

重クロム酸カリ水溶液の光音響信号 スペクトルの濃度依存性の測定

高 島 信 也・小 林 武

Measurements of Concentration Dependences of Photoacoustic
Signals in $K_2Cr_2O_7$ Aqueous Solutions

Nobuya TAKABATAKE and Takeshi KOBAYASHI

Abstract

Dependences of photo absorption characteristics in $K_2Cr_2O_7$ aqueous solutions were measured by means of photoacoustic technique. It was found that

1. The absorption coefficient of sample increases proportionally with increasing the concentration up to 0.1%. It, however, rapidly saturates over 0.1%
2. Absorption spectra in the wavelength rang from 350 to 500 nm broaden with increasing the concentration in the range over 0.1%.

1. は し が き

物質の光吸収特性を測定する手段として光音響分光法がある。これは試料に強度変調した光を照射するとき、吸収された試料内部で熱エネルギーへ変換され、その結果試料の光を吸収した試料の部分が、光の変調周波数に応じて膨張、収縮をくり返し音響波が発生する効果、即ち光音響(PA)効果を利用するものである。この光音響効果を用いると試料の光吸収特性を発生する音響波を検出することにより測定することができる。この光音響法は、他の光吸収測定法に比較して試料の形態にあまり制限をうけない特長を有する^{1)~4)}。

等者らは、先に光源をキセノンランプ(または水銀ランプ)とした光音響分光計を製作し重クロム酸カリ水溶液の光吸収特性について濃度0.2%~1%で光音響強度とスペクトルについて報告した⁵⁾。本報告では、試料として重クロム酸カリ水溶液とし、濃度を低濃度から飽和水濃度まで変化したときのPAスペルとPA信号の測定を述べる。

2. 実 験

2.1 PA 信号強度の濃度依存性について

Fig. 1 に示すように水溶液に光吸収を起こす強度変調された波長の光を照射すると、光が照射されている間は、水溶液は光を吸収して、吸収した部分は、温度が上昇して熱膨張を起こし圧力が増大していく。光が照射されていない間は、吸収した熱が水溶液中へ拡散して光を吸収した部分の温度が下降し圧力が減少する。このことが、光変調周波数に応じてくり返えされる。今、Fig. 1 のように、光ビールの半径を R とし、PAセルの長さを l とすると、光の照射により、光路部分の試料は、光を吸収して温度が上昇する。それに伴っ

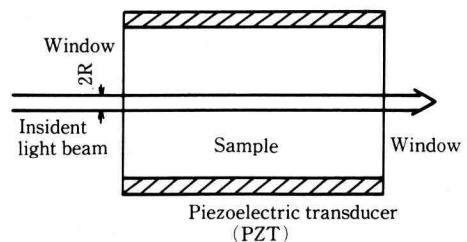


Fig. 1.

