

High Precision Refractometer for Liquid Using Minimum Deviation of Secondary Rainbow and Its Application to Water Analysis

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2013-10-31 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 山中, 太継, 服部, 浩之, 香川, 喜一郎, 横井, 貞弘, Yamanaka, Hirotugu, Hattori, Hiroyuki, Kagawa, Kiichiro, Yokoi, Sadahiro メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10098/7832

副虹の最小振れ角を用いた液体の高精度 屈折率測定と水質検査への応用

High Precision Refractometer for Liquid Using Minimum Deviation of Secondary Rainbow and
Its Application to Water Analysis

山中太継*、服部浩之**、香川喜一郎***
(福井大学教育学部物理学教室)

横井貞弘****
(追手門学院大手前中高等学校)

1. はじめに

現在、物性研究の面から、また河川や海水などの環境水の汚染度を測定する目的からも、簡便かつ高精度の液体の屈折率測定法の開発が求められている。一般に液体の屈折率測定にはAbbeの屈折計が用いられる。このAbbeの屈折計の測定精度は、屈折率1.3~1.7の測定範囲で、 10^{-4} 程度であり、この方法を用いて環境水の汚染度を測定することは不可能である。この論文では新しい水の屈折率測定法を報告するとともに、その応用について簡単に触れる。

我々の開発した新しい液体の屈折率測定法は、野外で見られる虹と密接な関係がある。即ち、この方法は、“光を題材とした新しい視点に立つ物理教育”の一貫として行った、“虹の仕組みを理解する学習プログラム”の開発の過程で見出されたものである。虹の原理を理解する上で最も重要な点は、入射光線と屈折光線との間の振れ角に関して、最小振れ角が存在するという点である。我々は、最小振れ角を理解させるために水滴に代わって円筒状のセルを用い、白色平行光線に代わってHe-Neレーザーを用いる演示実験を提案した。最小振れ角の条件からずれると、レーザー光線は円柱状セルを通過した後大きく広がってしまう。これに対して、最小振れ角の条件をみたすときは、レーザー光線は円柱状セルを通過した後も広がらず、平行光線の状態を維持し進んでいく。この最小振れ角が、液体の屈折率に敏感に影響していることに着目し、それを新しい液体の屈折率測定法として利用した。

2. 実験方法および原理

図1は水の屈折率測定に用いた装置図である。円筒状セルの外径は60mmである。このセルは底に排出口を持ち、セル内の水をセルに全く触れることなく交換できるようになっている。ヘリウム・ネオンレーザー(2mW)は、レーザー光線の進行方向がセルの軸(z軸)に垂直になるよう調整し、かつx軸方向に移動できるようにマイクロステージ上に設置してある。セル内に入射し、反射、屈折を経て、セル外に出てくるレーザー光線は、セルから約1mの位置に置いたCCD検出器で受け、モニターTVの画面上に表示する。図は副虹、即ち、光線がセル内で2回反射して出てくる場合を表にしてある。画

(キーワード：屈折率計、最小振れ角、副虹、水質検査)

* Hiroto Yamanaka
Faculty of Education, Fukui University (Present address: Matsubara Elementary School, Tsuruga)
** Hiroyuki Hattori
Faculty of Education, Fukui University
*** Kiichiro Kagawa
Faculty of Education, Fukui University
**** Sadahiro Yokoi Otemon Gakuin Junior & Senior High School, Chuoku, Osaka

面上でレーザー光線のビームパターンを観察しながらレーザーをx軸上で移動すると、ビームパターンは始め一方向に移動したのち、折り返して反対方向に動く。この折り返し点での振れ角が最小振れ角である。最小振れ角の条件を満たすときは、図2に示す様な干涉縞が現れる。この干涉縞の間隔は約1.5mmである。モニターTV画面上ではこれを約50倍に拡大して表示している。セル内の水の中に不純物を少し加えると、水の屈折率は僅かに増加し、レーザービームの振れ角も僅かに大きくなる。その結果、干涉縞全体は画面上で右の方向に移動する。この干涉縞の第一、および第二の暗線の変位を測定しその平均を求める。この干涉縞の存在は、屈折率変化にともなう光線の振れを精度良く測定するためのマーカーとして極めて重要である。もし、この様な干涉縞がなかったならば、この屈折率測定法の精度は著しく低いものとなったであろう。上記Abbeの屈折計では、通常の光源を用い、望遠鏡の視野の中に明暗の左右両半円を形成し、その境界線をマーカーとして屈折角の測定を行っている。

