

光吸収の強い液体の光吸収係数測定用光音響セル

高 島 信 也・小 林 武

A photoacoustic cell for measurement of optical absorption
coefficient of highly absorbing liquids

Nobuya TAKABATAKE and Takeshi KOBAYASHI

Abstract

A new type PA cell for PAS experiments in highly absorbing liquids is described. The intensity of PA signal detected with the cell is proportional to the optical absorption coefficient of the sample up to $700 \text{ [m}^{-1}\text{]}$ or more.

1. は し が き

物質の光吸収特性を測定する方法は種々あるが、そのうち試料の形態による制約が少ない一つの方法として光音響分光法がある¹⁻⁴⁾。これは、試料の光吸収部分の温度が上昇するように利用したものである。試料に振幅変調を行った光を照射すると、光吸収部分の温度が上昇しそれにとまって体積が変化する。この体積変化が変調信号に同期した光音響 (PA) 信号をつくり出す。この PA 信号強度を測定することで物質の光吸収特性を測定できる。

試料が光を吸収する物質の水溶液の場合、光吸収の度合すなわち光吸収係数は試料の濃度の関数であり、PA 信号強度を測定することで濃度を知ることできる。先に筆者らは、試料の光吸収長 (光吸収係数の逆数) と PA 信号の検出器の大きさを考慮に入れないと、測定される PA 信号強度と光吸収係数の間の比例性が著しく低下することを報告した⁵⁾。

そこで今回は、高い光吸収係数の試料でも、上記の比例特性をもつ簡単な構造の PA セルを考案し、それを用いて濃度 0.01%~12.7% の重クロム酸カリ水溶液で PA 信号強度の測定を行ったので、それらの結果を報告する。

2. PA 信 号

Fig. 1 に円筒型の PA セルを示す。試料が低濃度の場合、試料の光吸収係数も低いので光のごく一部分が、試料に吸収されるだけで大部分の光は、Fig. 1 の破線で示すように出力側の窓から出ていく。この場合、光は Fig. 1 の破線で示した光伝播路で吸収され、この部分の温度が上昇する。この結果作り出される PA 音波は、光伝播路を中心にして同心円状に Fig. 1 の破線の矢印の方向へ伝播する。このような場合、試料の濃度によって光吸収係数が変化するので PA セル内で吸収される光の量が変化し PA 信号の大きさも変化する。しかし、試料の濃度が高く光吸収係数の大きい場合は、Fig. 1 の実線の範囲のみで光は吸収されてしまいそれ以上光は伝播しない。その結果実線部分のみが温度上

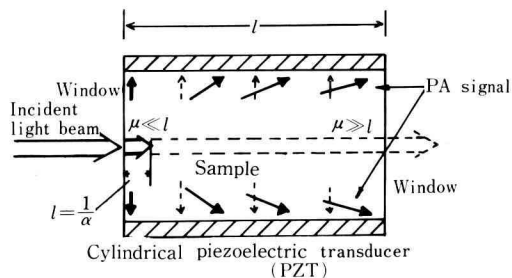


Fig. 1. Cross section of the PA cell.
 α : the absorption coefficient
 l : the length of the PA cell
 μ : $\mu = 1/\alpha$

昇する。そして熱膨張による体積変化は、光吸収係数に関係せず一定となる。こうして作られた PA 信号は、実線の部分を中心にして球面波状に PA セル内を伝播し検出器 (PZT) へ到達する。試料濃度が低濃度の場合は、PA 信号によって PZT に誘起される PA 信号電圧は、どの場所も同じであるが、高濃度の場合は、PA 信号の PZT への入射角が Fig. 1 の実線の矢印で示すように場所によって異なるため誘起される PA 信号電圧は場所によって異なる。

いま試料の PA 信号を与える音圧 P は、それぞれ次のように表わされる⁵⁾。

- 1) 低濃度の場合 ($\mu \gg l$)

$$P = v^2 \beta \frac{I_0 \alpha l}{C_p} \quad (1)$$

- 2) 高濃度の場合 ($\mu \ll l$)

$$P = v^2 \beta \frac{I_0 \left(1 - \frac{1}{e}\right)}{C_p} \quad (2)$$

ここで μ : 光吸収長 ($1/\alpha$) v : 音速 β : 膨張係数 C_p : 比熱 I_0 : 光強度 α : 光吸収係数 l : PA セルの長さである。

低濃度の試料において、 v , β , C_p の値を純水の場合と比較すると、濃度による変化は小さいので、それらの値は純水の値と同じと考えられるので、PA 信号は試料の光吸収係数 α に比例する。一方、高濃度の場合 v , β , C_p の値を純水の場合と比較して数 % のちがいであり、PA 信号に対する影響も数 % と見積れるので、PA 信号は主に光強度 I_0 によって決定される。

