

「滴定液量 5 ml に対応する COD 値」と定義される COD₅ へ換算することが可能であることを示し, 最低 2 回の測定から COD₅ を簡便に計算する方法を提示した.

文 献

- 1) JIS K 0102 (1971).
- 2) JIS K 0102 解説 (1971).
- 3) 日本規格協会: “JIS K 0102 による工場排水試験方法説明会テキスト”, p. 73 (1973).
- 4) 公害防止の技術と法規編集委員会編: “新訂公害防止の技術と法規 (水質編)”, p. 361 (1978), (丸善).
- 5) 矢木 博, 近藤 実, 小川 浩, 大森正男: 用水と廃水, **18**, 1269 (1976).
- 6) 井藤壮太郎, 山口登志子: 日化, **1974**, 2452.
- 7) 並木 博, 中村栄子, 勝俣 仁: 工業用水, **242**, 25 (1978).

☆

Correlation between sample volume and titrant volume in chemical oxygen demand determination by acidic permanganate method at 100°C.
Sotaro Ito* and Toshiko YAMAGUCHI** (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hiroshima University; **Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Hiroshima University, 3-8-2, Senda-machi, Hiroshima-shi, Hiroshima)

The purpose of this work is to develop a convenient and rapid method for finding an optimum volume of sample solutions in the measurement of COD by acidic

permanganate method at 100°C described in JIS K 0102 13. The following full logarithmic linear relationship between titrant volume (a) and sample volume (V),

$$\log a = \log k + n \log V \dots\dots\dots (1)$$

where k and n are constants, was found to hold for sewages and standard substances with correlation coefficients above 0.991 in the range of titrant volume from 2 to 7 ml.

A convenient method was proposed for determining COD₅, which is defined as “COD when titrant volume is equal to 5.00 ml” and calculated from the following equation, COD₅ = (1000/ V_5) $\times$ f , where f is factor of N/40 KMnO₄ solution. V_5 can be obtained from the following equation,

$$\log V_5 = \log V + \{ \log (5/a) \times \log (V'/V) \} / \log (a'/a)$$

which is directly derived from eq. (1), where a , a' , and 5 are volumes of titrant (ml) at the sample volume of V , V' , and V_5 ml, respectively.

(Received Feb. 23, 1979)

Keywords

Chemical oxygen demand

Full logarithmic linear relationship

Potassium permanganate

Wastewater

非弾性トンネル電子スペクトロスコピーによる 安息香酸の振動スペクトル

村田 勝夫[®], 文珠四郎 秀昭, 池田 重良*

(1979 年 5 月 21 日受理)

微量試料の分子振動スペクトルを高感度に測定する目的から, 非弾性トンネル電子スペクトロメーターを試作し, 安息香酸の振動スペクトルの測定を試みた. 試料の測定に必要なアルミニウム-アルミナ-鉛から成る Junction (接合) は, スライドガラスを基盤とし, (10⁻⁴~10⁻⁵) Torr の真空中で先にアルミニウムを蒸着し, 次に大気にさらしたうえで試料をドーブし, 再び真空中で鉛を蒸着してサンドイッチ状に構成する. この Junction を 4.2 K のクライオスタットに入れ, アルミニウムと鉛の両電極間に 500 mV までの直流バイアス電圧をかけ, 得られる電流-電圧曲線を解析することによりトンネル電子スペクトルを得た. バンドエリミネーションフィルターの採用と高利得ブリアンプの使用により, 微弱信号検出の安定化ができた. 測定の結果予想される赤外活性とラマン活性な振動モードが観測され, かつ安息香酸は吸着解離状態にあることが推察された.

