

## 光音響分光法による窒素中の微量水分の定量

羽広昌信<sup>®</sup>, 杉谷嘉則, 故長島弘三\*, 加藤健次, 小島益生\*\*

(1985年2月18日受理)

光音響分光法を気体分析に応用し、窒素中の微量水分の定量を試みた。二重管共鳴型セルを用いることで感度の向上を図った。水分子は、近赤外領域に強い吸収バンドを有するが、光源としてハロゲンランプを使用している理由から1~2 $\mu\text{m}$ の波長範囲内の吸収バンドを測定に用いた。定量を行うための標準ガスの調製、最適諸条件の検討を行った。又、断続周波数の共鳴周波数からのずれによる誤差は、セル内の温度を測定し、断続周波数の温度補償を行うことで防いだ。検出限界は、2.5 ppm ( $S/N=2$ )と良好であり、広いダイナミックレンジを有する結果を得た。又、指示が平衡に達する時間も従来の方法と比べ格段に短い。以上より、気体中に含まれる数十 ppm 付近の微量水分を迅速かつ簡便に定量することが可能となった。

### 1 緒 言

気体中に含まれる水分の定量は、工業的にも又研究の分野においても重要な意味を持ち、重量法、滴定法、電気的方法、露点計法など様々な分析法が提唱されている<sup>1)</sup>。中でも静電容量式露点計を用いる方法は、気体中の水分測定法として簡便な方法でもあるため一般に広く用いられている。しかしこの方法は特に ppm オーダーの低濃度領域の精度が十分に上がらず、かつ応答速度が非常に遅いという欠点をもっている。これまでに著者らは、光音響分光法 (PAS) による高感度な定量法について検討を行ってきた<sup>2)3)</sup>。PAS の特徴の一つとして、光源の強度を上げることによってそれに比例した光音響出力が得られるという事実が挙げられ、その点が入射光と出射光強度の比をとる光吸収法よりも有利な点と考えられている。PAS を気体中の水分の定量に応用した例は少なく、例えば二酸化炭素レーザーの10.4 $\mu\text{m}$ バンドのRブランチにおける水蒸気の吸収スペクトルの測定などが挙げられよう<sup>4)</sup>。本研究では、二重管共鳴型セルを試作し、PAS による窒素中の微量水分の定量を試みた。その結果、従来の方法に比べ迅速かつ高感度な定量が可能となった。

### 2 実 験

#### 2.1 試 料

試料調製用の水はイオン交換水を用いた。希釈用の窒

\* 筑波大学化学系：305 茨城県新治郡桜村天王台 1-1-1

\*\* 工業技術院化学技術研究所：305 茨城県筑波郡谷田部町東1-1

素は精製清浄器(スタンダードテクノロジー, SGPU-22)で水分など不純物を取り除いたものを使用した。

#### 2.2 装 置

測定装置のブロックダイアグラムを Fig. 1 に示す。励起光源として、ハロゲンランプ (Sylvania, JC24V-250 W) を用いた。この光をチョッパー (ペンサム, 218 F) により変調した。可視及び遠赤外部をカットするためにガラスフィルター (東芝, IR-D80A) を使用した。マイクロホンにより検出された光音響信号はロックインアンプ (NF 回路設計ブロック, LI-574) により同期増幅し、結果をレコーダー (千野, EB22005) に記録するとともにデータ集録ユニット (横河ヒューレットパックカード, 3421A) を通してマイクロコンピュータ (ソード, M223) に送り統計処理を行った。水の光音響スペクト

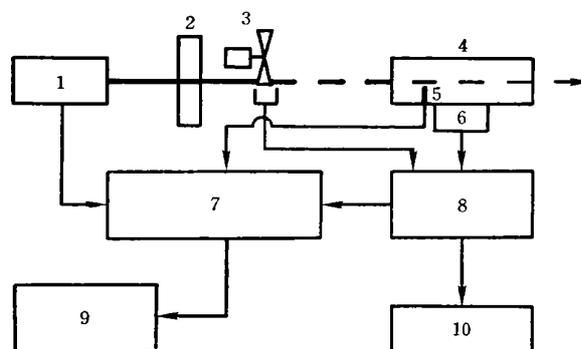


Fig. 1 A block diagram of the apparatus for determination of trace amounts of water by a photoacoustic spectroscopy

1: Light source; 2: Filter; 3: Chopper; 4: PA cell; 5: Thermocouple; 6: Microphone; 7: Data acquisition unit; 8: Lock-in amplifier; 9: Microcomputer; 10: Recorder