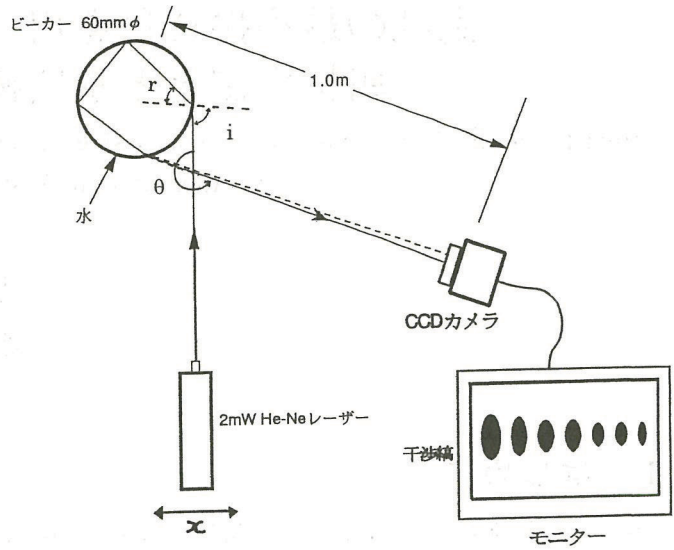


図1 水の屈折率測定に用いる装置

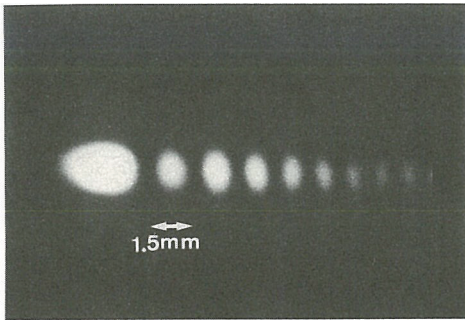


図2 最小振れ角の条件でみられる干涉縞

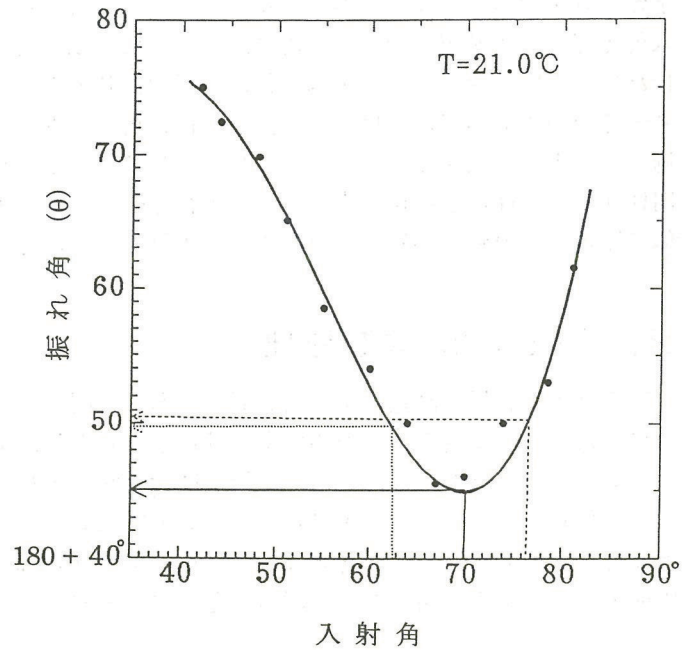


図3 入射角度と振れ角の関係

本装置の場合、なぜ干涉縞が生じるかを説明しておく。図3は、副虹の場合の、入射角（セル上の法線と入射光線のなす角度）と振れ角（入射するレーザー光線とセルから出てくる光線のなす角度、 θ ）の関係を示す。この図の曲線の谷底の極値のところが最小振れ角に相当する。セルにあたる実際のレーザー光線のビームは幅を持っており、その断面積は約2mm程度である。そのビームの中心が最小振れ角に調整されるが、レーザービームの中には、最小振れ角からずれた光線がほぼ対称的に存在する。この対称的に分布する光線は、最小振れ角を境に同じ方向に折り返してくるためにお互いに干涉

