of fluoride. Addition of the cetyltrimethylammonium chloride (CTC) as a surfactant to the Zr-XO complex resulted in giving a bathochromic shift as well as a remarkable increase in absorbance. By the aid of CTC, a more sensitive method has been developed for the determination of ultramicro amounts of fluoride based on the above catalytic reaction. The analytical procedure was as follows. A 10 cm³ aliquot of the sample solution containing less than 100 ppb of fluoride, 1 cm³ of 2×10^{-4} mol dm⁻³ XO and 1 cm³ of 0.1 % CTC solution (in 3.00 mol dm⁻³ HCl) were placed in a test tube. One cubic centimeter of 2×10^{-4} mol dm⁻³ slightly hydrolyzed zirconium solution (in 0.02 mol dm⁻³ HCl) was then added to the solution and the test tube placed in a water bath at 25 °C. The absorbance was measured at 605 nm against

water at 40 min after the addition of the slightly hydrolyzed zirconium solution. By this method, fluoride ion ranging from 5 ppb to 100 ppb can be determined. Sulfate, phosphate, aluminum and iron(III) showed interferences in this method. The proposed method was applied to the determination of fluoride separated from water samples (tap and well water) by a micro-diffusion method using hexamethyldisiloxane.

(Received Sept. 30, 1981)

Keyword phrases

determination of fluoride ion; catalytic reaction; zirconium-Xylenol Orange-cetyltrimethylammonium chloride complex; spectrophotometry.

シンクロ蛍光法による多環芳香族化合物の定量法

古沢 源久[®], 橘 正樹*, 林 裕二**

(1981 年 10 月 20 日受理)

アントラセン, カルバゾール, ペリレン, ナフタセン, ジベンゾフラン, アセナフテン, フルオレン, ナフタレン, フェナントレン, ピレン, フルオランテン, クリセン及びビフェニルの 13 種類の蛍光性多環芳香族化合物のシンクロ蛍光法による定量法について検討した. この結果, 3 nm から 7 nm の狭い波長間隔で測定しても比較的強いシンクロ蛍光強度を示し, シンクロ蛍光法の特性を生かした分析を実施しうる物質は, アントラセン, カルバゾール, ペリレン, ナフタセン, ジベンゾフラン, アセナフテン及びフルオレンであった. これらの物質を定量する際の最適波長間隔, 分析精度, 共存物質が比較的多量に含まれている場合の影響, 同時定量の可能性など, 定量に必要な諸条件について検討した. これらの結果をフェナントレン中の不純物の分析に応用したところ, 少量のカルバゾールとアントラセンを容易に同時定量しうる事が認められた.

1 緒 言

シンクロ蛍光法は Lloyd¹⁾ によって導入された方法であり, 励起波長と蛍光波長との間の間隔 (以下波長間隔という) を一定に保ちながら, 両波長を同時に変えてスペクトルを測定し, その強度から定量する方法である. シンクロ蛍光法でスペクトルを測定すると, スペクトルが見れる波長範囲が小さくなり, 又, 波長間隔によってはスペクトルを示さない場合があるので, シンクロ

蛍光定量法は通常法に比して選択性が増加することと, 多成分の同時定量が容易になる利点を持っている. シンクロ蛍光法による多環芳香族化合物の分析法が報告^{2)~4)}されているが, シンクロ蛍光法の利点を生かした定量を実施するためには, 基礎データが不十分である.

本論文においては, アントラセン, カルバゾール, ペリレン, ナフタセン, ジベンゾフラン, アセナフテン, フルオレン, ナフタレン, フェナントレン, ピレン, フルオランテン, クリセン及びビフェニルの 13 種類の蛍光性多環芳香族化合物のシンクロ蛍光スペクトルについて検討した. この結果, アントラセン, カルバゾール, ペリレン, ナフタセン, ジベンゾフラン, アセナフテン及びフルオレンは, 3 nm から 7 nm の狭い波長間隔