光吸収係数 (α) が大きい高濃度の場合の試料で PA 信号強度が α に比例するためには、高濃度でも光路軸に垂直に伝播する PA 信号だけを検出する PA セルの構造が必要である。このことを Fig. 1 に示すセルで実現させるには、高濃度の試料でも $l < \mu$ という関係を満足すれば良いと考えられる。

3. PA セルおよび測定

試料としては、比色分析用セルの校正に用いられる重クロム酸カリの水溶液を使用する。まず PA セルの設計に先立って重クロム酸カリの飽和水溶液濃度 (約 12.7%) で光の波長 365 [nm] において光吸収係数を測定した結果 $700 \text{ [m}^{-1}\text{]}$ となった。光吸収係数は、比色分析法を用いて測定した。光の波長 365 [nm] は、試料が、

最大光吸収係数を示す光の波長である。この光吸収係数を光吸収長に換算すると約 1.4 [mm] となる。前述のように、Fig. 1 の PA セルの長さ (PZT の長さ) を光吸収長 1.4 [mm] 以下にすれば、光吸収長 μ より PA セルの長さ l が長いことに起因する問題を軽減できる。このことを Fig. 1 に示すような円筒形の PA セルで実現させることは製作上無理があるので、Fig. 2 に示すような光吸収長の範囲の PA 信号を検出する新たな形状の PA セルを考案した。この PA セルの容器は寸法 $10 \times 10 \times 45 \text{ [mm]}$ の石英ガラス製で、比色計セルとして一般に市販されているものである。ピックアップ板は、厚さ 0.8 [mm] 幅 9 [mm] 長さ 105 [mm] の透明なバイレックスガラス板である。ピックアップ板は PA セルの内面から 0.5 [mm] の距離のところに壁面に平行に固定してあり、その上部に円板型の PZT がパネで密着させてある。ただし、密着の構造は Fig. 2 では省略してある。ピックアップ板は、試料中に発生した PA 音波をピックアップして PZT に伝播させる役割を持っている。この PZT からの出力電圧が PA 信号強度を与える。PA セル内に入射した光は試料中で散乱される。この散乱光がピックアップ板の中を伝播して、PZT に到達し PZT 内に PA 信号を発生させ

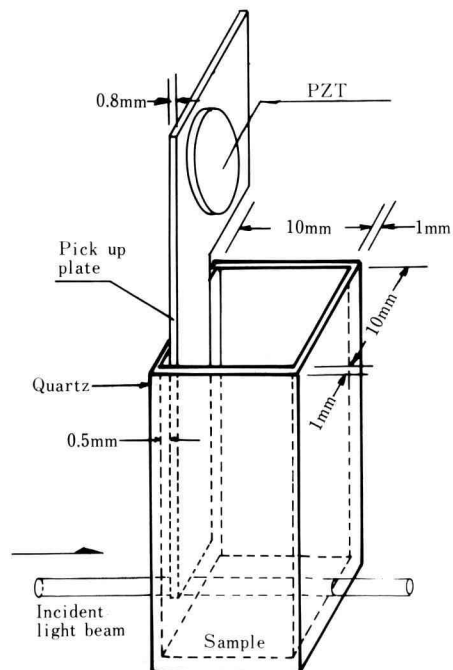


Fig. 2. PA cell.

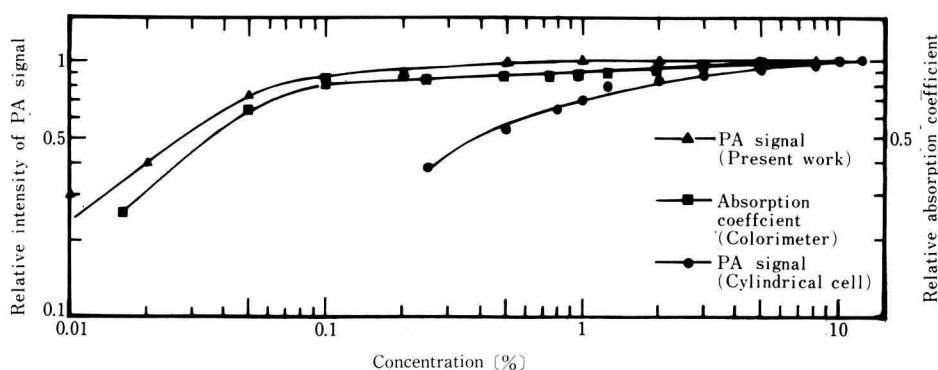


Fig. 3. Relative intensity of PA signal and relative absorption coefficient v.s. concentration of $K_2Cr_2O_7$ aqueous solution.