ルの測定の際にはフィルターの代わりに分光器 (日本分光, SS-25N) を用いて単色化した光を試料に照射した。試作した気体用光音響セルの外形を Fig. 2 に示す。このセルは外管, 内管から成る共鳴型セルである。共鳴音波の圧力は Fig. 2 中に破線で示す分布を持つ。従ってマイクロホンが圧力が最大となる内管の中央部に取り付けた<sup>6)</sup>。又吸着による水の濃度変化を避けるためサンプルガスを常に循環させた。セルの材質はパイレックスガラスであり, 厚さ 5 mm の窓はクランプで本体に取り付けてある。更に外部からのノイズを防ぐためセルを防震台 (明立精機, ART-45) の上に置き, マイクロホン及びプリアンプ付近をアルミはくでシールドした。

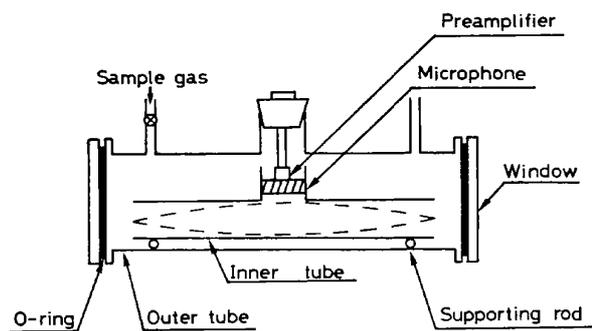


Fig. 2 Resonance type photoacoustic cell

### 2.3 標準ガス調製

試作した水分標準ガス調製装置を Fig. 3 に示す。拡散管を恒温槽中で一定温度 ( $31 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ) に保ちつつ希釈ガスを一定流量で送ることにより濃度既知の低濃度試料ガスを得た (Fig. 3A)。拡散管中の水の単位時間当たりの重量減少量より水拡散速度を求めた。所定濃度に対応する希釈ガス流量は次式より求めた。

$$F = (KD)/C \quad \dots\dots\dots (1)$$

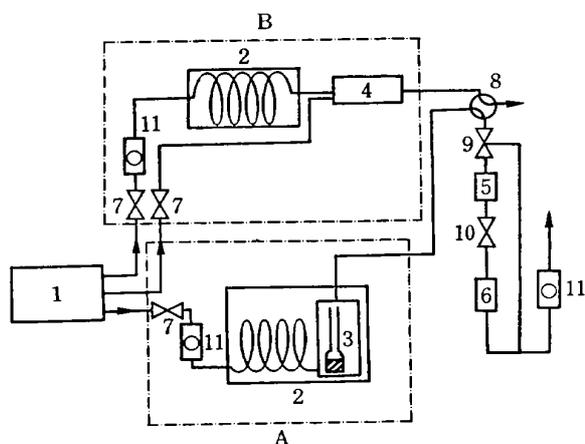


Fig. 3 Flow diagram

1: High purity nitrogen; 2: Water bath; 3: Diffusion tube; 4: Standard gas diluter; 5: Hygrometer; 6: PA cell; 7: Bellows valve; 8: 4-way valve; 9: 3-way valve; 10: Needle valve; 11: Flow meter

ここで  $F$ : 希釈ガス流量 (l/min),  $K$ : 定数 = 1.358 (at  $25^\circ\text{C}$ , 760 mmHg),  $D$ : 水拡散速度 ( $\mu\text{g}/\text{min}$ ),  $C$ : 水分標準ガス濃度 (ppm) である。

拡散管では発生させることの困難な高濃度の試料ガスについては, テフロン管への水浸透を利用した装置を用いて得た (Fig. 3B)。恒温槽の温度を  $80^\circ\text{C}$  に設定し, イオン交換水中に浸したテフロン管 (径 6 mm, 厚さ 0.6 mm, 長さ 17 m) を透過し管内に入った水を 2 l/min の希釈ガス中に拡散させた。このガスを標準ガス分割器 (スタンダードテクノロジー, SGD-75PC) により希釈ガスと混合して (混合比 0/5, 1/5, 2/5, 3/5, 4/5, 5/5) 調製した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 水拡散速度

拡散部の寸法の異なる 3 本の拡散管を試作した。それぞれの拡散管中の水の時間に対する重量減少量を測定した結果いずれの拡散管についても拡散速度が一定であることが明らかになった。それぞれの拡散速度は, 6.44, 18.9, 45.2  $\mu\text{g}/\text{min}$  であり希釈ガス流量を変えることにより濃度範囲 5~250 ppm の標準ガスを発生させることが可能である。