* 山梨大学工学部工学基礎教室 : 山梨県甲府市武田 4-3-11

** 現在 トキコ (株) 山梨工場 : 山梨県中巨摩郡橋形町 吉田 1000

で測定しても比較的強いシンクロ蛍光強度を示すことが判明し、これらの物質はシンクロ蛍光法の長所を生かした分析を行いうる可能性があることが認められた。従って、これらの物質を定量する際の最適波長間隔、分析精度、共存物質が比較的少量に含まれている場合の影響、同時定量の可能性などについて検討した。この際の共存物質の影響は、先に述べた 13 種類の物質の外にアントラキノン、9-フルオレノン及びフェナントレンキノンについて検討した。この結果、試料に応じてこれらの物質をシンクロ蛍光法により定量することの可能性と限界、並びに定量の可能性がある場合にはその最適条件を選定するために必要な基礎データが得られたので、これらの結果について報告する。この結果をフェナントレン中の不純物の分析に応用したところ、0.1% までのカルバゾールと 0.05% までのアントラセンを簡便でかつ迅速に同時定量することができた。

2 実験の部

2.1 装置及び試薬

分光蛍光光度計：日立製 650-10S 型を使用した。記録計は日立 056 型、光源は 150 W キセノンランプ、セルは 10 mm×10 mm×45 mm のものを使用した。励起及び蛍光側のスリットは、それぞれ波長幅で 2 nm 又は 3 nm にセットした。

シンクロヘキサン：市販特級品を使用した。

アントラセン：分別結晶法⁵⁾により大部分のカルバゾールを除去した。次に、酢酸と *o*-ジクロロベンゼンとの混合溶媒に溶解した。キサントヒドロールと塩酸を加えて加熱し、冷却後析出した結晶を分離した。更に、帯域溶融法により精製した。

クリセン：*o*-ジクロロベンゼンを溶媒として、無水マレイン酸処理を行った。ベンゼンに溶解し、85% 硫酸で洗浄してカルバゾール類を除去した。ベンゼンを揮発させた後、帯域溶融法により精製した。

フェナントレン：無水マレイン酸を加えて溶融した。アセトンに溶解した後、水を添加して析出させた。ベンゼンに溶解した後、85% 硫酸で洗浄した。ベンゼンを揮発させた後、帯域溶融法により精製した。

フルオレン、フルオランテン、カルバゾール、アントラキノン、ジベンゾフラン：*o*-ジクロロベンゼンを溶媒として、無水マレイン酸処理を行った。アントラセンの場合に準じてキサントヒドロール処理を行った後、帯域溶融法により精製した。

ビレン、ビフェニル、9-フルオレノン、アセナフテン、ナフタレン、フェナントレンキノン、ペリレン：いずれも市販品を帯域溶融法により精製した。

ナフタセン：市販品を使用した。

2.2 測定法

アントラセン、カルバゾール、ペリレン及びナフタセ

ンを定量する場合には、それぞれ 0.5 µg/ml, 0.7 µg/ml, 0.05 µg/ml, 0.7 µg/ml を越えないように、試料のシンクロヘキサン溶液を調製し、波長間隔を 3 nm にセットして（スリットは波長幅で 2 nm）、シンクロ蛍光スペクトルを測定する。377 nm, 333 nm, 438 nm, 472 nm における強度をベースライン法により求め、検量線からそれぞれを定量する。標準には、0.5 µg/ml ジベンゾフラン溶液の 302 nm におけるシンクロ蛍光強度を、6 nm の波長間隔で測定した値を使用する。フェナントレン中のカルバゾールとアントラセンを定量する場合には、50 µg/ml の濃度の試料溶液を調製し、同様な方法でシンクロ蛍光強度を求め、フェナントレン共存下で作成した検量線を使用して定量する。

ジベンゾフラン、フルオレン及びアセナフテンを定量する場合には、それぞれ 0.1 µg/ml, 0.08 µg/ml, 1 µg/ml を越えないように試料のシンクロヘキサン溶液を調製する。波長間隔を 6 nm（アセナフテンの場合には 7 nm）にセットして（スリットは波長幅で 3 nm）、シンクロ蛍光スペクトルを測定し、302 nm, 307 nm, 321 nm の強度からそれぞれを定量する。この際の標準には、0.1 µg/ml ジベンゾフラン溶液のシンクロ蛍光強度を使用する。