し、干渉縞ができる。この考え方が正しいことは、セルに入射するレーザービームの断面の片側を覆うと、この干渉縞が消失することからもわかる。

次に、最小振れ角の変化と屈折率の変化の関係を理論的に求め、屈折率の測定精度が使用するレーザー光の波長にどのように依存するか、また、主虹を用いた場合と副虹を用いた場合とで屈折率の測定精度がどの程度異なるかを検討しておく。

虹は球状の水に平行光線が入射する場合の現象である。一般に、光学的に均一であり、かつ球状の透明物体に光線が入射すると、屈折、反射を繰り返して光線は出ていく。このとき、これら光線はすべて同一平面内に存在している。このことを考えると、球状の水に代わって、円柱状の水を用い、その円柱の軸に垂直に光線が入射する場合を考察すれば虹の仕組みを理解するのに十分である。実際の実験では円筒状のガラスの容器の中に入った水を使うために幾分異なるが、本質的な点はこのモデルで説明できる。

円柱状の水があると仮定し、これに光線が入射角*i*で入射するとする。屈折角*r*は、いわゆるスネルの法則から、

$$r = \sin^{-1} \left(\frac{1}{n} \sin i \right) \quad (1)$$

ここで*n*は水の屈折率である。次に、光線の振れ角, θ ,は

$$\theta = 2(i - r) + p(\pi - 2r) \quad (2)$$

と表せる。ここで*p*は 光線が円柱状の水の壁で反射する回数である。即ち、主虹に相当するときは、*p*=1であり、副虹に相当する場合は*p*=2である。*p*=3は三次の虹に相当する。

最小振れ角の条件は*dθ/di*=0,であり、これより

$$\cos i_m = \sqrt{\frac{n^2 - 1}{(p+1)^2 - 1}} \quad (3)$$

ここで*i_m*は最小振れ角のときの入射角である。これらの式より、屈折率変化に対する最小振れ角の変化率が求まる。

$$\frac{d\theta_m}{dn} = \frac{-2n}{\sqrt{\{(p+1)^2 - n^2\}(n^2 - 1)}} + \frac{2(p+1)}{\sqrt{1 - \left(\frac{1}{n} \sin i_m\right)^2}} \left[\frac{\sin i_m}{n^2} + \frac{1}{\sqrt{(p+1)^2 - 1} \sqrt{(p+1)^2 - n^2}} \right] \quad (4)$$

この式を用いて、水の屈折率が 1×10^{-3} 変化したときの θ の変化量を計算し、それを δ として表1に示した。水の温度は20℃とした。光線の波長は $\lambda_R = 632.8\text{nm}$, $\lambda_G = 543.5\text{nm}$, $\lambda_V = 404.7\text{nm}$, の三つの場合をとり、それらの波長での屈折率は化学便覧に掲載されているデータから概挿して求めた。その値はそれぞれ1.3317, 1.3346, 1.3428である。表には主虹 (*p*=1)、副虹 (*p*=2)、および三次の虹 (*p*=3) の、三つの次数の場合が示してある。この表の δ の値が大きいほど屈折率測定の感度が高いことを示している。

表1 虹の次数と屈折率変化に対する振れ角の変化

p	1			2			3		
	R	G	V	R	G	V	R	G	V
θ (m°)	137.7	138.2	139.3	230.5	231.3	233.4	317.8	318.4	321.8
δ	0.146	0.144	0.141	0.263	0.261	0.255	0.369	0.366	0.358

