速 報

二酸化炭素レーザー励起サーマルレンズ
吸光分析法によるベンゼンの微量分析東 達治, 今坂藤太郎, 石橋信彦[※]

(1982 年 7 月 6 日受理)

大気中に存在する極微量の炭化水素化合物の分析は、環境汚染成分の光化学反応を研究するうえで極めて重要と考えられる。現在までのところ直接的で信頼性の高い超微量分析法は確立されていない。最近高感度分析の一手法として、レーザー光を集光したときに生じるサーマルレンズ効果を利用する方法が検討されている¹⁾。しかしながら分子固有の振動に起因する光吸収を用いる赤外レーザー励起法は一部物理光学的な方面においては検討されているものの^{2)~6)}、分析感度などについての研究は極めて少ない。サーマルレンズ類似のサーマルディフレクション法によれば微量のエチレンを検出できることが指摘されており⁷⁾、この方面での研究の進展が期待される。そこで本研究では二酸化炭素レーザー励起サーマル

レンズ吸光分析法によりベンゼンの検出限界を求め、微量分析法としての有用性を検討した。

実験装置を Fig. 1 に示す。光学配置としては感度の高い直接入射デュアルビーム法を検討した⁸⁾。サーマルレンズ信号は交流成分のみを取り出し、増幅した後 V-F コンバーターにより周波数に変換した。これをチョッパーの変調周波数に同期させ、カウンタにより信号の加算、減算を行った。ベンゼンの標準ガスは、パーミエーター（北沢産業 PD-1 B, ディフュージョンチューブ使用）により連続的に発生させた。

本研究で得られたベンゼンの検量線を Fig. 2 に示す。SN 比が 2 となる点を検出限界とすると、500 ppb まで検出可能である。現在のところまだ約 1 ppm のバックグラウンドがあるため検出限界はそれほど低くないが、これはバンドパスフィルターやセル窓などの光学素子での光吸収が影響しているものと考えられる。又、光路上に存在する微細な粉じんの除去並びにプローブレザーの出力安定化によっても、検出限界は今後更に改善できるものと考えている。

本法の赤外レーザー励起法によれば、紫外や可視域に吸収バンドを持たない物質に対してもサーマルレンズ吸光分析が適用できるので、応用範囲を拡大できる。又、その高出力及び波長可変性を生かして高感度かつ選択的な分析も行えるので、本法は今後有効な超微量分析法の一つとして展開が期待できる。

本研究の遂行に際し、科学研究費、鉄鋼業環境保全技術開発基金の援助を頂いたので感謝の意を表します。

Fig. 1 Block diagram of experimental apparatus

Focal length of collimating lens for carbon dioxide laser beam: 76.2 cm, Cell length: 100 cm

* 九州大学工学部工業分析化学講座：福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1

Fig. 2 Determination of benzene in air by carbon dioxide laser-induced thermal lens spectrophotometry

CO₂ laser power and wavelength : About 20 W, 9.639 μ m; Sample gas velocity and temperature : (1.0~8.0) l/min, 30 °C; Modulation frequency : 14 Hz

文 献

- 1) T. Imasaka, N. Ishibashi : *Trends in Anal. Chem.*, **1**, 273 (1982).
- 2) J. R. Kenemuth, C. B. Hogge, P. V. Avizonis : *Appl. Phys. Lett.*, **17**, 220 (1970).
- 3) H. Kleiman, R. W. O'Neil : *J. Opt. Soc. Am.*, **61**, 12 (1971).
- 4) R. T. Bailey, F. R. Cruickshank, W. Johnstone, D. Pugh : *J. Mol. Struct.*, **60**, 25 (1980).
- 5) R. T. Bailey, F. R. Cruickshank, D. Pugh, W. Johnstone : *J. Chem. Soc., Faraday Trans 2*, **76**, 633 (1980).
- 6) R. T. Bailey, F. R. Cruickshank, D. Pugh, W. Johnstone : *J. Chem. Soc., Faraday Trans 2*, **77**, 1387 (1981).
- 7) D. Fournier, A. C. Boccara, N. M. Amer, R. Garlach : *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 519 (1980).
- 8) T. Imasaka, T. Higashi, N. Ishibashi : 未発表.

☆

Trace Analysis of benzene in air by carbon dioxide laser-induced thermal lens spectrophotometry. Tatsuji HIGASHI, Totaro IMASAKA, and Nobuhiko ISHIBASHI (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Fukuoka-shi, Fukuoka)

Thermal lens spectrophotometry was examined using the CO₂ laser as an exciting source for trace analysis of benzene in air. Thermal lens signal was recorded by a digital lock-in amplifier system. The sample gas of benzene was generated continuously by the Per-

meater® (Kitazawa, diffusion tube). The detection limit was 500 ppb for benzene with the 9.639 μ m line of the CO₂ laser (output power : 20 W). This method is useful for the determination of the substances which have no absorption band at the visible region.

(Received July 6, 1982)

Keyword phrases

trace analysis; benzene; thermal lens spectrophotometry; CO₂ laser.

亜硫酸によるホスホン酸の酸化反応を利用した亜硫酸のフローインジェクション分析法

平井幸雄®, 与座範政, 大橋 茂*

(1982 年 7 月 28 日受理)

亜硫酸がホスホン酸と反応してオルトリン酸, 硫化水素及び硫黄を生成する反応は古くから知られている¹⁾. この反応を利用し, 大過剰の亜硫酸及び強酸性のモリブデン(V)-モリブデン(VI) 混合試薬存在下で沸騰水中で 1 時間加熱し, 酸化反応及び発色反応を同時に完結させてホスホン酸のような低酸化数リンオキソ酸を比色定量する方法は既に実用されている²⁾. 試験管のような開放系の器具を用いる場合, 亜硫酸が一部気体となって失われるが, 過剰にあるため酸化反応は定量的に進行する. 一方これとは反対に亜硫酸で酸化されて生成するオルトリン酸を測定することにより亜硫酸を間接的に定量する方法は, 気体の生成を伴うため開放系で反応を行う通常のマニュアル法による分析は難しい. フローインジェクション分析法 (FIA) では, 反応を閉鎖系で行うので酸化に伴う亜硫酸の損失を防ぐことができる. そこで著者らは, FIA のこの利点を利用して 亜硫酸の間接定量を検討した.

Fig. 1 に装置図を示す. 装置及び操作の概要は低酸化数リンオキソ酸の FIA 法³⁾ とほぼ等しい. 試料をループバルブインジェクターを用いて導入し, M 点で, モリブデン(V)-モリブデン(VI) 試薬⁴⁾ (0.016 M[Mo], 3.8 M[H⁺]) 及びホスホン酸水溶液 (0.01 M, Na₂PHO₃·5H₂O) と合流させる. 反応コイルを通る間 (約 1 分) に

* 九州大学理学部化学教室 : 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1