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

きるほか時間分解スペクトルも記録できるため、分析化学をはじめ物理化学、有機光化学、生化学など各方面への応用に有用と思われる。本論文は試作装置の概要と若干の応用について述べる。

2 装 置

2.1 装 置

Fig. 1 は装置のブロックダイアグラムである。励起光パルスを時間基準とし、けい光のフォトンの時間分布を電圧に変換しマルチチャンネルアナライザーで積算するものである。励起光パルスの分光は目的に応じてフィルターあるいは小型分光器で、けい光は分光器で分光する。使用した分光器はそれぞれ JASCO CT25, Nippon Jarrell Ash 0.5 m grating monochromator である。

Fig. 1 Block diagram of the apparatus

(a) H.V. supply; (b) Lamp; (c) Fast discriminator; (d) Delay; (e) Monochromator; (f) Cell; (g) Motor; (h) Constant fraction timing discriminator; (i) Time to amplitude converter; (j) Single channel pulse height analyzer; (k) Display; (l) Multi channel pulse height analyzer; (m) XY recorder

time to amplitude converter (TAC), constant fraction timing discriminator (CFTD) はそれぞれ Ortec 437 A, Ortec 453 を用いた。TAC はけい光のフォトンの時間分布を電圧高さに変換するもの、CFTD は光電子増倍管からのフォトンに対応する電流パルスの大きさの変動に基づくタイミングのジッターを補償するもので時間分解能に影響を与える。さらにディスクリレベルを SN 比が最も高くなるよう設定する。使用した光電子増倍管は RCA 8850 である。印加電圧は 2150 V, 分割抵抗値などはすべてメーカー指定の方法によった。マルチチャンネルアナライザー (MCPHA) は 256 ch の NAIG D171, D161 を使用した。Delay は、光電子増倍管の飛行時間などによる時間遅れを調整するためのものである。時間分解スペクトルを記録するためには TAC 出力パルスをシングルチャンネルアナライザーである適当なウィンドウ幅で選択し、同時に分光器で波長掃引すればよい。光パルス波形をいろいろな時間分解能で測定した結果、波形の相似性、再現性から 0.1 n sec 程度の分解能を有すると見積もられた。数時間以上にわたって測定を要する場合、温度変化などによるドリフトの影響が無視できない。短時間での測定では 0.1 n sec 以下の時間分解も可能である。励起用パルス光源をキセノンランプなどに置き換えればけい光スペクトルが測定できる。その時は光子計数用の光電子増倍管を一般的な微小光測用の光電子増倍管に置き替える。

2.2 放電管

Fig. 2 は試作した放電管の構造を示したものである。全体を同軸構造とし浮遊容量などを極力小さくするようにくふうした結果、短い光パルスが得られた。放電管は内径 8 mm, 長さ 80 mm の銅パイプの幅に約 1 気圧の水素ガスあるいは乾燥空気を封入した石英ガラス製のランプを入れたものである。空気封入放電管は、300~400 nm にわたり数本の窒素の発光バンドが見られ連続光は得られない。300 nm 以下の波長の励起光を必要とする場合は水素封入放電管を使用した。どちらもパルス時間幅などはほとんど同じであった。Fig. 3 は窒素の (0,0) バンド, 337.1 nm の発光の時間変化を測定したもので、半値幅 1.5 n sec, decay time 0.5 n sec が得られている。浮遊容量を小さくし、電極間隔を 0.5 mm 程度に調整すると、半値幅 1 n sec 程度まで下げることが可能である。光パルス幅を短くすると、それに伴い発光強度は弱くなる。この放電管は自走型であり、くりかえし周波数は印加電圧、充電抵抗値、浮遊容量などにより自然に決まる。本装置では、印加電圧は 4~6 kV, くりかえ

Fig. 2 Schematic diagram of the flash lamp

A, C : NR, BNC connector; B : Air or hydrogen filled flash lamp

Fig. 3 Profile of air filled flash lamp

The wavelength is 337.1 nm.

し周波数は 10 kHz~20 kHz である.

2.3 時間分解スペクトル

Fig. 4 は励起光源として用いる水素封入放電管の発光の時間分解スペクトルを測定したものである. サンプルングの時間幅はシングルチャンネルアナライザーのウィンドウ幅で決まるが, この場合は 0.25 n sec である. 連続スペクトルは水素の発光であり, 数本存在するバンドスペクトルは混入した窒素のものである. 波長の分解能は分光器のほか使用するマルチチャンネルアナライザーのチャンネル数などにより決まる. 強い発光の場合 1 サイクルの励起光パルスに対して 2 個以上のフォトンを検出する確率が增大するが, TAC では先行するパルス

Fig. 4 Time resolved spectra of hydrogen flash lamp

Time-resolution is 0.25 ns.