### 3.2 光音響スペクトル

試作した光音響セルの働きを確認するため気体状態の水の光音響スペクトルを測定した。結果を Fig. 4A に示す。測定は, 分光器のスリット幅 2.0 mm, 波長の走査速度 25 nm/min で行った。又, カーボンブラックを参照試料として光源強度の補正をした。1.1, 1.4, 1.9  $\mu\text{m}$  付近にピークが観測された。これらは, 通常の赤外吸収スペクトル (Fig. 4B)<sup>6)</sup> と良く対応している。赤

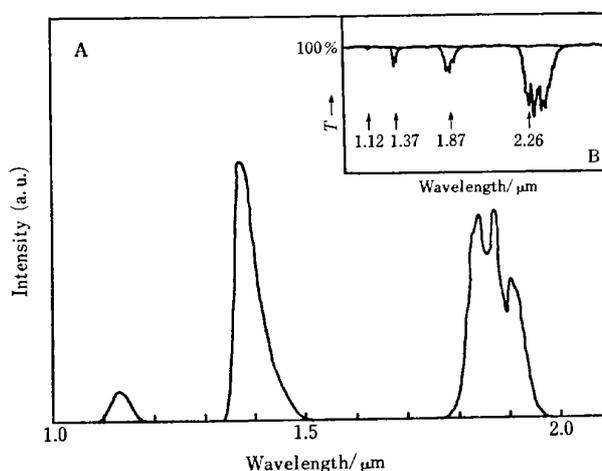


Fig. 4 Photoacoustic spectra of water

外吸収スペクトルの  $2.6\ \mu\text{m}$  付近にみられる吸収が光音響スペクトルに観測されないのは測定に用いた光源が  $2.3\ \mu\text{m}$  より長波長側の光成分をもたないためと考えられる。本研究における測定対象試料は水以外の成分を含まないため、約  $1\sim 2\ \mu\text{m}$  に光強度を有する光源を用いれば定量目的を達することが可能であった。

### 3.3 断続周波数の影響及び試料セルの検討

測定に用いたセルは共鳴型であり、そのため励起光の断続周波数をセルの共鳴周波数に合わせることで感度の向上を得ることができる。長さ  $40\ \text{cm}$ 、内径  $22\ \text{mm}$  のセルの共鳴周波数付近の断続周波数に対する光音響強度を Fig. 5 に示す。これによれば断続周波数が  $\pm 3\ \text{Hz}$  ずれると強度が約  $10\%$  減少する。このため断続周波数を  $\pm 0.5\ \text{Hz}$  以内に安定化する必要性があった。本研究に用いたチョッパーは断続周波数の変動を  $\pm 0.1\ \text{Hz}$  に抑えてあり、従ってこの変動に由来する測定強度への影響は無視できると考えられる。セル内の温度は熱電対 (T型) により測定し、次式を用いて温度変化分の補償を行った。

$$\nu = 100/\lambda \{349 + 0.61 \times (t - 20)\}$$

ここで  $\nu$ : 共鳴周波数 (Hz),  $\lambda$ : 共鳴波長 (cm),  $t$ : セル内の温度である。

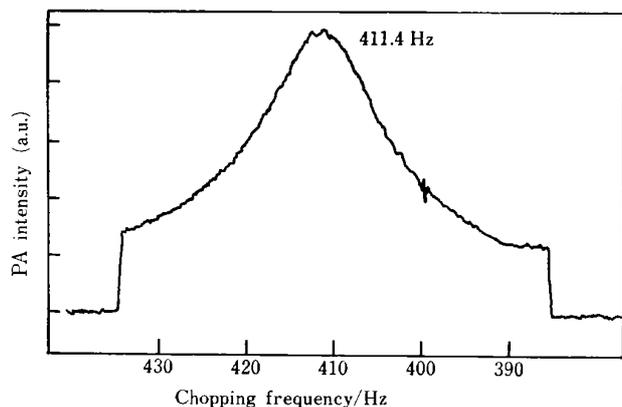


Fig. 5 Typical response of the microphone at the resonance

共鳴効果による測定感度向上を図る目的で内径及び長さの異なる 9 本の内管を作製し、各々について共鳴波長、 $Q$  値及び  $100\ \text{ppm}$  の水分濃度でのシグナル強度を測定した。その結果を Table 1 に示す。光学系の配置は長くて細い内管に対して内壁に光が当たらないよう注意しつつ、各々の内管の中央で焦点が結ぶようにセルを