* 大阪大学理学部化学科: 大阪府豊中市待兼山町 1-1

1 緒 言

赤外吸収分光法やラマン散乱分光法は、分子振動スペクトルの測定に欠くことのできない手段であり、簡便なのでよく用いられてきているが、微量の試料や低濃度試料については限界もあり、必ずしも満足すべき測定がなされていない。近年、分子振動スペクトルの測定に関して従来の手法と全く異なる手段が開発された¹⁾。これは、inelastic electron tunneling spectroscopy (IETS と略記) と称せられ、試料が単分子層程度の吸着量でも測定可能とされ²⁾、試料分子の励起にトンネル電子が利用されるので選択律が異なり、赤外、ラマンともに活性な振動スペクトルが得られる特徴を有している³⁾。著者らは、これらの特徴に注目し、微量試料の振動スペクトルの測定とこの手法の開発と応用を目的に、非弾性トンネル電子スペクトロメーターを試作し、まずこれによる安息香酸の振動スペクトルの測定を試みた。この方法の原理については最近、詳しい総説⁴⁾が書かれているので、説明は省略して代わりに実験の項を詳述する。

2 実 験

2.1 Junction の製法と試料の調製

トンネル電子スペクトルの測定には、金属-絶縁層-金属から成る Junction (接合) が必要とされる。最もよく用いられるのはアルミニウム-アルミナ-鉛の系であり、絶縁層の形成が容易なので、本報でもこの系を用いた。

顕微鏡用スライドガラスを前もってクロム酸混液に浸し水洗した後、インジウム合金で電気接点を半田づけし超音波洗浄する。この基盤を真空蒸着装置に入れる。真空蒸着装置は自作のガラス製で、アルミニウム用及び鉛用に2箇所の蒸着タングステン電極を設け、先にバスケット状のタングステン線加熱部を取り付け、ここから基盤上に蒸着し、Fig. 1 のような直交状の Junction を作る。真空度は $(10^{-4} \sim 10^{-5})$ Torr である。まず平均 20 秒かけて、アルミニウム (99.99%) を蒸着する。直ち

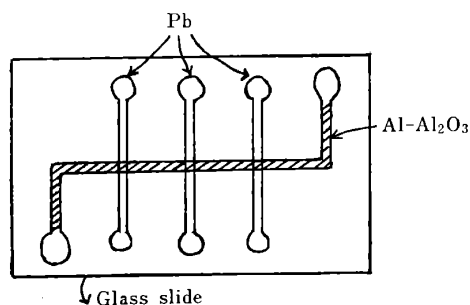


Fig. 1 A tunneling junction of Al-Al₂O₃-Pb

に大気中 (実験室内) に取り出し試料溶液 5 μ l を滴下し、スピンさせて余分の試料を振り落とし再び真空系にもどす。この間平均 2 分である。このときアルミニウムの表面にアルミナ層が形成される。これを鉛の蒸着室に移動させ、別のマスクを付け、アルミニウム-アルミナ (試料) に直交させて鉛 (99.999%) を蒸着させる。鉛の蒸着はアルミニウムより緩慢であり、平均 5 分間を要する。出来上がった Junction が測定に適切かどうかは、自作の low power ohm meter⁵⁾ により抵抗を測定して判定する。試作のスペクトロメーターでは (0.1~10) k Ω の抵抗を持つトンネル接合が測定可能である。出来上がった Junction はテフロン台に取り付け、ステンレスの支持棒で 4.2 K のクライオスタットの中に浸す。リード線はステンレス管の中空を通して外のターミナルに連結されている。

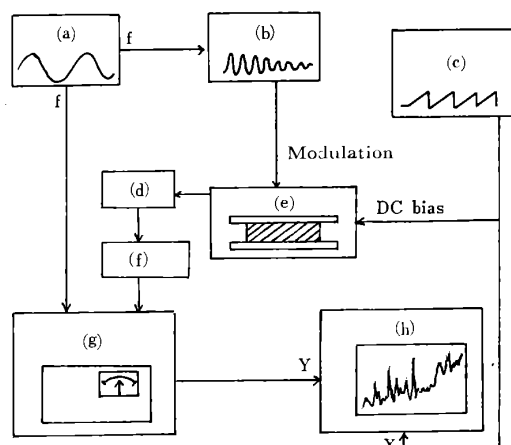


Fig. 2 Block diagram of electronics for tunneling spectroscopy

(a) Oscillator; (b) Attenuator; (c) Function generator; (d) Filter; (e) Junction; (f) Pre-amplifier; (g) Lock-in amplifier (2f mode); (h) X-Y recorder

