亜鉛末錠剤・ヨウ化カリウム・塩化第一スズ混合還元剤を用い、 ヒ化水素-アルゴン・水素フレイム系による水中の ppb レベルの ヒ素の原子吸光分析法

山本 勇麓， 熊丸 尚宏， 林 康久*， 鎌田 俊彦**

(1972 年 12 月 25 日受理)

ヒ素を亜鉛末錠剤とヨウ化カリウムおよび塩化第一スズとを還元剤に用いてヒ化水素に変えたのち、直接アルゴン-水素フレイムに導入するヒ素の高感度定量法を検討した。還元過程の酸性度は $2N$ 程度の塩酸あるいは硫酸酸性が適当であった。この酸性度では還元剤として亜鉛を単独に用いた場合はヒ化水素はほとんど発生しないが、ヨウ化カリウムと塩化第一スズを共存させるとヒ素の還元反応が著しく促進され、ヒ素(V) およびヒ素(III) からヒ化水素への還元に大きな正の寄与を示すことがわかった。また、これらの試薬を併用するとヒ素の酸化数に関係なく一定の吸光値が得られた。ヒ化水素ガスの捕集時間は 90 秒程度でじゅうぶんであり、きわめて迅速に測定できた。検量線は $1 \mu\text{g}/20 \text{ ml}$ (50 ppb) 以下で直線性を示し、1% 吸収感度は 0.7 ppb であった。また、この測定方法の相対標準偏差は 2.6% であった。共存イオンの影響についてはヒ素に対してセレンが 7 倍、鉛、アンチモン、硫化物イオンが 150~220 倍をこえて共存すると負誤差を与えるほかはほとんどのイオンによる妨害は認められなかった。この方法を諸種の試水の分析に適用して満足な結果が得られた。

1 緒 言

水中の有害成分の ppb レベルを迅速にかつ精度よく分析する方法を確立することは環境問題と関連してきわめて重要な意義をもっている。著者らはこのような観点から、原子吸光法に溶媒抽出法を併用して ppb レベルの銅、亜鉛、カドミウム、鉛の分析法を報告した^{1)~5)}。

ヒ素はヒ素(III) またはヒ素(V) の溶液から空気-アセチレンフレイムに直接噴霧する場合には、原子化されにくいことと、ヒ素の共鳴線が遠紫外部にあるためにフレイムの吸収によるバックグラウンドが高いことがあいまって、通常のフレイム原子吸光法においては不適当な元素の一つとされていたことは周知のとおりである。著者らはヒモリブデン酸を MIBK に抽出して、モリブデン光源を用いて間接的にヒ素量を定量できることを見だし、モリブデンの高い感度と MIBK の溶媒効果、さらに抽出による濃縮効果が相乗されて水中の ppb レベルのヒ素を間接的に定量する方法をさきに報告した⁶⁾。

しかし、このような間接法では抽出過程においてヒ素と同様にモリブデンとヘテロポリ酸を生成するリンやケイ素が大きく妨害する欠点がある。最近、Holak⁷⁾ はヒ素(III) を粒状亜鉛を用いてヒ化水素に還元し、このヒ化水素蒸気を液体窒素で捕集したのち、アルゴン-水素フレイムに導入することによって、直接にヒ素を原子吸光定量できることを報告した。この方法はヒ素光源を用いて直接にヒ素を高い感度で定量できる点に画期的な価値を示しているが、ヒ化水素の発生に約 1 時間を要することおよび液体窒素で捕集する点においてかなり煩雑である。その後、Dalton ら⁸⁾ は亜鉛の小粒子を用いてヒ化水素の発生に要する時間を数分以内に短縮した。また、Chu ら⁹⁾ は最近、ヒ化水素を電気炉で加熱原子化する無炭化法を報告している。著者らはこのような水素化合物をアルゴン-水素フレイムに導入する方法は将来きわめて発展性のあるものと考え、まずアンチモン¹⁰⁾ とセレン¹¹⁾ について亜鉛末錠剤を用いて ppb レベルの両元素の迅速定量法を速報した。