この表からわかるように次数が同じ場合、使用するレーザー光線の波長を短くしても、 δ は大きくならず、逆に僅かに減少する。したがってこの屈折率測定の実験には、比較的高いコヒーレンスを有し、かつ比較的安価であるHe-Neレーザーが最適であると結論できる。

pの値、即ち次数が大きくなると δ の値も大きくなっている。p=2の場合はp=1の場合に比べて、屈折率測定の実験は約1.8倍となり、さらに、p=3の場合はp=2の場合に比べて1.4倍となる。実際に波長632.8nmのレーザー光線を用いて、主虹に相当する場合と、副虹に相当する場合の感度を比較すると、約2倍近い違いがあった。三次の場合も最小振れ角での干涉縞を観測することができるが、干涉縞が幾分みだれてくる。これは円筒セルの均一性が不十分なためと考えられる。次数が高いほどセルに対する入射角度は大きくなり、それだけセルの影響を受けやすい。この点を考慮すると、現時点では、副虹に相当する最小振れ角を利用するのが適当と考えられる。

3. 実験結果

3.1. アルコール濃度と干涉縞の変位

図4はアルコールの濃度と、干涉縞の変位（ズレ）との関係をプロットしたものである。レーザー光線は精製水を用いたときの副虹の最小振れ角の位置に入射させた。実験は、精製水にアルコールを滴定して加えながら、干涉縞がずれる距離を測定した。アルコールの濃度は0.1%付近の比較的低濃度の範囲でおこなっている。この図からわかるように、アルコールの濃度とモニターTV画面上の干涉縞の変位の大きさとの間には良い直線関係がある。また、この結果より、水の中に溶けた100ppmのアルコールによる屈折率変化を十分に検出することができる。なお、液体の温度変化によって屈折率が影響を受けないように、測定は温度一定のもとで行った。

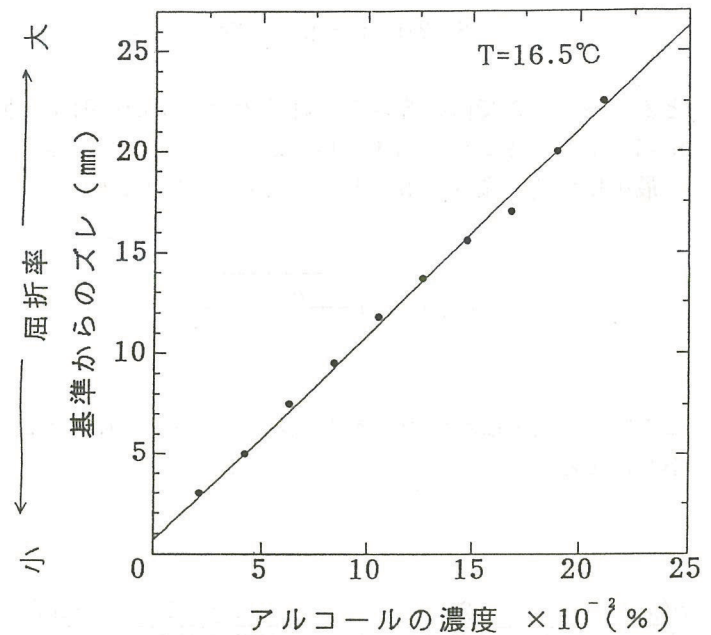


図4 アルコール濃度と干涉縞の変位との関係

3.2. 水の温度変化と屈折率変化

図5は精製水、福井市内を流れる足羽川の水、および市内の用水路の水の三種類の水につき、温度と干涉縞の変位の関係を示したものである。それぞれのグラフはほぼ直線関係にある。純粋な水の屈折率の温度変化は、すでに化学便覧に載せられており、それを用いて、今回の測定感度の限界を推定することができる。化学便覧によると、この温度領域における屈折率変化は1℃あたり 6×10^{-5} である。図6の精製水のグラフでは、0.1℃の温度変化による屈折率変化を確実に捉えており、したがって、今回の測定精度は少なくとも 6×10^{-6} といえる。これはAbbeの屈折計の精度に比べ、約一桁向上