のみを計測するため誤差を生ずる。その場合には波形の補正が必要となる³⁾が、本実験ではスリットなどで発光を弱くし特に補正は行なわなかった。

3 応 用

3.1 サリチル酸のけい光寿命

本装置によりサリチル酸のけい光寿命を種々の溶媒について測定した結果を Table I に示す。寿命既知と考えられるナフタレン、POPOP などの試料について、本装置で測定を行なったところ文献値⁴⁾とよく一致することを確認した。Fig. 5 はメタノール中の 1 mM のサリチル酸のけい光スペクトルである。励起光は 300 nm、波長は未補正である。Weller⁵⁾ はけい光のストークスシフトが大きい点について検討している。それによると、サリチル酸は基底状態で分子内水素結合しており、けい光は励起状態でプロトンが分子内移動した両性イオンのものであるとしている。すなわち、これは、励起状態で

の酸塩基性の検討結果からも期待される。メタノール中のサリチル酸のけい光寿命を種々の波長で測定すると、

Table I Results of lifetime measurement

	Amphoteric ion	Monovalent anion	Divalent anion
Maximum fluorescence wavelength (nm)	450	420	390
Salicylic acid 0.1 mM pH 4	—	4.9	—
" 0.1 mM 6N KOH	—	—	3.9
" 1.0 mM methanol	0.6	4.4	—
" 1.0 mM benzene	0.7	—	—

Unit : nsec

Fig. 5 Fluorescence spectrum of 1 mM salicylic acid in methanol

Excitation wavelength is 300 nm.

Fig. 5 では単一成分のけい光スペクトルのように見えるにもかかわらず、Table I に示したように二つの成分に対応する寿命値が得られる。Fig. 6 は 420 nm におけるけい光の時間変化を示したものである。Fig. 7 はけい光の減衰過程を片対数グラフにプロットしたものでこれから二つの指数関数よりなっていることがわかる。その寿命の大きさを、水溶液およびベンゼン中での寿命と比較した結果、短寿命成分は励起状態でプロトン移動した結果生成する両性イオンのもの、長寿命成分は 1 価アニオンのものと考えられる。これはまた 450 nm における、

Fig. 6 The decay curve of fluorescence of salicylic acid

Fig. 7 Semilogarithmic plot of the decay curve

メタノール中のサリチル酸のけい光の寿命は、短寿命成分のみ観測されることから明らかである。両性イオンのけい光の生成過程がアニオンのそれと比較しほとんど遅れがみられないことから、分子内水素移動は励起状態できわめてすみやかに平衡が達成されると思われる。またメタノール中で観測されたアニオンは基底状態で中性サリチル酸と解離平衡して存在していると考えられる。ベンゼン溶媒中ではアニオンのものと考えられる長寿命成分のけい光は観測されないが、それはベンゼンはメタノールと比較し、誘電率が小さくまた非プロトン性溶媒であることから理解される。なお、短寿命成分の寿命値は励起光パルスの立ち下りの影響をうけると思われるので Brody の方法⁶⁾により補正した。

文 献

- 1) R. G. Bennet : *Rev. Sci. Instr.*, **31**, 1275 (1960).
L. M. Bollinger, G. E. Thomas : *ibid.*, **32**, 1044 (1961).
- 2) R. Lumry, A. Müller, H. Kokubun : *ibid.*, **36**, 1214 (1965).
- 3) W. R. Ware (A. A. Lamola, Ed. : "Creation and Detection of the Excited State", Vol. 1A, (1971), (Marcel Dekker Inc.).
- 4) I. B. Berlman : "Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules", (1965), (Academic Press, New York and London).
- 5) A. Weller : *Z. Elektrochemie*, **60**, 1144 (1956).
- 6) S. S. Brody : *Rev. Sci. Instr.*, **28**, 1021 (1957).

☆

Time-resolved spectrometer with a single photon counting technique and its application.

Tsuguo SAWADA and Hitoshi KAMADA (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo)

A time-resolved spectrometer was made with a single

photon counting technique. This instrument is suitable for measuring fluorescence lifetime and transient behavior of fluorescence. And the time-resolved emission spectrum of a spark discharge is also recorded. The light source and fluorescence were dispersed with a small monochromator. In a single photon counting technique, the time of the emission of individual fluorescence photon is measured electronically with Ortec 437 A time to amplitude converter (TAC), the reference time zero being the initial rise of current pulse related in time to the pulsed light. The time-distribution of single photons is accumulated with NAIG D161 and D171 multichannel pulse height analyzer. RCA 8850 photomultiplier was used for detecting single photons. The time-resolution obtained experimentally was about 0.1 nsec. The pulsed light source which is simple to be constructed and its use was developed. This lamp filled with air or hydrogen at 1 atm was operated in a relaxation mode at a usual repetition rate of 10 kHz. The decay time and the width of half-maximum as measured with the above apparatus were 0.5 nsec and 1.5 nsec. In the lamp operated in air, most of the emission is between 300 nm and 400 nm, which is primarily from the $C^3\pi-B^3\pi$ transition of nitrogen.

In this paper, the typical air-filled flash lamp decay and the time-resolved spectrum of the hydrogen flash lamp are shown. The use of the apparatus is illustrated by salicylic acid. At pH4, the fluorescence lifetime was 4.9 nsec, which correspond to that of singly ionized species, whereas in 6 N KOH solution the lifetime of doubly ionized salicylic acid was 3.9 nsec. In organic solvents such as methanol, the decay curve of fluorescence was composed of two exponents. The shorter lifetime was 0.6 nsec and the longer was 4.4 nsec. The shorter lifetime seems to correspond to that of the zwitterion formed due to intramolecular proton transfer in the excited state. The existence of the longer exponent shows that a slight amount of salicylic acid exists as singly ionized species in the ground state.

(Received Dec. 26, 1972)