本報は同様の原理に基づいてヒ素について詳細な検討を行なったものである。特にヒ素(III) またはヒ素(V) からヒ化水素への還元反応は銀-DDTC による比色法に利用されているが、この際、ヨウ化カリウムと塩化第一

* 広島大学理学部化学教室：広島県広島市東千田町 1-1-89

** 広島大学医学部衛生学教室：広島県広島市霞町 1-2-3

スズを加えることが必要であり, この両試薬がスチビンの発生を抑制する作用があることは知られている¹²⁾. しかし, これらの試薬がヒ素のヒ化水素への還元過程にどのような役割を演じているのかについては明らかでない. 本研究において詳細に検討した結果, ヒ素からヒ化水素への還元には亜鉛とともに両試薬が必要不可欠であることがわかった. その他の基礎的条件についても検討して, 簡便, 迅速かつ精度の高い方法を確立することができたので, ここに報告する.

2 実 験

2.1 試 薬

ヒ素(III) 標準溶液: 三酸化ヒ素 (As_2O_3) 1.320 g (メルク製試薬特級) を 10N 水酸化ナトリウム溶液約 10 ml に溶かし, 水で正確に 1000 ml にした (1000 ppm). 実験に際してはこの溶液を適宜希釈して用いた.

ヒ素(V) 標準溶液: ヒ酸カリウム (KH_2AsO_4) 2.403 g (和光純薬製試薬特級) を水に溶かし, 水で正確に 1000 ml にした (1000 ppm). 実験に際してはこの溶液を適宜希釈して用いた.

塩化第一スズ塩酸溶液 (10 w/v%): 塩化第一スズ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 10 g を濃塩酸に溶かして 100 ml にした.

ヨウ化カリウム溶液 (40 w/v%): ヨウ化カリウム (KI) 40 g を水に溶かして 100 ml にした.

亜鉛末錠剤: 無ヒ素亜鉛末 (200 メッシュ, 片山化学製試薬特級) 50 g とバインダー粉末 (日本ジャーレル・アッシュ製) 4 g を乳ばち中でよく混合し, 水 10 ml を加えてペースト状にする. このペーストをアルミニウム製の成型板 (穴の直径 6 mm, 厚さ 3 mm) に詰め, 電気乾燥器中で乾燥させる. 錠剤 1 個の重量は約 0.5 g である.

その他の試薬はすべて試薬特級品をそのまま用いた. 水はすべてイオン交換水を用いた. また, これらの試薬溶液の容器はすべてポリエチレン製のものを使用した.

2.2 装 置

原子吸光分析装置: 日本ジャーレル・アッシュ製 AA-1 EW 型を使用した. パーナーは水冷式 10cm スリットパーナーを用い, アルゴン-水素フレイムを使用した. 光源はウェスティングハウス製ヒ素中空陰極ランプを使用した.

ヒ化水素の発生・捕集装置: 日本ジャーレル・アッシュ製 SD-1 型を使用した. その概略を Fig. 1 に示す.

2.3 標準操作

ヒ素(III) または (V) 1 μg 以下を含む検水 20 ml を反応容器 (Fig. 1-A) にとる. この溶液に濃塩酸 2 ml, ヨウ化カリウム溶液 1 ml および塩化第一スズ塩酸溶液 2 ml を加えてよく混ぜ合わせる. ついで, 反応容器をヒ化水素発生器内に置き, 亜鉛末錠剤 2 個を加えて手ばやく反応容器をヒ化水素ガスの捕集容器 (Fig. 1-B) に

Fig. 1 Diagram of apparatus used for arsine generation

(A) Reaction bottle; (B) Balloon type collection vessel; (C) Four-way stopcock; (D) Flow-meter; (E) Pressure gage