3 結果及び考察

3.1 シンクロ蛍光スペクトル及びシンクロ蛍光強度

先に記載した 13 種類の蛍光性多環芳香族化合物について、波長間隔を 2 nm から 8 nm まで変えて、シンクロ蛍光スペクトルを測定した。溶媒には、シンクロヘキサンを使用した。測定波長間隔を広くしても、共存物質の影響を小さくするという点からは利点がないので、波長間隔を変えるのは 8 nm までとした。測定の際には、装置の励起側と蛍光側のスリット幅を、それぞれ波長幅で 2 nm にセットし、6 nm の波長間隔で測定したジベンゾフラン溶液 (0.500 µg/ml) の 302 nm におけるシンクロ蛍光強度を 80 目盛に合わせ、これを標準とした。シンクロ蛍光スペクトルの強度が小さいかあるいは現れない場合には、溶液の濃度を適宜濃くして（最高濃度は 50 µg/ml）、その溶液の吸光度が 0.05 (1 cm セル) を著しく越えない波長領域内で測定した。得られたシンクロ蛍光スペクトルから、最大ピークの高さをベースライン法により測定して、シンクロ蛍光強度を求めた。ペリレン、フルオレン、アセナフテン、ナフタセン、ジベンゾフラン、カルバゾール及びアントラセンについての実験結果は Fig. 1 に示すとおりであり、比較的強いシンクロ蛍光強度を示すことが認められる。これ

Table 1 Synchronous fluorescence intensities of naphthalene, biphenyl, pyrene, fluoranthene, phenanthrene, and chrysene

Substance	Concentration (μg/ml)	Wavelength range (nm)	Wavelength interval (nm)	Synchronous spectrum		
				Peak (max.) (nm)	Intensity†	Range (nm)
Naphthalene	50	300~500	3	314	6	305~330
"	"	"	6	319	13	305~330
Biphenyl	50	"	3	—	2††	~310
"	"	"	6	—	4††	~310
Pyrene	0.2	"	6	—	0	—
"	20	380~500	3	—	0	—
Fluoranthene	1	300~500	6	—	0	—
"	50	420~500	3	—	0	—
Phenanthrene	50	310~500	3	347	16	335~360
"	"	"	6	346	15	335~365
Chrysene	1	300~500	6	—	0	—
"	20	340~500	3	363	30	350~370

† Synchronous fluorescence intensity (wavelength interval=6 nm) of 0.500 μg/ml dibenzofuran solution at 302 nm was taken as 80 div.

†† Intensity at 300 nm

Fig. 1 Synchronous fluorescence intensities at various wavelength intervals

(1) Perylene, 0.050 μg/ml; (2) Fluorene, 0.301 μg/ml; (3) Acenaphthene, 6.35 μg/ml; (4) Naphthalene, 0.776 μg/ml; (5) Dibenzofuran, 0.500 μg/ml; (6) Carbazole, 0.700 μg/ml; (7) Anthracene, 0.500 μg/ml; Standard: Synchronous fluorescence intensity of dibenzofuran solution (0.500 μg/ml, wavelength interval=6 nm) was taken as 80 div.

ら以外の物質の主な実験結果は Table 1 に示すとおりであり, シンクロ蛍光強度が弱いあるいは現れないことが認められる. Fig. 1 に記載した物質については, シンクロ蛍光法により定量することの効果が期待できるが, Table 1 に記載のものについては効果があまり期待できない. 従って, Fig. 1 に記載の物質について, シンクロ蛍光法により定量するために必要な諸条件について検討した. Fig. 1 から, シンクロ蛍光強度は測定波長間隔により異なるので, 定量の際には強度の変動が最小となるように, 波長間隔を選定することが必要である. 波長間隔が異なった場合に, シンクロ蛍光強度に及ぼす影響がなるべく小さくなるような波長間隔をそれぞれの物質について選ぶと, アントラセン, カルバゾール, ペリレン及びナフタセンの場合には 3 nm, ジベンゾフラン及びフルオレンの場合には 6 nm, アセナフテンの場合には 7 nm が最適である. それぞれの物質について, この最適波長間隔で測定した場合のシンクロ蛍光スペクトルは, Fig. 2, Fig. 3 に示すとおりであった. Fig. 2 から, アントラセンは 377 nm, カルバゾールは 333 nm, ペリレンは 438 nm, ナフタセンは 472 nm に極大を示す. Fig. 3 から, ジベンゾフランは 302 nm, アセナフテンは 321 nm, フルオレンは 307 nm に極大を示す.

