

光音響分光法を用いた水溶液中の KMnO₄ の微量分析

高 畠 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）の光吸收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に中心に集光した。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 [μm] 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幅した。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トに出力した。

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、試料の光吸收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

平成3年9月28日受理

* 電気工学科

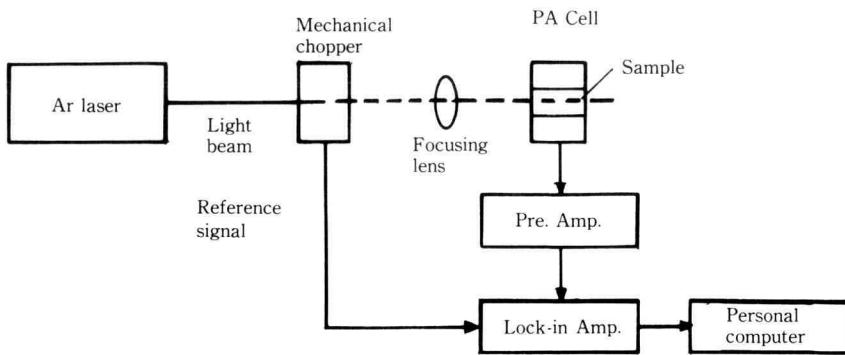


Fig. 1. Block diagram of experimental system.

果、擬似 PA 信号が発生する。この擬似 PA 信号の発生を防止する目的で、散乱光を反射させて PZT に到達させない構造の二重円筒構造の PA セルを試作した。今回同じ目的で Fig. 2 に示すような二重円筒構造の PA セルを製作し使用した。この PA セルは、外側が縦 60 [mm]、横 60 [mm]、厚さ 20 [mm] の黄銅製である。この黄銅の中心に穴を開け、その中に円筒型の PZT を挿入した。PZT の大きさは、外径 38 [mm]、内径 34 [mm]、厚さ 6 [mm] である。散乱光を反射させて PZT に当らないようにするために、PZT の内側にアルミ円筒を PZT と同軸上に取り付けた。このアルミ円筒の内厚が PA 波の波長と比較して十分薄いので、PA 波の伝播には影響しない。アルミ円筒の寸法は外径 13 [mm]、内径 12 [mm]、長さ 11 [mm] である。ま

たアルミ円筒の右端に 4 ケの穴（直径 2 [mm]）を開けた。これらの穴は、アルミ円筒の中に試料を注入する目的である。PA セルの両側の窓は可視光域の光を吸収しない両面を研磨した熔融石英板を用いた。寸法は、直径 40 [mm]、厚さ 1 [mm] である。Fig. 2 の破線の部分にアルミ膜を蒸着した。このアルミ膜とアルミ円筒が上記の散乱光の PZT への到達を防止している。

試料中の溶質には、『試薬特報』の過マンガン酸カリを用いた。この過マンガン酸カリを真空乾燥器に入れ、室温で 12 時間以上乾燥させた。これは過マンガニ酸カリに付着している水分を除去するためである。その後、感量 0.1 [mg] の天秤を用いて正確に 1 g の過マンガニ酸カリを秤量した。これを 1,000 [ml] のメスフラスコに入れ蒸留水を加え、溶解後 5 分間沸騰させて試料中に溶解している気体の抜きを行った。その後、同様に抜きした蒸留水を入れて 1,000 [ml] とし、濃度 1 [g/l] の試料原液とした。測定に用いる試料は、測定を行う直前にこの原液より取り出し、必要な濃度に希釈して作った。

2.2 測定結果および考察

光吸収による試料中の PA 信号の圧力変化 ΔP は、

$$\Delta P \sim \frac{K\beta}{\rho C_p v^2} \alpha I \quad (1)$$

で与えられる⁶⁾。ここで K : 体積弾性率、 β : 等温膨張係数、 ρ : 密度、 C_p : 比熱、 v : 音速度および α : 光吸収係数である。また I は光ビームの強度である。低濃度の試料においては、濃度変化が K 、 β 、 ρ 、 C_p および v に与える影響は小さく無視できる。したがって、これらの値は溶媒の蒸留水のそれらの値とほぼ等しい一定