連結する. ついで, マグネチックスターラーを作動させてかき混ぜつつヒ化水素ガスを発生させ, 90 秒間ガス捕集容器にヒ化水素を捕集する. 次に, 四方コック (Fig. 1-C) を“スイープ”位置に回して, 補助アルゴンガスを反応容器を経て捕集容器へ流して, 捕集したヒ化水素ガスと水素ガスを瞬間的にアルゴン-水素フレイム中へ導入する. このとき同時に記録計を作動させてヒ素の原子吸光値を測定する. 別にヒ素標準溶液を加えない試薬ブランク溶液について同様に測定し, ブランク値を差し引いて試料中のヒ素量を求める.

原子吸光法の測定条件は次のとおりである.

波長: 1937 Å

スリット幅: 0.1 mm

ランプ電流: 15 mA

アルゴン流量: 8.0 l/min

(1.5 kg/cm² G)

水素流量: 7.0 l/min

(0.4 kg/cm² G)

補助アルゴン流量: 4.0 l/min (2.0 kg/cm² G)

ただし, 空気-アセチレン流量計の目盛の読み

3 実験結果と考察

3.1 ヒ化水素発生に及ぼす酸性度の影響

2.3 の標準操作に従ってヨウ化カリウムおよび塩化第一スズの共存下において, ヒ化水素を発生させる際の酸性度の影響を塩酸溶液を用いて検討した. その結果を Fig. 2 に示す.

Fig. 2 から, ヒ化水素による一定の吸光値を得るため

Fig. 2 Effect of acidity

As: 1.0 $\mu\text{g}/20\text{ ml}$; KI: 1.6%; SnCl_2 : 0.8%; Zn: 2 tablets; Gas sampling time: 90 sec; —○— As(III); —△— As(V)

に必要な酸性度は、ヒ素(III) およびヒ素(V) のいずれの場合についても 1.5~3*N* 塩酸酸性であることがわかる。したがってこの実験では反応溶液の酸性度を 2*N* 塩酸酸性に保つことにした。なお、塩酸のかわりに硫酸を用いて同様の検討を行なったところ、2*N* 硫酸酸性においては 2*N* 塩酸酸性の場合とまったく同一の吸光値が得られた。

3.2 ヒ素の還元におけるヨウ化カリウムおよび塩化第一スズの効果

酸性溶液中で金属亜鉛を用いてヒ素(V) からヒ化水素を発生させる際、ヒ素(V) からヒ素(III) に還元する過程が含まれ、そのための還元剤として古くからヨウ化カリウムおよび塩化第一スズの併用が効果的であることが知られている¹³⁾。しかし、ヒ素(III) からヒ化水素への還元過程にこれらの試薬が示す役割についての報告は見られない。そこで、ヨウ化カリウムおよび塩化第一スズがヒ素(III) からヒ化水素への還元にどのような影響を与えるかについて検討した。その結果、2.3 の標準操作において、(1) 還元剤として亜鉛末錠剤のほかはヨウ化カリウムおよび塩化第一スズのいずれも存在しないときは両者が共存する場合に比べてヒ素(III) からはヒ化水素の収率が約 1/6 であり、ヒ素(V) からはまったくヒ化水素が生成しなかった。(2) ヨウ化カリウムが存在しないと、ヒ素(III) からは約 1/2、ヒ素(V) からは約 1/6 の収率であった。(3) 塩化第一スズが存在しない場合はヒ素(III) およびヒ素(V) のいずれも約 1/2 の収率であった。(4) ヨウ化カリウムおよび塩化第一スズ