シンクロ蛍光法は多成分の同時定量が可能であることが一つの特徴である. 被定量物質についての最適波長間隔が一致しない場合には, Fig. 1 の実験結果から誤差が最小となるように波長間隔を選定することが必要である. 測定波長間隔が異なると, シンクロ蛍光スペクトルの極大波長が変動する 경우가多く, 2 nm から 6 nm まで波長間隔を変えると, ナフタセンとペリレンは 1 nm 程度, カルバゾールは 2 nm 程度, アントラセンは 4 nm 程度いずれの場合にも長波長側に変動した. ジベンゾフランとアセナフテンは波長間隔を 4 nm から 7 nm まで変えてもほとんど変動しなかったが, フルオレンは

Fig. 2 Synchronous fluorescence spectra of carbazole, anthracene, perylene, and naphthacene

(1) Carbazole; (2) Anthracene; (3) Perylene; (4) Naphthacene; Wavelength interval: 3 nm

Fig. 3 Synchronous fluorescence spectra of dibenzofuran, acenaphthene, and fluorene

(1) Dibenzofuran, wavelength interval ($\Delta\lambda$)=6 nm; (2) Acenaphthene, $\Delta\lambda$ =7 nm; (3) Fluorene, $\Delta\lambda$ =6 nm

3 nm 程度長波長側に変動した。又、シンクロ蛍光スペクトルの形状は、測定波長間隔が広くなるとスペクトル幅が広くなること以外に、物質によってはスペクトルに肩が現れ、次に二つのピークになるものがみられた。

Fig. 1 に示す物質のうちでは、アセナフテンは 4 nm から、フルオレンとアントラセンは 7 nm から、カルバゾールは 8 nm からスペクトルの分裂がみられた。

Table 1 から、ナフタレン、フェナントレン及びクリセンは、強度は小さいがシンクロ蛍光スペクトルを示すことが認められる。しかし、ピフェニル、ピレン及びフルオランテンの場合には、その強度が極めて小さいか又はスペクトルが観測されない。フェナントレンはアントラセンと同じ極大波長をもつシンクロ蛍光スペクトルを示すことが従来報告³⁾されているが、本実験においては、このようなスペクトルは観測されなかった。従来の報告においては、フェナントレン中の不純物であるアントラセンを測定したものと推定される。クリセンは 3 nm の波長間隔で測定した場合、二つの極大をもつスペクトルが現れることが従来報告⁴⁾されているが、本実験においては、363 nm に一つの極大をもつ弱いシンクロ蛍光スペクトルが観測されたのみである。従来の測定の方のピークは不純物によるものであると考えられる。

3.2 検量線

3.1 に記載されているそれぞれの物質の最適波長間隔でシンクロ蛍光スペクトルを測定し、特性波長におけるシンクロ蛍光強度を求めて、アントラセン、カルバゾール、ベリレン、ナフタセン、ジベンゾフラン、フルオレン及びアセナフテンの検量線を作成した。最適波長間隔が 3 nm の場合には、励起と蛍光側のスリット幅をそれぞれ波長幅で 2 nm にセットし、0.500 $\mu\text{g/ml}$ ジベンゾフラン溶液の 302 nm におけるシンクロ蛍光強度を、6 nm の波長間隔で測定した値を標準として、それぞれの物質のシンクロ蛍光強度を求めた。波長間隔が 6 nm 又は 7 nm の場合には、微量まで定量するために、スリット幅をそれぞれ波長幅で 3 nm にセットし、装置の感度も高め、0.100 $\mu\text{g/ml}$ ジベンゾフラン溶液の値を標準とした。アントラセンの検量線は 0~0.5 $\mu\text{g/ml}$ の濃度範囲で、カルバゾールは 0~0.7 $\mu\text{g/ml}$ 、ベリレンは 0~0.05 $\mu\text{g/ml}$ 、ナフタセンは 0~0.7 $\mu\text{g/ml}$ 、ジベンゾフランは 0~0.1 $\mu\text{g/ml}$ 、フルオレンは 0~0.08 $\mu\text{g/ml}$ 、アセナフテンは 0~1 $\mu\text{g/ml}$ の範囲で、いずれも原点を通る直線関係を示した。

3.3 再現性

シンクロ蛍光法により定量する際の精度は、測定波長間隔のセットの正確さ並びに波長間隔の変化に対するシンクロ蛍光強度の変動割合の大きさが関係している。波長間隔のセットに誤差が生じて、シンクロ蛍光強度の