る。この PA 信号によって PZT から出力される電圧は、試料による PA 効果とは全く無関係のいわゆる擬似信号である。ピックアップ板に PZT を密着させた状態で光を当てて出力電圧を測定したところ数 μV の擬似信号が観測された。その擬似信号を除去する目的で、ピックアップ板と PZT の間にアルミニウム箔をはさみ散乱光が反射されて PZT に到達しないようにした。その結果、擬似信号は試料の PA 信号測定に支障のないレベルにまで減少させることができた。ピックアップ板、アルミニウム箔、PZT のそれぞれの間には、音響的結合をよくする目的でシリコングリスを薄く塗布しバネで互いに密着させてある。

試作した PA セルの有効性を検証する目的で試料に重クロム酸カリを用い、その濃度を 0.01~12.7% の範囲で変化させて PA 信号強度を測定し、その濃度依存性を求めた。PA 信号の測定は前報の PA 分光計⁶⁾を用いたが光源をより出力の強い 1000 W のショートアークのキセノンランプに変更した。

4. 測定結果および結果

Fig. 3 に今回試作した PA セルによる PA 信号強度の濃度依存性を示す。ただし各々の濃度における PA 信号強度は、重クロム酸カリ水溶液の飽和濃度 (12.7%) のときの PA 信号強度に対する比 (相対強度) で表わしてある。また比較のために、従来の円筒型セルによる PA 信号強度および比色分析法で測定した相対光吸収係数の濃度依存性をも示してある。

試料が高濃度の場合、PA 信号に影響する因子に音

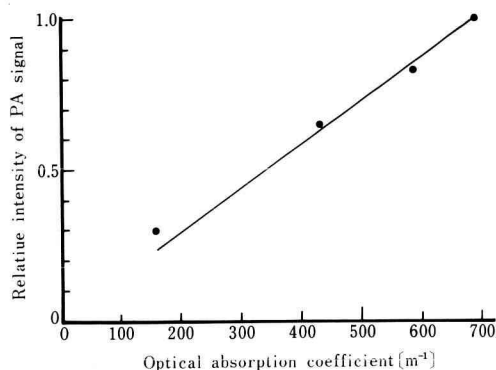


Fig. 4. Relative intensity of PA signal v.s. optical absorption coefficient.

速、膨張係数、比熱がある。これらの値は、純水の場合と比較して数 %^{7,8)} の差であり、PA 信号に対する影響も最大 10% 前後と見積れる。したがって今回試作した PA セルで測定した PA 信号強度と比色分析法で求めた光吸収係数の濃度に対する変化は上記の影響を考慮すると一致している。一方、従来の円筒型 PA セルで測定された PA 信号強度の濃度依存性は上記の影響を考慮しても一致しない。このことは、前述したように Fig. 1 の形状の PA セルでは、光吸収長と PA セル長の関係に起因する。Fig. 4 に今回の PA セルで測定した PA 信号強度と比色分析法で測定された光吸収係数の関係を示す。この図は試料の PA 信号と光吸収係数はほぼ比例することを示している。これは PA 信号の項で述べたように PA 信号を検出するピックアップ板が、0.8 [mm] と試料の飽和水溶液での光吸収長 (1.4

[mm])より薄いので、ピックアップ板が Fig. 1 の実線で示される PA 音波の吸収長の範囲内で垂直方向のみに伝播する PA 音波を検出しているためと考えられる。

5. む す び

試料の PA 信号強度を測定する場合、光吸収長の範囲内の PA 信号を検出できる構造の PA セルを製作した。その PA セルの性能を実験的に評価した。その結果、光吸収係数が $700 \text{ [m}^{-1}]$ まで光吸収係数と PA 信号が比例することが確認できた。

文 献

- 1) Y.H. Pao : Optoacoustic Spectroscopy and Detection, Academic Press (1977)
- 2) A. Rosencwaig : Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy, John Wiley & Sons (1980)
- 3) D.S. Kliger : 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 : 神奈川工科大学紀要, **13**, 129 (1989)
- 6) 高島, 小林 : 幾徳工業大学紀要, **12**, 129 (1988)
- 7) 佐藤一雄 : 物理定数推算法, 丸善 (昭和 52)
- 8) 日本機械学会 : 流体の熱物性値集, 日本機械学会 (昭和 58 年)

- 1) Y.H. Pao : Optoacoustic Spectroscopy and