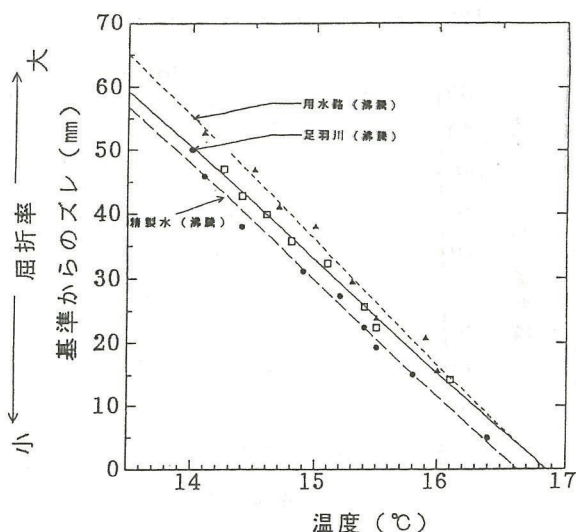


図5 水温の変化と干渉縞の変位との関係

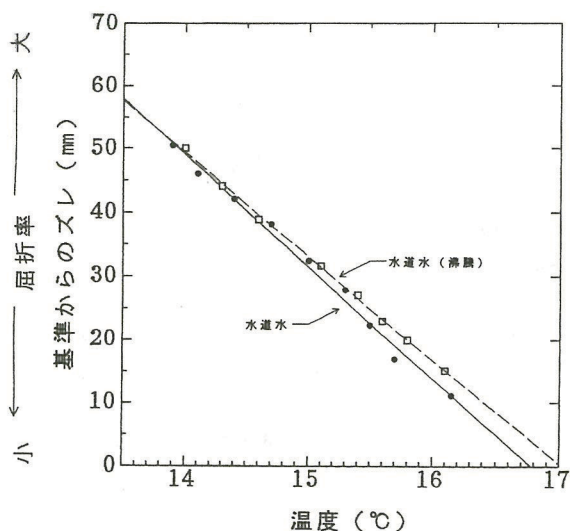


図6 沸騰水と非沸騰水の比較

している。中央の直線は、福井市内を流れる足羽川の水を用いて測定したもので、精製水に比べると屈折率がわずかに大きくなっている。温度15°Cでの精製水と足羽川の水の屈折率の差を見積もると、約 1.2×10^{-5} である。この差は通常の屈折率測定法ではとうてい求められない大きさである。一番上の直線は市内にある用水路の水の場合である。この場合の屈折率はさらに大きくなっており、水の中に不純物として溶け込んでいる物質の量が多いことを意味している。なお、これら試料の水の中に溶け込んだ気体の影響を取り除くため、一度水を沸騰させて測定を行った。

水の中に溶けた気体が屈折率にどの程度影響を与えるかを調べるため、一度沸騰させた水道水と、沸騰させない水道水の二種類の水につき、温度変化と干渉縞の変位との関係を調べた。図6はその結果を示している。これより、一度沸騰させた水道水の方が屈折率が大きくなっていることがわかる。沸騰させることで中に溶けている気体が抜け、水の密度が増大したためである。一方、セルに入れた精製水の中に意図的に空気を送り込んだところ、干渉縞は逆に、屈折率が小さい値を示す方向に移動した。

3.3. 種々の水の電気伝導度と屈折率

図7は、いろいろな場所の水について、干渉縞の変位とその水の電気伝導度との関係を示す。温度は15°Cに設定した。精製水は屈折率、電気伝導度ともに一番小さくなった。雨水もかなり値が低い。川の水、用水路の水と汚れが大きくなるにつれ、屈折率、電気伝導度ともに値が大きくなっている。水に溶け込む物質の内、電解質のものは電気伝導度で測定できるが、非電解質のものは測定できない。本論文の屈折率測定法によれば、非電解質の物質でも測定できるのが特徴である。