変動割合が小さい場合には, この誤差による影響がある程度カバーされる. 本実験に使用した装置では, 測定波長間隔のセットに最大 ± 0.5 nm の誤差を生じた. 波長間隔の変化に対するシンクロ蛍光強度の変動割合は, Fig. 1 にみられるように物質により, 又測定波長間隔により異なる. 3・2 に記載した検量線の測定条件で, 最も変動割合が大きいのはアントラセンであり, 小さいのはペリレンとジベンゾフランである. 従って, これらの物質を例として再現性について実験した. $0.50 \mu\text{g/ml}$ アントラセン溶液, $0.050 \mu\text{g/ml}$ ペリレン溶液及び $0.10 \mu\text{g/ml}$ ジベンゾフラン溶液を使用し, それぞれの溶液のシンクロ蛍光強度を 80 目盛に合わせた後, それぞれ 20 回測定を繰り返した. この結果は Table 2 に示すとおりであった. アントラセンの場合には, 波長間隔の変化に伴う強度の変動が大きいために誤差が大きいが, 強度の変動が小さいペリレンとジベンゾフランの場合には, 通常の蛍光法で定量する際の誤差と大差がない.

3・4 共存物質の影響

被定量物質の特性波長において, 共存物質がシンクロ

Table 2 Reproducibility of synchronous fluorescence intensity of anthracene, perylene, and dibenzofuran

Substance	Range†	Mean value†	Coefficient of variation† (%)
Anthracene	76.2~82.7	79.5	2.1
Perylene	79.2~80.6	79.9	0.5
Dibenzofuran	79.7~81.3	80.5	0.7

† The results for 20 measurements

蛍光を示す場合の影響は, Fig. 2, Fig. 3 及び Table 1 からその概要を知ることができる. Fig. 3 から, ジベンゾフランとフルオレンは相互に影響を示すので, この混合物の定量は困難である. Table 1 及び Fig. 3 から, ナフタレン, フルオレン及びジベンゾフランはアセナフテンの定量に, ビフェニルはジベンゾフランとフルオレンの定量に, アセナフテンはカルバゾールの定量に影響を示すことが認められる. 実験の結果, アセナフテンの定量の際にナフタレンでは同量, フルオレンあるいはジベンゾフランでは $1/3$ 程度共存すると 2% 程度の影響を与えることが認められた. 又, ジベンゾフラン, フルオレンの定量の場合にはビフェニルがそれぞれ 30 倍, 50 倍, カルバゾールの定量の場合にはアセナフテンが 10 倍共存すると同程度の誤差を与えた. この外に, ペリレンはその強度が大きいために, 0.5 倍量以上共存するとナフタセンの定量に影響することが認められた.

次に, 共存物質が被定量物質のシンクロ蛍光を吸収する場合の影響について検討した. 先に記載の 13 種類の物質以外にアントラキノン, フェナントレンキノン及び 9-フルオレノンについても検討した. 影響を検討する物質の紫外吸収から, シンクロ蛍光強度に及ぼす誤差が 2% 程度になる濃度を算出した. これらの結果は Table 3 に示すとおりであった. この際, 3・2 に記載の検量線を作成した際と同じ測定条件で比較した場合に, 吸収に基づく影響のほうがシンクロ蛍光に基づくものよりも大きい場合について, その値を求めた. 又, 共存物質の濃度は $50 \mu\text{g/ml}$ までとした. Table 3 の結果は共存物質の影響の実験結果とよく一致し, 消光による影響は認め

Table 3 Maximum concentration of substances showing no interference due to absorption

Substance	Concentration of substance ($\mu\text{g/ml}$)						
	302 nm†	307 nm†	321 nm†	333 nm†	377 nm†	438 nm†	472 nm†
Perylene	2	2	2	1	0.2	—	SF††
Fluoranthene	0.5	0.3	0.2	0.2	0.7	>50	>50
Pyrene	0.2	0.1	0.03	0.02	20	>50	>50
Naphthalene	2	2	SF††	50	>50	>50	>50
Biphenyl	SF††	SF††	>50	>50	>50	>50	>50
Naphthacene	0.1	0.5	2	2	1	0.2	—
Chrysene	0.07	0.07	0.07	1	50	>50	>50
Acenaphthene	0.1	0.1	—	SF††	>50	>50	>50
Fluorene	SF††	—	SF††	50	>50	>50	>50
Anthracene	1	0.5	0.3	0.3	—	>50	>50
Dibenzofuran	—	SF††	SF††	50	>50	>50	>50
Carbazole	0.2	0.2	0.2	—	>50	>50	>50
Phenanthrene	0.2	1	5	5	>50	>50	>50
Anthraquinone	0.4	0.3	0.2	0.2	10	>50	>50
9-Fluorenone	0.4	0.4	2	5	3	>50	>50
Phenanthrenequinone	0.3	0.3	0.3	0.4	0.5	3	>20

† 302 nm : Maximum wavelength of synchronous fluorescence spectrum of dibenzofuran; 307 nm : Fluorene; 321 nm : Acenaphthene; 333 nm : Carbazole; 377 nm : Anthracene; 438 nm : Perylene; 472 nm : Naphthacene; †† Effect of synchronous fluorescence intensity is greater than that of absorption.