Table 1 Dimensions and performances of cells

Cell No.	Length/cm	Diameter/mm	Resonance wavelength/cm	$Q$ -factor	Signal intensity/mV
1	21.1	18.0	48.0	30.4	49.2
2	19.3	22.0	45.0	19.7	35.3
3	19.7	26.0	45.0	53.4	28.5
4	30.7	18.0	68.6	26.2	120.1
5	30.7	22.0	68.3	34.9	81.8
6	30.7	26.0	65.8	36.2	27.0
7	40.5	18.0	90.1	12.6	126.5
8	40.0	22.0	86.6	19.0	142.8
9	40.3	26.0	85.0	15.4	81.7

微動調節した。この結果より信号強度が最も強く  $S/N$  比も良好であった No. 8 の内管が最適であると判断し以後の測定にはこれを用いた。平行光に対する理論によれば、検出される信号強度はセルの内径に逆比例し、長さに比例する<sup>6)</sup>。本実験の結果は必ずしもこの理論に従っていない。この理由は用いた光源が完全な平行光でないことと焦点合わせを可視光を用いて行ったため石英レンズの色収差によって焦点がずれているためと考えられる。より精密な検討の際には赤外光で焦点を合わせる必要があると考えられるが、本実験の目的ではそのような差は無視することにした。

### 3.4 検量線

以上の実験結果をもとにして水の定量実験を行った。拡散管を用い、 $25, 50, 75$  及び  $100\ \text{ppm}$  の水分濃度ガスを発生させた。これらの各濃度に対する信号強度の測定結果を Fig. 6 に示す。直線性、再現性ともに良好で

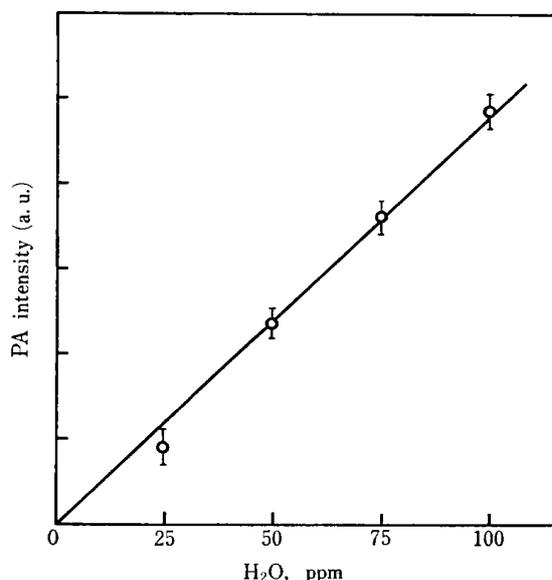


Fig. 6 Calibration curve for lower concentration region of water

あり, 数十 ppm 付近の微量水分定量法として本法が簡便で有効な方法であることが明らかになった. 又より高濃度領域に対する定量性を確認する目的で前記の発生装置 (Fig. 3B) を利用して高濃度の水分ガスを発生させ,