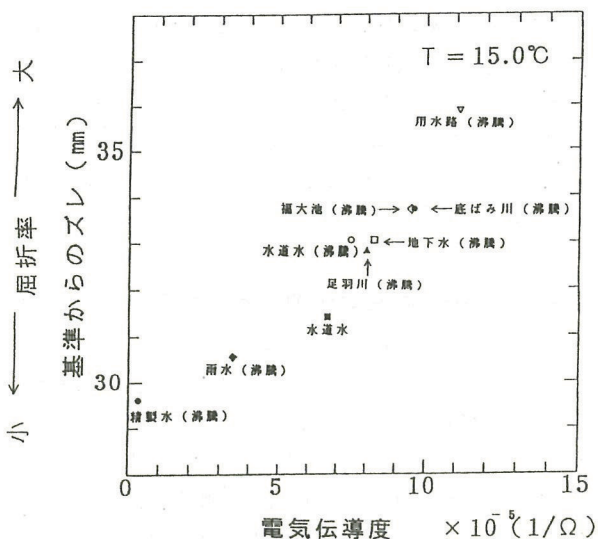


図7 水の電気伝導度と干渉縞の変位との関係

3.4. 海水の電気伝導度と屈折率

次に、海水の屈折率の測定を行った。図8は福井県三国町にあるサンセットビーチという長さ約300mほどの海水浴場の概略図である。海水

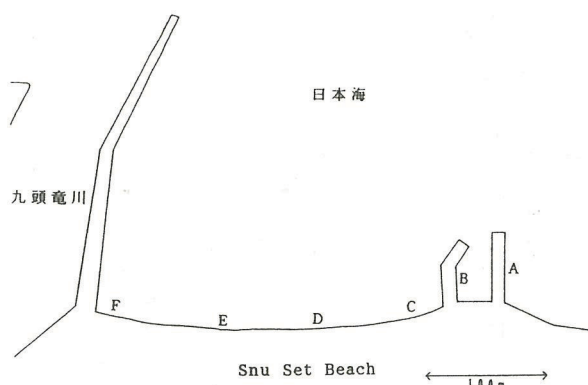


図8 福井県三国町の海岸

浴場の両側は防波堤がある。海に向かって左側の長い防波堤の向こう側は九頭竜川の河口になっている。この海岸に沿って約80mおきに海水を採り、その採取した点をアルファベットA~Fで示した。採取したのは昨年12月である。

図9はサンセットビーチA点で採った海水の温度変化と、干渉縞の変位との関係を示したものである。変位の基準点は任意にとっている。測定した温度17~19℃の範囲において、きれいな直線にのっているのが認められる。サンセットビーチのA~Fの試料のすべてについて温度変化を調べたが、Aとほぼ同様な勾配を持ち、温度と干渉縞の変位にはよい直線関係にあることがわかった。

図10はサンセットビーチのA~Fの各試料につき、電気伝導度の大きさと、温度18℃における干渉縞の変位の関係をプロットしたものである。この図より、A、C、Fの各点を比較すると、電気伝導度が同じであっても屈折率にはっきりと差がでていることがわかる。点CとFとの屈折率の差を見積もると、約 8.8×10^{-5} となる。今回海水を採取したサンセットビーチは、長さにして約300mとそれほど大きくないが、同じ海岸の中でも海水の屈折率は一樣ではなく場所によって差があるということがわかった。

3.5. 河口の水の電気伝導度と屈折率

上で述べたように、三国町サンセットビーチの近くは九頭竜川の河口となっている。この河口に沿って、図11に示すように、河口1から、河口6まで六個所で水を採取した。河口1から河口3は防波堤に沿って採取しているが、この防波堤が図9の左側の防波堤に相当する。

図12は河口2での水、河口6での水、防波堤の反対側のサンセットビーチの海水、さらに精製水に塩を加え、一般の海水と同じ塩分濃度3.5%にした食塩水の4種の試料について、その温度と干渉縞の変位を測定したものである。水の場合と海水とでは屈折率が大きく異なり、両者の場合の干渉縞をモニターTVの同じ画面上に表示することはできない。したがって、水の場合と海水の場合とでCCDカメラの位置を移動させて測定した。実験結果は20℃の精製水の場合の干渉縞の位置を0として、同じ軸上

