すべての組み合わせに対する合計9個の K を実験から求めなければならない。

ここでは、本方法の妥当性を検討するために唯1色ではあるが、入手が容易な赤色半導体レーザー ($\lambda = 670 \text{ nm}$, 出力 5 mW) による透過光減衰実験結果を Fig. 2, 3, 4 に示す。このレーザー光の受光素子には感度波長範囲 $190 \sim 1100 \text{ nm}$ (ピーク感度波長 960 nm)、受光面直径 $11.3 \text{ mm } \phi$ のフォトダイオードを用いた。

なお、用いた染料は何れも反応性(水溶性)のもので、それぞれの色表示No. は C. I Reactive Red 112, C. I Reactive Yellow 15 および C. I Reactive Black 5 である。水溶性染料は一般に会合状態で溶液中に存在するが、以下の実験結果から明らかなようにレーザー光の減衰に関しては上記の重ね合わせの原理が成立する。

Fig. 2 に赤色染料濃度を変化させたときの結果を示す。染料濃度は溶媒 $1 \text{ l} (= 1000 \text{ cm}^3)$ あた

Fig. 2 Output power of the laser light passing through a dye with various concentration of red colour dye added with and without blue colour dye. (a) Without blue colour dye and, absorption coefficient of $K_a(\lambda_R, C_R) = 0.093$, (b) with blue colour dye $n = 0.0625$ and $K_b(\lambda_R, C_R) = 0.090$, (c) with blue colour dye $n = 0.125$ and $K_c(\lambda_R, C_R) = 0.075$, (d) with blue colour dye $n = 0.345$ and $K_d(\lambda_R, C_R) = 0.071$.

Fig. 3 Output power of the laser light passing through a dye with various concentration of blue colour dye added with and without red colour dye. (a) Whole range of dye concentration. (b) Limited range of dye concentration. (a) $\bullet$; without red dye, and absorption coefficient $K_a(\lambda_R, C_B) = 6.24$, $\odot$; with red dye concentration of $n_{R1} = 5.0$ g/l, and $K_b(\lambda_R, C_B) = 7.89$, $\times$; with red dye concentration of $n_{R2} = 8.5$ g/l, and $K_c(\lambda_R, C_B) = 9.55$.

Fig. 4 Output power of the laser light passing through a dye with various concentration of yellow colour dye. (a) Dye concentration of $0 \leq n_Y \leq 54$ g/l, and absorption coefficient $K_1(\lambda_R, C_Y) = 0.0043$, (b) $54 \leq n_Y \leq 100$ g/l, and $K_2(\lambda_R, C_Y) = 0.0039$.

りの粉末染料の重さである。通常の染色では数 g/l 程度の濃度が用いられるが、ここでは減衰の直線性を調べるために最高 60 g 余りの高濃度

まで測定した。図中の直線(b), (c), (d)は予め青色染料を適量混入後に赤色染料濃度を変化させたときの結果である。また、図中の直線

(a)は一滴も混入しないときのもので、この場合の K の値は $K(\lambda_R, C_R)=0.093$ である。青色染料混入後には K の値が僅かに減少する傾向があるものの測定した濃度の全範囲($0 \leq n_R \leq 62.5$ g/l)でその直線性が、すなわち K が一定値となることが確認される。このことから前述の仮定“染料は溶液中で単に混ざり合っているだけで、したがって全体の光減衰量はそれぞれの染料による減衰の積として与えられる”ということが確認される。

Fig. 3は青色染料に対する結果である。青色染料による赤色波長のレーザー光の減衰が極めて大きいため、全体の様子をFig. 3(a)に、濃度の極めて薄い領域を拡大してFig. 3(b)に示した。このときはFig. 2とは逆に、予め赤色染料を混入後に青色染料濃度を変化させた。図示のように非常に特徴的な減衰、すなわち薄い濃度($0 \leq n_B \leq 2$ g/l)範囲内で、全体の99%以上という極めて大きな減衰を示している。図中の●印曲線は赤色染料を混入してない場合を示し、このときの K の値は $K(\lambda_R, C_B)=6.24$ で、赤色染料の約67倍である。赤色染料混入後の光減衰はFig. 2のときとは逆に K の値が僅かに大きくなっていく。しかし、この場合にも光減衰の直線性は保たれており、前述の仮定は成り立っている。