の両者が共存すると、ヒ化水素の発生量が最大となり、しかもヒ素(III) とヒ素(V) の酸化状態に関係なく一定の吸光値を与えた。

以上のことから、ヨウ化カリウムおよび塩化第一スズの存在はいずれもヒ素(III) およびヒ素(V) からヒ化水素への還元を促進する役割を果たしており、顕著な正の寄与を与えることが明らかである。そこで 2*N* 塩酸酸性において両試薬の一方の濃度を固定し、他方の添加量を変化させて好適な濃度を検討したところ、Fig. 3 および 4 に示すようにヨウ化カリウム濃度は 0.4% 以上、また塩化第一スズ濃度は 0.2% 以上に保てばよいことがわかった。

Fig. 3 Effect of potassium iodide concentration

As(III): 1.0 $\mu\text{g}/20\text{ ml}$; SnCl_2 : 0.8%; Zn: 2 tablets; Acidity: 2*N* in HCl; Gas sampling time: 90 sec

Fig. 4 Effect of stannous chloride concentration

As(III): 1.0 $\mu\text{g}/20\text{ ml}$; KI: 1.6%; Zn: 2 tablets; Acidity: 2*N* in HCl; Gas sampling time: 90 sec

3.3 亜鉛量の影響

2.3 の標準操作において, ヒ化水素の発生に及ぼす亜鉛量の影響を検討した。亜鉛は通常は粒状亜鉛が用いられているが, この実験では亜鉛末錠剤を用いた。亜鉛末錠剤添加後, 標準操作に従って手ばやく反応容器とガス捕集容器を連結する。この間, ガスの発生はほとんど認められなかった。ついで, マグネチックスターラーを動作させてかくはんすれば亜鉛末錠剤は微粉化されて一様に広がり急激にヒ化水素と水素ガスが発生する。このように亜鉛末錠剤を用いればガス捕集が定量的に迅速化されるので, 粒状亜鉛の使用に比べてはるかに好つごうである。この場合 50 ppb 以下の濃度では, 亜鉛末錠剤は 1 個でじゅうぶんであるが, 念のためこの実験では亜鉛末錠剤を 2 個添加することにした。

3.4 反応時間の影響

2.3 の標準操作において, 亜鉛を添加してからガスを捕集してフレームに導入するまでの時間, すなわちヒ化水素の発生に及ぼす反応時間の影響を検討した。その結果, 反応時間が 60 秒以上で最大かつ一定の吸光値が得られることがわかった。したがってこの実験では反応時間を 90 秒に保つことにした。

3.5 ヒ素の回収率

2.3 の標準操作に従って, いったんヒ化水素を発生させて吸光値を記録したのち, その反応溶液について再度亜鉛末錠剤を添加し, この操作をくりかえして吸光値を測定した。その結果, 2 回めの操作ではヒ素の原子吸光値はほとんどゼロであり, 溶液中にヒ素は残存しないことが確かめられ, 1 回の操作でヒ素の回収率はほぼ 100% であることがわかった。

3.6 検量線

以上の検討結果から検量線作成のための標準操作を 2.3 のように定めた。この操作において, ヒ素(III) 溶液について濃度を種々変えて検量線を作成したところ, ヒ素 1 $\mu\text{g}/20\text{ ml}$ (50 ppb) 以下で良好な直線関係が得られた。本法の感度は 1% 吸収で 0.014 $\mu\text{g}/20\text{ ml}$ であり, さらに 1.0 $\mu\text{g}/20\text{ ml}$ のヒ素溶液について, 本法の精度を 10 回のくりかえし実験によって求めたところ, 相対標準偏差は 2.6% であった。ヒ素(V) の標準溶液を用いてもまったく同様の結果が得られた。

3.7 共存イオンの影響

本法ではヒ化水素蒸気からアルゴン-水素 フレーム中

で原子化されたヒ素 (0) を直接ヒ素光源で測定しているので, 原理的には共存化学種の妨害は考えられない。しかし水溶液中での還元剤によるヒ素のヒ化水素への還元過程において共存種の干渉の有無を検討する必要がある。そこで, 河川水, 海水および諸種の排水などに通常含まれやすい陽イオンおよび陰イオンについて, 2.3 の操作において, ヒ素を 1.0 μg 含む場合に諸種の塩類を添加してその影響を検討した。その結果を Table I に示す。