て起こる熱膨張による半径の変化を R とすると、体積変化分 ΔV は次のようになる⁶⁾。

$$\Delta V = \pi(R + \Delta R)^2 - \pi R^2 = \beta V \Delta T \quad (1)$$

ここで β : 膨張係数, V : 光吸収体積 ΔT : 温度上昇である。

また、温度上昇分 ΔT は、光強度 I_0 , 光吸収係数 α , 水溶液密度 ρ , 比熱を C_p とすると

$$\Delta T = \frac{I_0(1 - e^{-\alpha l})}{\rho V C_p} \quad (2)$$

となる。水溶液濃度が低濃度で $\alpha l \ll 1$ の範囲では

$$\Delta T = \frac{I_0 \alpha l}{\rho V C_p} \quad (3)$$

となり、 ΔT は吸収係数 α に比例する。したがって体積変化 ΔV は

$$\Delta V = \frac{\beta I_0 \alpha l}{\rho C_p} \quad (4)$$

となる。この体積変化から発生する音響波の圧力 P は、 K を体積弾性率として

$$P = K \frac{\beta I_0 \alpha l}{\rho C_p} \quad (5)$$

となり、また吸収係数 α が、溶液濃度に比例する範囲では発生する音響波の圧力は濃度に比例する。

水溶液濃度が高濃度で $\alpha \gg 1$ の範囲では、光を吸収する長さが、PA セルの長さより短くなっており、PA

発生音源の長さは、ほぼ吸収係数の逆数になると近似できるので、体積変化 ΔV は

$$\Delta V \approx \frac{\beta I_0 (1 - \frac{1}{e})}{\rho C_p} \quad (6)$$

となり、体積変化は吸収係数によらなくなり一定となる。したがって音響波の圧力 P は

$$P = K \frac{\beta I_0 (1 - \frac{1}{e})}{\rho C_p} \quad (7)$$

となる。

また体積弾性率 K は、 $K = \rho C^2$ である。ここで C は音響波の伝搬速度である。水溶液濃度が低濃度 ($\alpha l \ll 1$) の場合と高濃度 ($\alpha l \gg 1$) の場合の音響波の圧力 P は、

$$P = C^2 B \frac{I_0 \alpha l}{C_p} \quad (\alpha l \ll 1) \quad (8)$$

$$P = C^2 \beta \frac{I_0 (1 - \frac{1}{e})}{C_p} \quad (\alpha l \gg 1) \quad (9)$$

となる。

2.2 実験装置

実験に用いた PA 分光計のブロック図を Fig. 2 に示す。光学系として光源は、ショートアークのキセノンランプを用いた。光源から放射された光は、集光レ

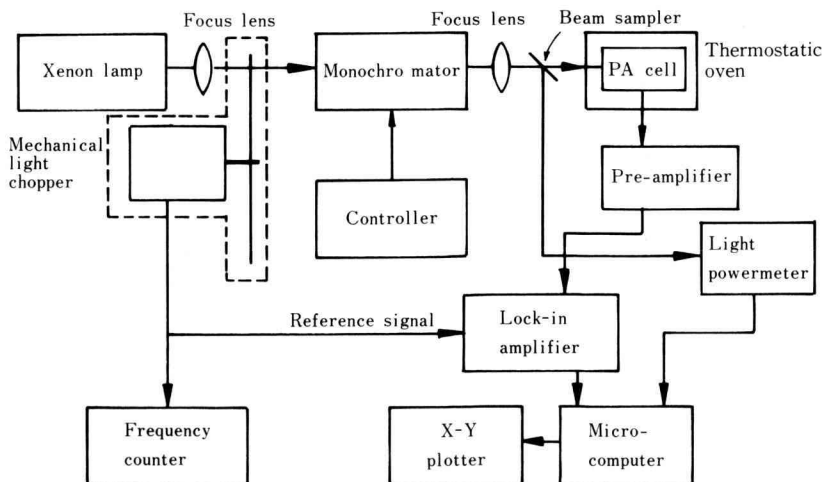


Fig. 2. Block diagram of the PA spectrometer

ズ(焦点距離 50 cm)を用いて集光し、機械式チョッパで所用の周波数で強度変調された光ビームにする。この光ビームを分光器で単色光にする。この単色光をビーム集光レンズ(焦点距離 10 cm)で PA セル内に焦点を結ばせる。分光器は、波長 200~800 nm の範囲で任意に変えられ、波長掃引速度は 0.5~200 nm/min を任意に選択できる。また光の波長に対する相対変化を測定するのにビームスプリッターを用いて光の一部を取り出した。

PA セルは、音響波検出のための PZT の円筒の中に、それよりか細い石英の円筒の入れた⁵⁾。水溶液は石英の円筒の中に封入し、石英の円筒と PZT の円筒の間には音響波を伝搬させるのに蒸留水を封入した⁵⁾。

