

光音響分光法を用いた水溶液中の KMnO₄ の微量分析

高 阜 信 也*・小 林 武*

Trace Analysis for KMnO₄ in Aqueous Solution by
Means of Photoacoustic Technique

Nobuya TAKABATAKA and Takeshi KOBAYASHI

Abstract

Concentration dependence on photo absorption characteristic of KMnO₄ aqueous solution was measured by means of photoacoustic technique. The photoacoustic signal was linear in the concentration of KMnO₄ of the aqueous solution from 5×10^{-5} to 1×10^{-3} [g/l]. The detection limit of the concentration of KMnO₄ was 5×10^{-5} [g/l].

1. は し が き

光音響効果を利用して水溶液試料（以下試料）の光吸収特性の測定から溶質の微量分析を行った。強度変調された細い光ビームが試料の中を透過すれば、試料は光ビームの一部を吸収して、光音響信号（PA 信号）が発生する。この PA 信号の振幅測定から試料に含まれる溶質の微量分析が可能である¹⁻³⁾。

筆者らの測定では、Xe ランプと光学系（分光器＋集光レンズ）により得た単色光を入射光ビームとした場合、光パワー不足のため希薄な試料に対して PA 信号が小さくなり検出が困難となる^{4,5)}。そこで筆者らは、光ビーム源として Ar レーザ（以下レーザ）を、また溶質には過マンガン酸カリを用いて PA 信号の試料濃度依存性を測定した。その結果、PA 信号が試料濃度に比例する範囲の濃度は、 $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ [g/l] であった。この測定装置は用いて試料中の溶質の検出可能な濃度（検出限界）は 5×10^{-5} [g/l]（50[ppb]）となった。

2. 実 験

2.1 測定系

Fig. 1 に実験に用いた測定系のブロックダイアグラムを示す。レーザからの光ビームの波長は 514.5 [nm] に設定した。機械式チョッパーを用いて光ビームの強度変調を行った。レーザから放射される光ビームの直径は、1.6 [mm] であるので、試料内部における光エネルギー密度を上昇させるために焦点距離 200 [mm] の集光レンズを用いて試料内の中心に集光した。この集光レンズを用いることで試料内における光ビームの直径を約 40 [μ m] 以下にできる。この光ビームのエネルギーの一部を試料が吸収することで、強度変調周波数に同期した PA 信号が発生する。この PA 信号を PA セル内に設置した圧電セラミックス（PZT）で検出し、これを前置増幅器とロックインアンプを用いて増巾した。ロックインアンプの出力をパソコンに入力し平均加算を行いプリンタに出力した。

筆者らは、前述の Xe ランプを用いた測定で溶質を重クロム酸カリとして、試料の光吸収特性の測定を行った。その場合、擬似 PA 信号が測定された。これは次のような理由からである。入射された光ビームが窓および試料によって散乱される。これらの散乱光が PA 信号を検出する PZT に到達し吸収される。その結

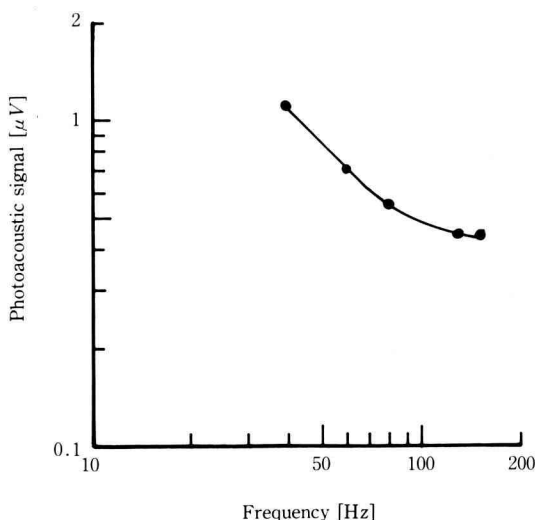


Fig. 3. Photoacoustic signal as a function of modulating frequency.
Concentration of KMnO_4 1×10^{-4} [g/l]

値と考えられる。光ビーム強度が一定値の場合には、光吸収係数は試料濃度に比例するので、PA 信号の変化は試料濃度に比例するものと考えられる。一般に機械式チョッパーを用いて変調された光ビームは、パルス列状の変調波である。したがって 1 パルス当りの光エネルギーは、 $I/(2f)$ (f : 変調周波数) で示され、 f に反比例する。それゆえ、PA 信号は変調周波数に反比例する $1/f$ 特性となる。そこで試料濃度を濃度 1×10^{-4} [g/l] 一定として、PA 信号の変調周波数特性を測定した。その結果を Fig. 3 に示す。PA 信号は、30~80 [Hz] の範囲の変調周波数で $1/f$ 特性を示し、それ以上の高い周波数では $1/f$ 特性を示さず一定値に漸近した。これは、PA 信号測定系の雑音のためと考えられる。

PA 信号は、さらに光ビーム強度 I に比例する。筆者らは、光ビーム強度特性を試料濃度 5×10^{-4} [g/l] で測定した。その結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 から、PA 信号は光ビーム強度に比例することが解る。