2.2 測定電子回路

Fig. 2 にトンネルスペクトル測定の電子回路ブロックダイアグラムを図示した。測定回路の中心をなすブリッジ回路は、Adler ら⁶⁾ のブリッジ回路を採用した。まずブリッジ回路を構成している四つの主要抵抗の一つである Junction にかける直流バイアス電圧は、ファンクションジェネレーターからののこぎり波を用いる。このバイアス電圧は、Junction の両端と同時に X-Y レコーダーの X 軸にも供給する。I-V 特性曲線を 2 階微分するため、一定周波数 (1 kHz) の交流を発振器から発生させ、減衰器を通して 1 mV 程度に減衰させて Junction に供給し変調する。Junction にかかる電圧を

テイラー展開すると

$$\begin{aligned} V(I) &= V(I_0 + \delta \cos \omega t) \\ &= V(I_0) + (dV/dI)_{I_0} \delta \cos \omega t \\ &\quad + 1/2 (d^2V/dI^2)_{I_0} \delta^2 \cos^2 \omega t + \dots \\ &= V(I_0) + (dV/dI)_{I_0} \delta \cos \omega t \\ &\quad + 1/4 (d^2V/dI^2)_{I_0} \delta^2 (1 + \cos 2\omega t) + \dots \end{aligned}$$

Junction にかかる電圧から d^2V/dI^2 成分のみを取り出すため、基本波の 2 倍の周波数 (2 kHz) 成分をロックインアンプにより同期させて取り出し、これを X-Y レコーダーの Y 軸に供給すれば、記録計上に $d^2V/dI^2 - V$ の特性曲線、すなわち試料化合物の分子振動スペクトルが測定される。測定の容易さから d^2I/dV^2 でなく d^2V/dI^2 が得られるが、 $d^2I/dV^2 = -(dI/dV)^3 (d^2V/dI^2)$ の関係があり、 dI/dV はこの電圧範囲ではほぼ一定であるので、実測の Y 軸は補正する必要がない⁷⁾⁸⁾。

測定回路での改良点は、プリアンプの前にバンドパスフィルタを用いることによって、基本波成分をできるだけカットし、雑音除去比を高め、又プリアンプは可変で 25000 倍の利得を有するものを使用することにより、ロックインアンプ自身の増幅度を助け、いずれも交流電圧測定での安定度を増した。これにより比較的小さな時定数で測定が行え、普通の測定に 40 分程度要したものが 20 分で測定できるようになった。次にブリッジ回路を構成している可変抵抗の種類を三つにすることにより、(0.1~10) k Ω の広域試料にも適用可能となった。

2.3 トンネル電子スペクトルの測定

2 mg/ml 安息香酸試料溶液 5 μ l をドーピングさせて出来上がった Junction の抵抗は 2 k Ω であった. Fig. 3 に, 4.2 K で得られた安息香酸のトンネル電子スペクトルを示した. 測定条件は, 変調用交流 1.2 kHz, プリアンプ感度 10 k, ロックインアンプ感度フルスケール 50 mV, 時定数 300 ms, スペクトル測定の掃引時間は 20 分である.