られなかった。以上の結果から、共存物質が比較的多量に存在する場合に、被定量物質を定量することの可能性とその限界を知ることができる。

3.5 フェナントレン中のカルバゾールとアントラセンの同時定量法

この方法をフェナントレン中の不純物の定量に応用した。フェナントレン中には不純物として、アントラセン、カルバゾール、フルオレン、ジベンゾフランなどが含まれている。Table 1, Table 3 から、アントラセンとカルバゾールは定量可能であるが、ジベンゾフランとフルオレンは、相互の影響や主成分物質の影響のために定量が困難である。アントラセンとカルバゾールをなるべく少量まで定量するためには、高濃度の試料溶液を使用することが望ましい。アントラセンを定量する場合には、フェナントレンが 50 $\mu\text{g/ml}$ 共存しても影響しないが、カルバゾールの場合には 5 $\mu\text{g/ml}$ 以上になると影響を示す。しかし、フェナントレン共存下で作成した検量線を使用すれば、フェナントレンが 50 $\mu\text{g/ml}$ 程度まで共存していても、この影響の補正が可能であると考えられる。フェナントレンを 50 $\mu\text{g/ml}$ 共存させて、3.2 に記載の方法によりカルバゾールの検量線を作成した。この検量線のこう配は、フェナントレンが含まれていない場合と比べて約 10% 減少したが、原点を通る直線関係が得られた。又、アントラセンについても同様にして実験した結果、検量線は原点を通る直線関係が得られた。検量線を作成した際の最高濃度の溶液を使用して、変動係数を求めた。この結果、カルバゾールでは 1.6%，アントラセンでは 2.3% であった。Table 3 から、試料中にアントラセンが含まれていると、カルバゾールの定量に影響を与えるが、定量誤差を考慮すれば、試料中に 1% 近くまで含まれていても、その影響を無視しうる。従って、フェナントレン試料のシクロヘキサン溶液 (50 $\mu\text{g/ml}$) を調製し、333 nm と 377 nm におけるシンクロ蛍光強度を測定すれば、カルバゾールとアントラセンの定量が可能であると考えられる。調査試料について実験した結果は Table 4、試料 1~6 に示すとおりであり、カルバゾールが 0.1% から 1.5% まで、アントラセンが 0.05% から 1.0% まで含まれている試料中のカルバゾールとアントラセンを同時に迅速かつ簡便に定量しうることが認められる。

2 種類の市販品 (試料 A, B とする) 中のカルバゾールとアントラセンをこの方法により分析した。この結果は Table 4、試料 A, B に示すとおりであり、この分析値は吸光度法による値と一致している。又、この定

Fig. 4 Synchronous fluorescence spectra of commercial phenanthrene

Wavelength interval ($\Delta\lambda$): 3 nm; Concentration: 50 $\mu\text{g/ml}$; Solvent: Cyclohexane; Standard: Synchronous fluorescence intensity of dibenzofuran solution (0.500 $\mu\text{g/ml}$, $\Delta\lambda=6\text{ nm}$) was taken as 80 div.; (1) Sample A; (2) Sample B

Table 4 Analytical results for carbazole and anthracene in synthetic mixtures and practical samples of phenanthrene

Sample	Content (%)		Found (%)	
	Carbazole	Anthracene	Carbazole	Anthracene
1	1.54	1.05	1.53	1.03
2	1.08	0.74	1.07	0.74
3	0.77	0.52	0.78	0.51
4	0.31	0.21	0.31	0.21
5	0.08	0.05	0.08	0.05
6	0.08	1.05	0.08	1.04
A	0.26†	0.55††	0.27	0.53
B	1.00†	0.87††	0.97	0.85

Sample 1~6: Synthetic mixtures of phenanthrene containing biphenyl (0.7%), dibenzofuran (0.6%), fluorene (0.4%), phenanthrenequinone (0.2%), fluoranthene (0.2%), and pyrene (0.04%); Sample A, B: Practical samples; † Determined by visible spectrophotometry. †† Determined by ultraviolet spectrophotometry.