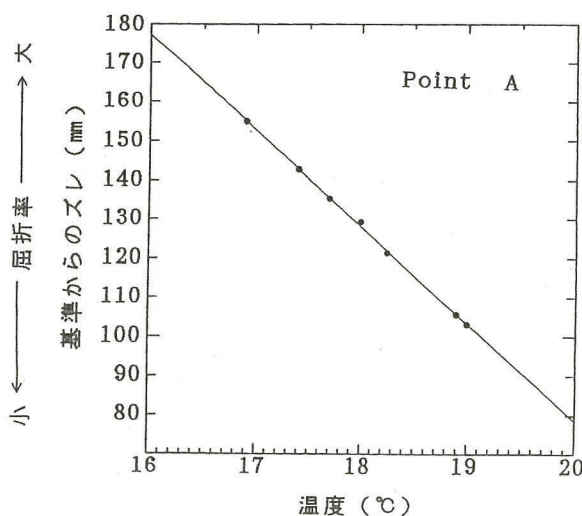


図9 海水における温度と干渉縞の変位との関係

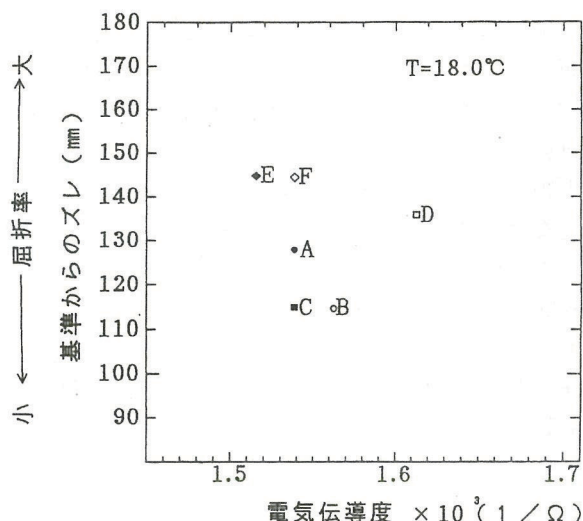


図10 海水の電気伝導度と干渉縞の変位との関係

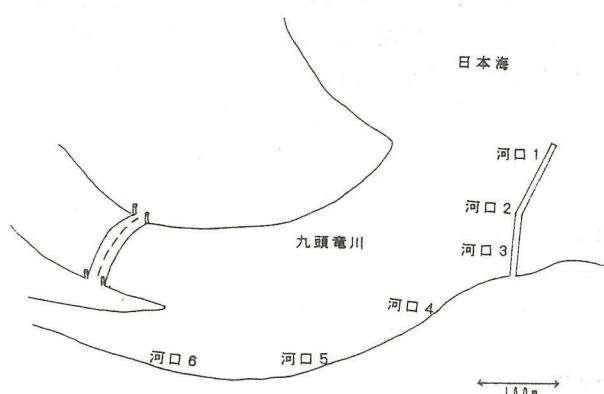


図11 福井県九頭竜川の河口付近

に表示した。この結果が示すように、河口の水と海水とでは屈折率に大きな違いがある。また、3.5%の食塩水より海水の方が屈折率が大きいことがわかる。

図13は河口で採取した試料につき、電気伝導度と干涉縞の変位との関係を示す。河口6の場所は、九頭竜川以外の他の川が合流しているところであり、そのために真水に近くなり、電気伝導度、屈折率とも他のサンプルに比べて小さい値を示している。河口1から河口5までのサンプルについては、電気伝導度では差ががみられないものの、屈折率の差は明らかに認められる。したがって、ここでも今回の屈折率測定法の有効性が実証できた。