Table I Permissible amount of foreign ions (within 5% error)

Ion	Added as	Limit (μg)
Pb ²⁺	Pb(CH ₃ COO) ₂	150
Sb ³⁺	SbCl ₃	220
Se ⁴⁺	H ₂ SeO ₃	7
S ²⁻	Na ₂ S	200

Followings are tolerable $\leq 5\text{ mg}$: Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Ag⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Te⁴⁺, Bi³⁺, NH₄⁺, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, CH₃COO⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, SO₃²⁻, CN⁻, SCN⁻, BO₃³⁻, MnO₄⁻, Cr₂O₇²⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻; As: 1.0 $\mu\text{g}/20\text{ ml}$

大部分の陽イオンおよび陰イオンはヒ素に対して 5000 倍程度の共存ではほとんど影響しなかった。しかしセレン(IV) はかなり妨害し, ヒ素の 7 倍量, また鉛, アンチモン(III), 硫化物の各イオンは, それぞれヒ素の 150 倍, 220 倍, 200 倍以上存在すると負の誤差を与える傾向が認められた。

一方, 高い酸性度 (5N) の場合には, ヨウ化カリウムおよび塩化第一スズを加えなくても亜鉛だけでヒ化水素を発生する。しかし, 銅(II), 鉄(III), コバルト(II), クロム(III), ニッケル(II), 水銀(II), 硝酸, 重クロム酸などの多数のイオンがヒ化水素の発生を妨害することが認められた。また, この場合ヒ素(V) についてはヒ素(III) に比べてヒ化水素の発生率がきわめて低いことがわかった。以上, ヨウ化カリウムと塩化第一スズの添加は低い酸性度においてヒ化水素の発生に効果的であるばかりでなく, 共存イオンの干渉を大幅に抑制する役割を果たしていることがわかる。

4 実試料への応用

本法を実試料の分析に適用する試みとして各種試水中のヒ素の定量に応用した。

4.1 試料採取

試料は JIS¹⁴⁾ の方法に準じて採取した。なお, 採水容器はポリエチレン製のものを使用し, 1 回の採水量は

2~5 l とし、採水直後、試料 1 l につき塩酸 10 ml を添加した。これを検水として分析に供試した。

4.2 定量操作

検水の 20 ml (ヒ素濃度が 50 ppb 以上の場合には適宜希釈して、ヒ素として 1 μ g 以下を含むようにする) をとり、以下 2.3 の標準操作に従って操作した。

4.3 分析結果

本法により種々の排水、河川水および海水中のヒ素の定量を行なった。その結果の数例を Table II に示す。

Table II Determination of arsenic in various types of water

Sample	As added (ppb)	As found (ppb)
Waste water A	—	400
" B	—	244
" C	—	64
" D	—	148
" E	—	160
" E†	40	195
River water A	—	N. D.††
" A†	40	40
Sea water A	—	N. D.††
" B	—	3
" B†	40	44

† Standard addition; †† N. D.=Not detected (<0.7 ppb)

5 結 言

ヒ化水素-アルゴン・水素フレイム系による水中の微量ヒ素の原子吸光分析法を研究した。ヒ素からヒ化水素への還元剤に亜鉛末錠剤とヨウ化カリウムおよび塩化第一スズを併用することによって、酸性度を低く保つことが可能となり、しかもヒ素の酸化状態に関係なく一定の吸光値を得ることができた。本報においてはヨウ化カリウムと塩化第一スズがヒ素(III)およびヒ素(V)からヒ化水素への還元を著しく促進することを明らかにした。この方法によれば共存イオンの影響も少なく、迅速かつ高感度で精度よくヒ素の定量ができ、諸種の実試料にじゅうぶん適用できると考えられる。