Fig. 4(a), (b)には黄色染料中での光減衰を示す。この場合の減衰は非常に小さく高濃度($0 \leq n_Y \leq 100$ g/l)までほぼ直線的に変化する。しかし、よくみると高濃度になるにしたがって僅かに K の値は小さくなっている。すなわち、濃度の薄い領域(Fig. 4(a)参照)では $K_1(\lambda_R, C_Y)=0.0043$ ($0 \leq n_Y \leq 54$ g/l)、それ以上の濃度では(Fig. 4(b)参照)、 $K_2(\lambda_R, C_Y)=0.0039$ ($54 \leq n_Y \leq 100$ g/l)となっている。

これらの実験での濃度変化は容器内の薄い濃度溶液中に注射器から濃い濃度溶液を滴下して徐々に濃度を上げていったが、その場合、滴下速度や注射器内の濃度などによって1滴の滴下量が僅かに異なるため容器内の濃度を均一に増すことが困難であった。そのためにFig. 2, 3で

のとくに濃度の薄い領域における、またFig. 4での全領域での測定値の直線からのずれが生じた。

ここで、 K は(1)式から明らかなようにこれらの図の直線の傾きであるが、測定容器の幅 d をcmで測れば、物理的には“1 g/lの染料液中を光が1 cm進行したときの光強度が元の e^{-k} 倍になる”ことを示す。この K の値はFig. 2, 3, 4からわかるように染料の色によって大変特徴的に大きく異なっており、この事実から(3), (4)式を解くことによって各色の濃度や、濃度変化が求めることが出来る。

さて、測定範囲内で K が一定値なら規格化レーザー出力やその変動率を測定することによって(3), (4)式から濃度や濃度変化が求められるが、Fig. 3のように K が濃度によって変化するときには直接求めることは出来ない。しかし、この場合でも濃度範囲を適当に分割してその範囲ではほぼ直線と仮定できれば(3), (4)式を適用できる。通常、染色の開始時には所定の濃度に設定されていることが多く、したがってそのときの各色に対する K の値は既知であるので染色の初期の目的である微小な濃度変化をリアルタイムで検出し不足染料を即座に注入して最初に設定した濃度を保つということに対しては有効に利用できる。

4. おわりに

3色の半導体レーザーまたはLEDの透過光減衰を利用したリアルタイム染料色・濃度変化検出用光センサーの原理を提案し、赤色半導体レーザーによる簡単な予備実験から原理の妥当性および実用の可能性を確認した。

3原色の染料が混合した染液中での光減衰はそれぞれの色染料が単独で存在するときの減衰の積で与えられ、原理の妥当性、すなわち光減衰の線形性が確認された。

本方法によれば所定の濃度からの変動をリアルタイムで検出することが可能で、透過光強度の離散化にたとえば12ビットのA/Dコンバーターを用いれば0.1%オーダーの濃度変化を検

知し得る。

謝辞

本研究遂行にあたり，実験に協力いただいた
本学教育学部技官の稲木俊夫氏および大学院生
の五十嵐裕子，佐藤直子および高橋正晃君に感
謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 堀田好幸：染色工業自動化技術講習会資料
(於，尾張繊維技術センター，1993) pp.1-10.
- 2) 津田久：加工技術 29 (1994) 472.
- 3) 島津自記分光光度計UV-240 (取扱説明書)，島
津製作所第一科学計測事業部 (1990).
- 4) 田幸敏治他著：光学的測定ハンドブック第6刷
り (朝倉書店，東京，1990) p.506.