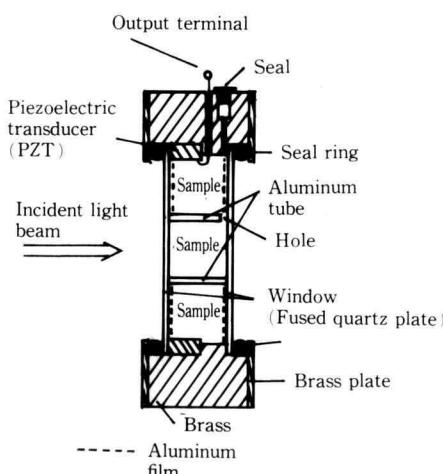


Fig. 2. Cross section of PA cell.

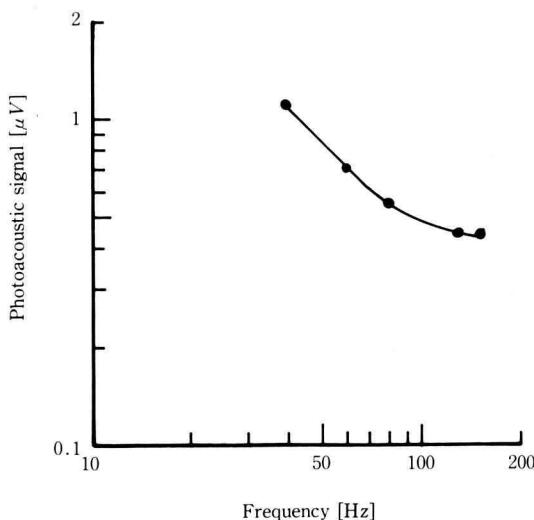


Fig. 3. Photoacoustic signal as a function of modulating frequency.
Concentration of KMnO₄ 1×10^{-4} [g/l]

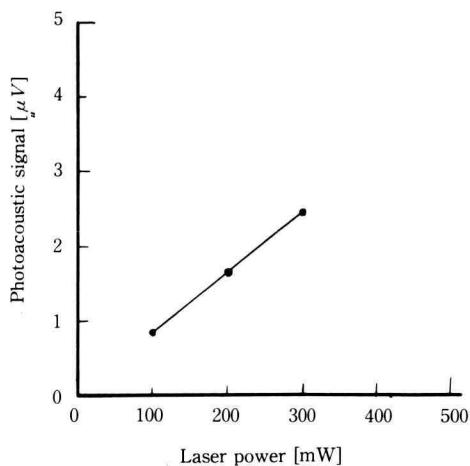


Fig. 4. Photoacoustic signal as a function of laser power. Concentration of KMnO₄ 5×10^{-4} [g/l]
Chopping frequency 82 [Hz]

値と考えられる。光ビーム強度が一定値の場合には、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パルス当た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

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Querry⁷⁾とTam⁸⁾によって、それぞれ $5 \times 10^{-4}, 2 \times 10^{-4}$ [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光係数は $1,800$ [mol⁻¹ 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

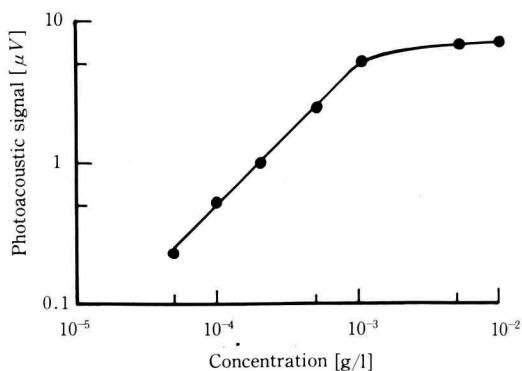


Fig. 5. Photoacoustic signal as a function of concentration of KMnO₄.

は、蒸留水の光吸収係数とは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なことが解った。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 Photo-acoustic Spectroscopy, Jhon Wiley & Sons (1980).
- 3) D.S. Kliger : Ultrasensitive Laser Spectroscopy, Academic Press (1983).
- 4) 高畠、小林：幾徳工業大学紀要 **12**, 129 (1988).
- 5) 高畠、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).