(1973 年 4 月, 日本化学会第 28 春季年会において発表)

文 献

- 1) 山本勇麓, 熊丸尚宏, 林 康久, 菅家 惇: 本誌, **20**, 347 (1971).
- 2) 山本勇麓, 熊丸尚宏, 林 康久, 大谷 譲: 日化, **92**, 345 (1971).
- 3) 菅家 惇, 林 康久, 熊丸尚宏, 山本勇麓: 同上, **92**, 983 (1971).
- 4) Y. Yamamoto, T. Kumamaru, Y. Hayashi,

M. Kanke: *J. Hyg. Chem. (Japan)*, **17**, 251 (1971).

- 5) Y. Yamamoto, T. Kumamaru, Y. Hayashi, M. Kanke: *Talanta*, **19**, 953 (1972).
- 6) Y. Yamamoto, T. Kumamaru, Y. Hayashi, M. Kanke, A. Matsui: *ibid.*, **19**, 1633 (1972).
- 7) W. Holak: *Anal. Chem.*, **41**, 1712 (1969).
- 8) E. F. Dalton, A. J. Malanoski: *At. Absorption Newsl.*, **10**, 92 (1971).
- 9) R. C. Chu, G. P. Barron, P. A. W. Baumgarner: *Anal. Chem.*, **44**, 1476 (1972).
- 10) Y. Yamamoto, T. Kumamaru, Y. Hayashi, R. Tsujino: *Anal. Letters*, **5**, 419 (1972).
- 11) Y. Yamamoto, T. Kumamaru, Y. Hayashi, M. Kanke: *ibid.*, **5**, 717 (1972).
- 12) 山本勇麓, 熊丸尚宏, 林 康久, 菅家 惇: 本誌, **21**, 379 (1972).
- 13) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd Ed., p. 289 (1959).
- 14) JIS K 0102 (1971).

☆

Atomic absorptiometric determination of ppb level of arsenic in water by arsine-argon-hydrogen flame system combined with use of zinc powder tablets, potassium iodide and stannous chloride as reductant. Yuroku YAMAMOTO, Takahiro KUMAMARU, Yasuhisa HAYASHI* and Toshihiko KAMADA** (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Hiroshima University, 1-1-89, Higashisenda-machi, Hiroshima-shi, Hiroshima; **Department of Hygiene, Faculty of Medicine, Hiroshima University, 1-2-3, Kasumi-chō, Hiroshima-shi, Hiroshima)

An atomic-absorption spectrophotometric method for the rapid, sensitive and precise determination of arsenic with arsine-argon-hydrogen flame system has been developed. Various factors effected on the evolution of arsine from ppb level of arsenic in water are investigated in detail. The arsine could be rapidly evolved from arsenic solution in 2 N hydrochloric or sulfuric acid by using zinc powder tablets together with potassium iodide and stannous chloride solutions as the reductant. The role of potassium iodide and stannous chloride in the reduction process of both arsenic(III) and arsenic(V) was made clear as follows: (1) Both the potassium iodide and stannous chloride enhance to a large extent the recovery of arsenic as arsine, and the same values in atomic-absorption signal can be obtained either from trivalent arsenic or pentavalent arsenic state, (2) only 90 sec gas sampling time is enough to obtain 100% recovery of arsenic as arsine, (3) the optimum acidity can be lowered and the degree of interference of diverse ions can be reduced to a considerable extent.

The sensitivity of the method for 1% absorption was evaluated to be 0.7 ppb of arsenic and the linearity of the absorption vs. concentration was good up to 1 μ g/20 ml (50 ppb). The precision was estimated to be 2.6% from the results of ten arsenic solutions (50 ppb). The maximum permissible amount of diverse ions was as follows; selenium(IV) 7 μ g, lead(II) 150 μ g, antimony(III) 220 μ g and sulfide ion 200 μ g.