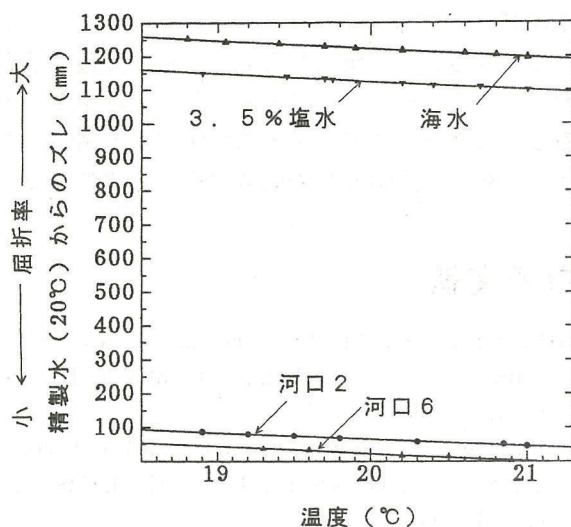


図12 海水、河口水での温度と干涉縞の変位との関係

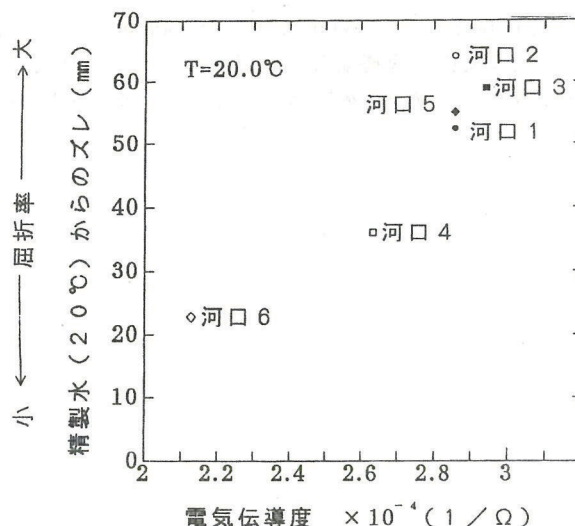


図13 河口水における電気伝導度と干涉縞の変位との関係

4. おわりに

本論文で述べた、副虹の最小振れ角を用いる液体の屈折率測定法は、屈折率の変化を干涉縞の変位として測定するため、干涉縞の鮮明さが測定精度に影響を与える。干涉縞が乱れると精度は低下する。干涉縞の乱れに関係するものは、セル内の水の温度の不均一と、水の中に溶けた不純物の濃度の不均一である。今回0.1°Cまで直読できるデジタル温度計を用いたが、今後、より精度の高い温度計を使用して液体の温度コントロールを厳密に行い、温度の不均一を解消する予定である。また、光学的に高品質の石英セルを用いれば、より高次の最小振れ角が使えるようになり、測定精度を向上させることが期待される。さらに干涉縞の強度分布をOMAなどを用いて検出し、その出力を直接パソコンに取り込む方法を採用すれば、屈折率の測定精度は現在のそれに比べて、一桁近く改善されると思われる。

環境水の水質検査に水の屈折率測定を利用する方法はこれまで行われていない。それは、これまで簡便かつ迅速性のある屈折率測定法がなかったためと思われる。現在の環境水の水質検査法では、水中に溶け込んだ有機物の酸素消費量によって測定するいわゆるCODやBODが主に使われている。これらの測定には時間がかかり、一度に多量のサンプルを処理するのは不可能である。水の屈折率を測定する方法では、炭素や窒素、リンなどの量を個別に判別することはできないが、全体として環境水がどの程度汚染されているかを、数値として示すことができるという特徴がある。また、この方法をCOD

やBODを行う前の最初のスクリーニングとして使うことも考えられる。実際の水質検査への応用については今後詳しい研究が必要である。最後に強調すべき事は、この方法によれば、いわゆるフローアナリシスができることである。即ち、透明なパイプの中を水を流しながら常時干渉縞の位置を監視することによってリアルタイムで屈折率が測定できる。したがって、環境水の分析のみならず、食品や清涼飲料水、化学薬品の製造過程の品質管理などにも利用できる可能性がある。

参考文献

- 1) Karrer, E., and Orr, R.S., : Optical Soc. Am. , Vol. 36, p.42 (1946) .
- 2) Jones, H. E., Ashman, L. E., and Stahly, E. E.,: Anal. Chem., Vol.21, p. 1470 (1949)
- 3) Barstow, O. E.,: Instruments Vol.23, p.396 (1950)
- 4) Thomas, G.R., O'Konski, C.T., and Hurd, C.D.,: Anal. Chem., Vol 22, p. 1221 (1950).
- 5) E.C.Miller, F.W.Crawford and B.J.Simmmons,: Anal. Chem. Vol.24, p.1087 (1952) .
- 6) Jenkins F.A. and White H.E.: " Fundamentals of Optics", McGraw-Hill, 1976
- 7) “化学便覧”、基礎編II, 日本化学会編、丸善株式会社 1966
- 8) 田中俊一、“光学技術” (桑原五郎、編) 共立出版 1984