トンネル電子スペクトルと比較するため、安息香酸の赤外スペクトルと 5145 Å のアルゴンレーザーを用いるラマンスペクトルを測定した。

3 結果と考察

Fig. 3 は 0~500 mV 掃引させて得られたトンネル電子スペクトルであり, 比較のため波数表示も並記した. 各吸収帯の帰属は Korman と Coleman⁹⁾ による報告を参考にしかつ安息香酸の赤外スペクトルとラマン

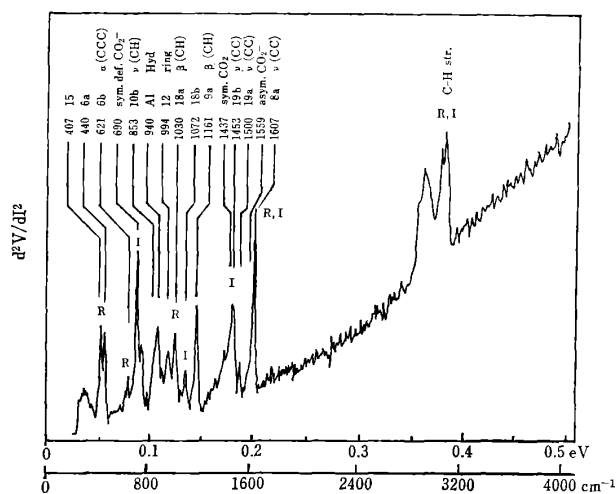


Fig. 3 Tunneling spectrum of benzoic acid

I : Infrared active; R : Raman active

スペクトルを参照して、識別できる吸収帯の赤外 (I), ラマン (R) の区別を行った。スペクトルの分解能は Coleman らのスペクトルのものとはほぼ等しいか、ピークによってはそれを上回るものがあり、バックグラウンドもかなり低く測定されている。3070 cm^{-1} 付近に見られるピークは C-H 伸縮振動であり、2900 cm^{-1} 付近のやや広幅の吸収帯は、Junction 調製の際の拡散ポンプからのオイル付着による汚染によるものと考えられる。Fig. 4 には安息香酸の赤外スペクトル、Fig. 5 には安息香酸ナトリウムの赤外スペクトルを図示し、カルボン酸の解離状態と非解離状態を比較した。Fig. 4 と Fig. 5 から明らかなように、非解離のカルボン酸 $-\text{COOH}$ は 1700 cm^{-1} にそのピークを持つが、解離のカルボン酸 $-\text{COO}^-$ は 1600 cm^{-1} と 1560 cm^{-1} に分裂する。トンネル電子スペクトルでは 1700 cm^{-1} にピークが見られず 1607 cm^{-1} にピークが現れるので、安息香酸は解離吸着状態であると推察される。それゆえトンネル電子スペクトルの 1607 cm^{-1} における強いピークは C-C 伸縮振動と一部の $-\text{COO}^-$ 振動を含むと考えられる。

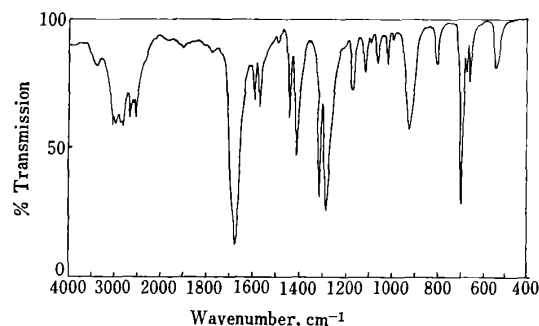


Fig. 4 Infrared spectrum of benzoic acid

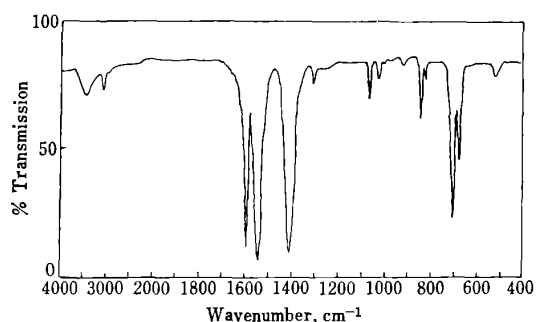


Fig. 5 Infrared spectrum of sodium benzoate

又, 1560 cm^{-1} には $-\text{COO}^-$ の逆対称伸縮振動と 1437 cm^{-1} には対称伸縮振動が見られる. そして 1161 cm^{-1} には C-H 面内変角振動, 827 cm^{-1} には C-H 面外変角振動, 690 cm^{-1} には面外環状変角振動が, 621 cm^{-1} には面内環状変角振動などの主なものが見いだされる.