そこで、光ビーム強度を 300 [mW] の条件で PA 信号の試料濃度依存性の測定を行った。その結果を Fig. 5 に示す。測定される PA 信号は、過マンガン酸イオンと溶媒の蒸留水の両方の光吸収による 2 つの PA 信号の和として測定される。したがって Fig. 5 は、試料の PA 信号から別に測定した蒸留水の PA 信号を差し引いた溶質の PA 信号を示す。この図で示されるように

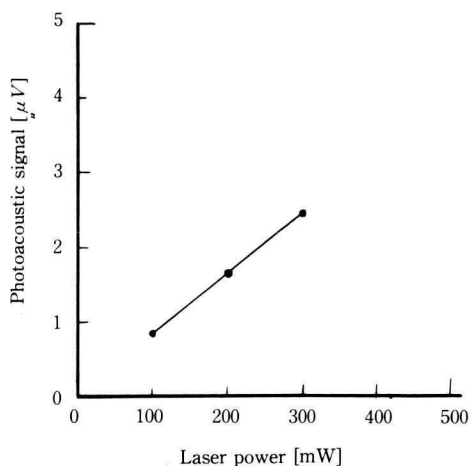


Fig. 4. Photoacoustic signal as a function of laser power. Concentration of KMnO_4 5×10^{-4} [g/l]
Chopping frequency 82 [Hz]

試料濃度が $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ [g/l] の範囲では、PA 信号は濃度が増加すると、それに伴ってほぼ比例して増加するが、それ以上の濃度では飽和する。測定に使用している光の波長 (514.5 [nm]) における蒸留水の光吸収係数は Query⁷⁾ と Tam⁸⁾ によって、それぞれ 5×10^{-4} , 2×10^{-4} [cm^{-1}] と報告されている。したがって、この波長における光吸収係数は、 $2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$ [cm^{-1}] の範囲の値であると考えられる。また過マンガン酸イオンのモル吸収係数は $1,800$ [$\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$] である。これから試料濃度 5×10^{-5} [g/l] における光吸収係数を計算すると 6×10^{-4} [cm^{-1}] となる。このこの値

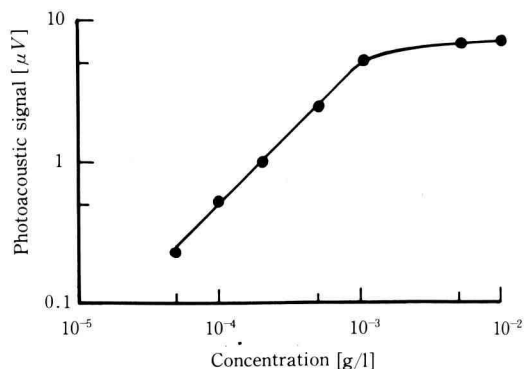


Fig. 5. Photoacoustic signal as a function of concentration of KMnO_4 .

は、蒸留水の光吸収係数とほぼ同程度の値である。したがって、 5×10^{-5} [g/l] の濃度が、この測定系の検出可能な濃度（検出限界）と考えられる。

織田らは同様の測定系を用いて、PA 信号の検出限界を $S/N=2$ の条件で過マンガン酸イオン濃度を 5×10^{-8} [mol] と報告している¹⁰⁾。このイオン濃度の値を筆者らの濃度に換算すると約 1.6×10^{-5} [g/l] となる。筆者らの測定から得られた検出限界を織田らと同じ条件 $S/N=2$ として求めると 2.5×10^{-5} [g/l] となる。これらの2つの検出限界はほぼ同程度の値である。したがって、これらの測定系は同程度の検出限界を有するものと考えられる。織田らの測定で高濃度領域 (2×10^{-5} [mol] すなわち 3×10^{-3} [g/l] 以上) において濃度の増加に比例して PA 信号は増加していない。筆者らの測定でも 1×10^{-3} [g/l] 以上の濃度で同様の結果を得ている。

3. 結 論

光源にアルゴンレーザを用いて、試料中の溶質の微量分析が可能になったことが解った。その結果、光の波長 514.5 [nm]、光ビーム強度 300 [mW] の条件で、試料中の過マンガン酸カリの検出可能な濃度（検出限界）は 5×10^{-5} [g/l] (50 [ppb]) であった。

4. 謝 辞

本研究を進めるに当り、測定の助力をうけた本学卒業生、村瀬 将、小山 務および増田 仁の3君に感謝いたします。

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. Kliger: Ultrasensitive Laser Spectroscopy, Academic Press (1983).
- 4) 高島, 小林: 幾徳工業大学紀要 **12**, 129 (1988).
- 5) 高島, 小林: 神奈川工科大学紀要 **13**, 129 (1989).
- 6) Y. Kohanzadeh, J.R. Whinnery: J. Acoust. Soc. Am. **57**, 67 (1975).
- 7) M.R. Querry, P.M. Cary, R.C. Waring: Appl. Opt. **17**, 3587 (1978).
- 8) A.C. Tam, C.K.N. Patel: Appl. Opt. **18**, 3348 (1979).
- 9) 日本化学会: 化学便覧, 丸善 (1984).
- 10) 織田, 沢田, 鎌田: 分析化学 **27**, 269 (1978).