PA 信号は、PZT で検出され、前置増巾器(入力低抗, 2 M Ω 帯域巾 20 Hz~150 KHz, NF3dB)で増巾され、ロックイン増巾器で増巾しマイクロコンピュータで記録される。またキセノンランプから放射される光は、波長によって異なるので、ビームスプリッターで取り出した光の一部を光パワーメータで波長に対する相対強度を測定し、PA 信号と同様にマイクロコンピュータで記録する。このように測定された PA 信号と光の相対強度から、マイクロコンピュータで一定の光強度に対する PA 信号に変換して X-Y プロッターで記録する。

水溶液の温度は、PA セル全体を温度変化が可能な恒温槽(-30°C~70°C)の中に入れて一定にした。

重クロム酸水溶液の濃度を変化させたときの吸収係数は、比色計法を用い一定の波長で比色計セルに蒸留水を入れたとき、水溶液を入れたときのそれぞれ透過してくる光の量の比から求めた。

2.3 結果

Fig. 3 に重クロム酸カリ水溶液を試料として温度が 10°C において、水溶液濃度を 0.01% から飽和水溶液濃度(12.7%)まで変化させたときの吸収係数、その吸収係数から見積った PA 信号および測定した PA 信号の濃度に対する変化を示している。水溶液濃度を上昇させていくと光の透過長は短くなって行きそれともなって PA 信号を発生する音源の長さは短くなるので水溶液濃度が低濃度の場合と高濃度の場合とでは、音響波の検出器への到達のしかたが変化するので補正が必要となる。この補正は次のような条件で行なった。

- 1) 強度変調された先は平行ビームである。
- 2) Fig. 1 に示す境界で音響波の反射はない無限空間である。
- 3) PA セルの長さは音響波の波長と比較して非常に短い。

PA 検出器に用いた PZT は、PZT 面に当たった、音響波の垂直成分の電圧を発生する。したがって全体から出力される電圧は、各部で発生する電圧の平均値である。Fig. 1 の光路上で、入射面から a だけはなれた場所から音圧 ΔP は

$$\Delta P = A a I_0 e^{-\alpha a} \quad (10)$$

A : 比例定数, α : 吸収係数, I_0 : 光強度となる。この音響波が球面拡散して音響検出器の PZT に到達する。PZT に対して垂直に当たる成分 ΔP_y は

$$\Delta P_y = \Delta P \frac{1}{((x-a)^2 + R^2)} \cdot \frac{R}{\sqrt{(x-a)^2 + R^2}} \quad (11)$$

である。したがって、PZT から出力される電圧 ΔV

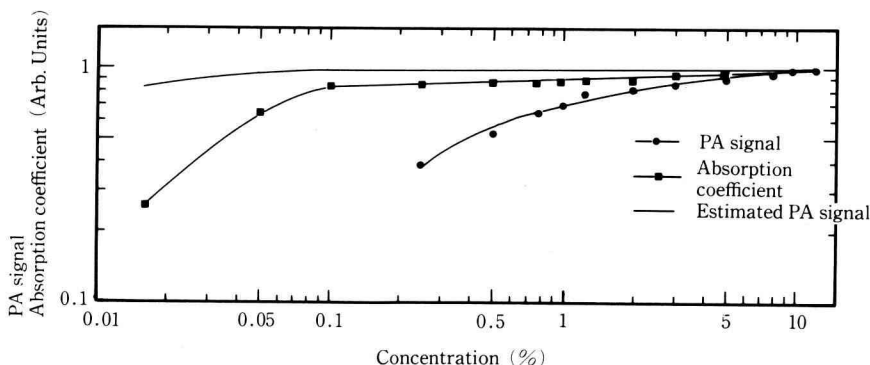


Fig. 3. Relative intensity of PA signal and absorption coefficient V.S. concentration of sample.