4 結 論

試料をドーピングさせた Junction に直流バイアス電圧をかけ, 得られる電流-電圧特性曲線の解析により分子振動スペクトルを測定するという手法は, 従来の赤外吸収分光法やラマン分光法からの情報を相補うことができる. 特に単分子層程度の吸着試料でも測定できる高感度性を有することや選択律が異なることなどの特徴を持っている. 現在, 市販のトンネル電子スペクトロメーターはないが, この方面の研究についての丁寧な総説⁴⁾もあり, これを参考にして自作の電子回路と低温恒温そうであるクライオスタットを用いて十分測定可能である.

目下, 安息香酸に続いて, アミノ酸及びカルボン酸誘導体について測定が行われている. これらについては次の報文に発表の予定である.

(1979 年 6 月, 第 40 回分析
化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) R. C. Jaklevic, L. Lambe : *Phys. Rev. Lett.*, **17**, 1139 (1966).
- 2) J. D. Langan, P. K. Hansma : *Surf. Sci.*, **52**, 211 (1975).
- 3) N. M. Brown, D. G. Walmsley : *Chemistry in*

Britain, **12**, 92 (1976).

- 4) P. K. Hansma : *Phys. Rep.*, **30C**, 145 (1977).
- 5) B. Wallace : *Electronic Design*, **22**, 110 (1974).
- 6) J. G. Adler, T. T. Chen, J. Straus : *Rev. Sci., Instrum.*, **42**, 362 (1971).
- 7) M. G. Simonsen, R. V. Coleman, P. K. Hansma : *J. Chem. Phys.*, **61**, 3789 (1974).
- 8) B. F. Lewis, M. Mosesman, W. H. Weinberg : *Surf. Sci.*, **41**, 142 (1974).
- 9) C. S. Korman, R. V. Coleman : *Phys. Rev. B*, **15**, 1877 (1977).

☆

Vibrational spectrum of benzoic acid by inelastic electron tunneling spectroscopy. Katsuo MURATA, Hideaki MONJUSHIRO and Shigero IKEDA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University, 1-1, Machikaneyama-cho, Toyonaka-shi, Osaka)

Inelastic electron tunneling spectrometer, which is a new tool for measurement of molecular vibrational spectra, was designed and constructed. The metal-insulator-metal junctions and the liquid helium temperature are required for obtaining electron tunneling spectra. The tunneling junction is fabricated in the following way: an aluminum electrode is at first evaporated on glass slide under reduced pressure of (10^{-4} ~ 10^{-5}) Torr; it is then oxidized in air to form the necessary insulating layer; then it is doped with sample solutions of benzoic acid; finally it is completed with an evaporated top metal electrode of Pb. The junction fabricated is immersed into a dewar of liquid helium. When the DC voltage up to 500 mV is applied between two metal electrodes, the current-voltage curve is drawn. An electron tunneling spectrum is obtained from analysis of this current-voltage curve by use of lock-in amplifier. A distinct electron tunneling spectrum of benzoic acid was obtained by means of the inelastic electron tunneling spectrometer constructed. Both infrared and Raman active modes were measured. It is concluded that benzoic acid adsorbed on insulator is dissociated.

(Received May 21, 1979)

Keywords

Benzoic acid
Inelastic electron tunneling spectroscopy
Liquid helium temperature
Tunneling effect
Tunneling junction
Vibrational spectrum