The following ions when present in 5 mg level did not interfere with the determination; Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Te^{4+} , Bi^{3+} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , CN^- , SCN^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , BO_3^{3-} . Recommended general procedure is as follows: Transfer 20 ml of a sample solution containing not more than 1 μg of arsenic into a reaction bottle. Add 2 ml of 12 *N* hydrochloric acid, 1 ml of 40% potassium iodide solution and 2 ml of 10% stannous chloride solution. Swirl the solution to mix thoroughly. After adding two pieces of the zinc tablet (about 0.5 g per a pieces),

immediately connect the reaction bottle to the collection unit and allow the reaction for 90 sec at room temperature by agitating the mixture with a magnetic stirrer. Turn the four-way stopcock to the "sweep" position in order to introduce argon into the system, sweeping the hydrogen and the arsine into the argon-hydrogen flame. Simultaneously record the absorption signal (1937 Å) on a recorder. Finally return the stopcock to the "bypass" position.

The method was applied to analyses of water samples with satisfactory results.

(Received Dec. 25, 1972)

光子計数法を用いた時間分解分光計の試作とその応用

沢田 嗣郎, 鎌田 仁*

(1972 年 12 月 26 日受理)

光子計数法を用いた時間分解分光計を試作した。これはけい光寿命測定のほか、けい光および発光の時間分解スペクトルを記録することができる。また光源を直流キセノンランプなどと置き替えることによりけい光スペクトルを測定できる。装置の時間分解能は約 0.1 n sec である。また簡単に製作できる細い励起用パルス光源を開発した。これは 1 気圧の空気あるいは水素を封入した石英ガラスランプを直径 8 mm の銅パイプに同軸型にそう入したものである。典型的な放電管は decay time 0.5 n sec, 光パルス幅 1.5 n sec である。時間基準は、放電管の光パルスと同期した電流パルスを選んだ。この装置を用いてサリチル酸のけい光寿命を測定した。pH 4 でのけい光寿命は 4.9 n sec であった。これは 1 価アニオンのものと思われる。6*N* 水酸化カリウム水溶液中の 2 価アニオンのけい光寿命は 3.9 n sec であった。さらにメタノール中では 2 成分のけい光寿命が観測され、それぞれ 0.6 n sec, 4.4 n sec であった。短寿命成分は励起状態で分子内プロトン移動したもの、長寿命成分は 1 価アニオンのものと帰属された。メタノール中ではサリチル酸は基底状態で 1 価アニオンと解離平衡していると結論された。

1 緒 言

けい光分光分析は励起分子の溶媒効果, pH などをたくみに利用するが, それらの原理などについては詳細な知見が得られている場合はきわめて少ない。励起分子の挙動は物理化学的にも興味あるところである。けい光寿命の測定はそれら励起分子の溶媒効果, 反応性を知るうえに重要なものである。これまで多くのけい光寿命測定装置が試作されているが, それらを大別すると, ① 直接測定法¹⁾, ② 位相差法²⁾ の二つになる。直接測定法は短い光パルスで分子を励起し, 励起分子からのけい光の

過渡変化を直接測定する方法である。それに対して位相差法は励起光をある周波数で変調し, それによって変調されたけい光との間の位相差を測定することによりけい光寿命を測定する方法である。これらについてはいくつか総説がある³⁾。けい光寿命は通常 10^{-6} sec (μ sec) ~ 10^{-10} sec (0.1 n sec) の間にあるが, 近年エレクトロニクスなどが著しく進歩し, それに伴いけい光寿命もさらに短いものまで測定可能となった。著者らはいくつかの方法で短い光パルスを得ることができ, それと光子計数法とを組み合わせると 1 n sec 前後の時間変化をじゅうぶん正確に測定しうることを明らかにした。これはすでに指摘されているとおり感度の点でもじゅうぶん満足できるものであり, さらにけい光の過渡状態を直接測定で

* 東京大学工学部工業化学科: 東京都文京区本郷 7-3-1