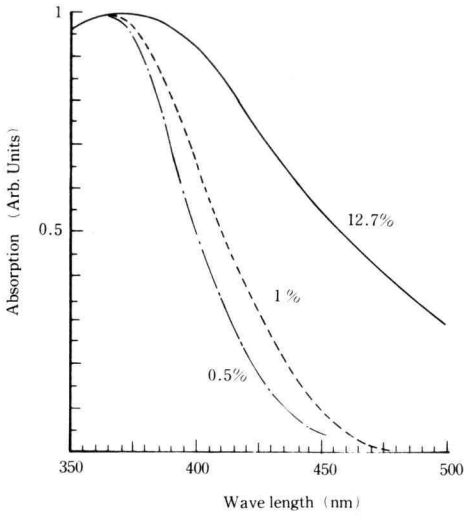


Fig. 4. Absorption spectra of $K_2Cr_2O_7$ aqueous solution.

は、 ΔP_y に比例するのでその比例定数を 1 とすると PZT 全体で誘起する電圧 V は、

$$V = \frac{1}{L} \int_0^L da \frac{1}{L} \int_0^L A a e^{-aa} \frac{R}{((x-a)^2 + R^2)^{\frac{3}{2}}} dx \quad (12)$$

となる。この式に測定した吸収係数を代入して数値解析により電圧を求めた。この Fig. 3 で各々の値は、それぞれの飽和水溶液のときの値との比で示してある。吸収係数及び PA セルの構造効果を考慮した PA 信号は、水溶液濃度が 0.1% ぐらいで飽和して一定の値になっているが、測定した PA 信号は 1% ぐらいで飽和して一定値となっている。

Fig. 4 に 0.5%, 1%, 12.7% (飽和水溶液濃度) のときの PA スペクトルを示す。Fig. 4 からスペクトルが最大のときの半分になる帯域巾は、45, 60, 90 nm とそれぞれなる。

2.4 議 論

濃度を変化させたとき、吸収係数から数値解析して見積った PA 信号と測定して得た PA 信号は一致していない。これは、水溶液濃度が低濃度の場合、光は Fig. 1 に示す光路全体に渡って吸収される、音響波は光路に垂直の方向に伝播し、光の伝播方向には伝播しないことによるものと考えられる。また水溶液濃度が

高濃度の場合、吸収係数が大きくなり音響波の音源の長さが光吸収係数の逆数と近似できる濃度になると音響波は、球面拡散に近くなると考えられる。また吸収係数から PA 信号を見積る時に、媒質を無限空間と考えたが、実際の場合、PA セルの両側には光の入出用の窓があり、窓の外側は一般に空気であるので光路方向へ伝播する音響波は 100% 近く窓で反射し、反対側の窓との間で、多重反射をくり返す。このことが不一致をまねいたものと考えられる。また他に音響波に影響するのに、比熱、音響波の速度、膨長係数があるが、それぞれの値の変化は、水溶液濃度が、1% 増加すると水のときの値に対しておよそ 1% ぐらい変化するものと見積られる。したがって、水溶液濃度が変化することによるこれらの PA 信号への影響は数% と考えられるのでここでは無視してよい。

3 む す び

PA 信号は、水溶液濃度が増加するとある濃度までは、濃度に比例するが、ある濃度以上になると飽和を起し一定になることが考えられる。このことは実験結果から、重クロム酸カリ水溶液の場合約 1% までだいたい濃度に比例しそれ以上になると飽和を起し一定値となることが確かめられた。

また PA スペクトルも飽和吸収を起すと広がるものと考えられる。このことも濃度を変えて PA スペクトルを測定した結果確認できた。

4. 文 献

- 1) Y.H. Pao: Optoacoustic Spectroscopy and Detection, Academic Press (1977)
- 2) A. Rosencwaig: Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy, Jhon Wiley & Sons (1980)
- 3) D.S. Klinger: Ultrasensitive Laser Spectroscopy, Academic Press (1983)
- 4) 沢田嗣郎編: 光音響分光法とその応用—PAS, 学会出版センター (1982)
- 5) 高島, 小林: 幾徳工業大学紀要 12, 129 (1988)
- 6) D.A. Hutchins, A.C. Tam: IEEE Vol. UFFC-33 429 (1986)