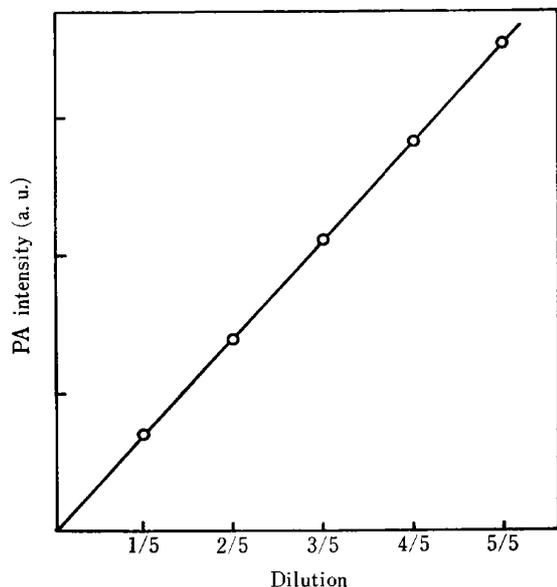


Fig. 7 Calibration curve for higher concentration region of water

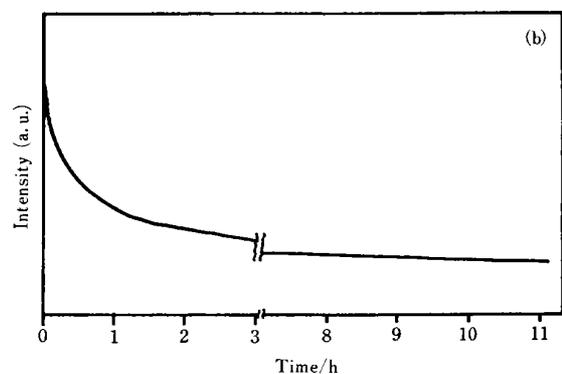
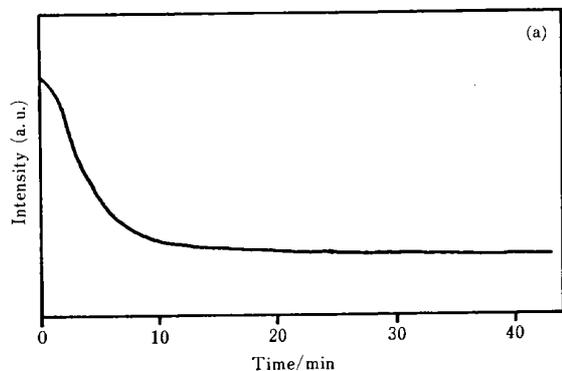


Fig. 8 Signal intensity vs. time

(a) PAS : 100 ppm~0 ppm; (b) Hygrometer : 100 ppm~0 ppm

各希釈率での信号強度を測定した. 結果は Fig. 7 に示すように良好な直線性を示した. 希釈率 5/5 の信号強度を拡散管法を基準として概算したところ 1725 ppm であった. このことより, 本法では 1500 ppm 付近の濃度においても飽和が起こらないことが明らかになった.

Fig. 8 は, 設定濃度 100 ppm の水分ガスで装置を安定化させた後, 設定濃度を 0 ppm に変えたときからの光音響強度及び静電容量式露点計 (Shaw, Model SHRA) の出力の時間変化を示している. 光音響強度は濃度に比例し, 露点計の出力は露点温度に比例しているため厳密な比較はできないが定性的な比較として露点計は安定化するまで 10~11 時間程度要している. これに対して本法は 20~30 分程度と極めて短い時間で安定化した. なお, 本実験においては, 安定化のための時間を常に 30 分とった後に PAS 測定を行った.

(1984 年 10 月, 日本分析化学会)  
(第 33 年会において一部発表)

#### 文 献

- 1) C. Harris : *Talanta*, **19**, 1523 (1972).
- 2) 杉谷嘉則, 中村勇兒, 野村 宏, 長島弘三 : 分化, **32**, 15 (1983).
- 3) 杉谷嘉則, 前田繁則, 長島弘三 : 分化, **32**, 128 (1983).
- 4) M. S. Shumate, R. T. Menzies, J. S. Margolis, L.-G. Rogengren, : *Appl. Opt.*, **15**, 2480 (1976).
- 5) E. Kritchman, S. Shtrikman, M. Slatkine : *J. Opt. Soc. Am.*, **68**, 1257 (1978).
- 6) L.-G. Rosengren : *Appl. Opt.*, **14**, 1960 (1975).

☆

**Determination of microamount of water in nitrogen by photoacoustic spectroscopy.** Masanobu HABIRO, Yoshinori SUGITANI, the late KOZO NAGASHIMA\*, Kenji KATO, and Masuo KOJIMA\*\* (\*The University of Tsukuba, 1-1-1, Tennodai, Sakuramura, Nihari-gun, Ibaraki 305; \*\*National Chemical Laboratory for Industry, 1-1, Higashi, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki 305)

A simple and rapid method for photoacoustic determination of water in nitrogen has been developed by the use of a resonance photoacoustic cell. The cell is a double tube type suitable for measurements under flow conditions. The change of the resonance frequency resulting from fluctuation of temperature in the cell was compensated by adjusting the chopping frequency so that the maximum photoacoustic intensity was obtained. Sample gases containing various concentrations of water under the total pressure of 1 atm were generated by the diffusion method for lower concentrations range. The laboratory made apparatus which utilizes the permeation of water into teflon tube was used for higher concentration regions. Plots of the photoacoustic intensity versus concentrations showed a linear relation-

ship between 25 and 1725 ppm water. No saturation was observed even at 1725 ppm. The detection limit (at  $S/N=2$ ) was 2.5 ppm.

(Received February 18, 1985)

***Keyword phrases***

determination of trace amounts of water in nitrogen;  
resonance photoacoustic cell; photoacoustic spectroscopy.

---