量に使用した溶液のシンクロ蛍光スペクトルは Fig. 4 に示すとおりであり、いずれも 333 nm と 377 nm に極大を示し、この極大波長とスペクトルの形状はカルバゾールとアントラセンのそれとよく一致している。従って、この方法は実際試料の分析に応用しうることが認められる。

研究費の一部は文部省科学研究費を使用した。変動係数の測定には本学学生藤嶋真美子氏の協力を得た。とも

に厚く感謝の意を表する。

(1981年10月, 第12回中部化学関係学
協会支部連合秋季大会において一部発表)

文 献

- 1) J. B. F. Lloyd: *Nature* (London), *Phys. Sci.*, **231**, 64 (1971).
- 2) Tuan Vo-Dinh: *Anal. Chem.*, **50**, 396 (1978).
- 3) H. W. Latz, A. H. Ullman, J. D. Winefordner: *Anal. Chem.*, **50**, 2148 (1978).
- 4) Tuan Vo-Dinh, R. B. Gammage, P. R. Martinez: *Anal. Chem.*, **53**, 253 (1981).
- 5) 武内次夫, 古沢源久: 工化, **68**, 474 (1965).

☆

Synchronous fluorometric determination of polynuclear aromatic compounds. Motohisa FURUSAWA, Masaki TACHIBANA*, and Yuuji HAYASHI** (*Faculty of Engineering, Yamanashi University, 4-3-11, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi; **Present address: TOKICO LTD., Yoshida, Kushigata-cho, Nakakoma-gun, Yamanashi)

Since perylene, naphthacene, anthracene, carbazole, dibenzofuran, acenaphthene, and fluorene show sensitive synchronous fluorescence signals with a narrow wavelength interval, these compounds can be determined by the synchronous fluorescence method. The

suitable wavelength intervals were 3 nm for perylene, naphthacene, anthracene, and carbazole, 6 nm for dibenzofuran and fluorene, 7 nm for acenaphthene, using cyclohexane as the solvent. To evaluate the applicability to multicomponent samples, the interferences of 16 polynuclear aromatic compounds (perylene, fluorene, anthracene, naphthacene, carbazole, dibenzofuran, acenaphthene, chrycene, phenanthrene, pyrene, fluoranthene, biphenyl, naphthalene, anthraquinone, phenanthrenequinone, and 9-fluorenone) were examined. From these results, this method could be applied to the simultaneous determination of carbazole and anthracene in phenanthrene. The synchronous fluorescence intensities of carbazole and anthracene at 333 nm and 377 nm were measured using a sample solution containing 50 µg/ml. The calibration curves for carbazole and anthracene were prepared in the presence of 50 µg/ml phenanthrene. The determination limits of carbazole and anthracene were 0.1 % and 0.05 %, respectively.

(Received Oct. 20, 1981)

Keyword phrases

determination of polynuclear aromatic compounds; synchronous fluorimetry; applicability to multicomponent samples; carbazole and anthracene in phenanthrene.

白金族元素中のパラジウムのガスクロマトグラフィーによる定量

杉 浦 健 児*

(1981年11月25日受理)

白金族5元素のトリフルオロアセチルアセトン (Htfa) キレート剤のガスクロマトグラフ溶離に最適な液相と考えられる10%ポリフェニルエーテル6リングを固定相液体として用い、ガスクロマトグラフ条件を基礎的に検討し、カラム温度140°C、流速30 ml/minの条件で、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金-tfaキレート混合物を、ロジウム+イリジウム、ルテニウム、パラジウム、白金の四つのグループ又は元素に分離できることを見いだした。

更に、白金族混合物中のパラジウムの分離定量法を試み、ガスクロマトグラフィーにより、誤差-3.83%、変動係数0.99%でパラジウムを分離定量することが可能であることを確かめた。更に、実試料の分析においても満足すべき結果を得た。

1 緒 言

パラジウムの分析法は、古くから単体に還元したり、

ジメチルグリオキシム、ヨウ化物の沈殿による重量法、EDTA、ヨウ化カリウムによる滴定法があり、白金族のなかではジメチルグリオキシム沈殿、あるいは共沈、抽出で最も分離しやすいので、分離後種々の有機試薬を用いる比色定量法などが検討されてきた。最近では、多量

* 京都大学理学部化学教室：京都府京都市左京区北白川追分町