多価アルデヒド類による定量法の研究 (第10報¹⁾) フタルアルデヒドによる
m-ヨードアニリンのりん光定量²⁾

天野為之, 坂野俊行
塩野義製薬株式会社研究所³⁾

Studies on the Determination Methods with Polyaldehydes. X.¹⁾ Phosphorimetric
Determination of *m*-Iodoaniline with Phthalaldehyde²⁾

TAMEYUKI AMANO and TOSHIYUKI SAKANO
Research Laboratory, Shionogi & Co., Ltd.³⁾

(Received May 25, 1968)

Phosphorescence and fluorescence at 77°K were compared in 2-phenylphthalimidines having a substituent (OH, OCH₃, CH₃, H, Cl, Br, I, COOH, SO₂NH₂, NO₂, 2',3'-benz., 3',4'-benz.) in the phenyl group at 2-position. Mean life time of the phosphorescence of 2-(*m*- or *p*-halogenophenyl)phthalimidines showed the internal heavy atom effect of the substituted atoms and the mean life time decreased in the order of chlorine, bromine, and iodine. The life time of *p*-halogen substituted compounds was smaller than that of *m*-halogen compounds.

Based on these facts phosphorimetric determination of *m*-iodoaniline was devised which relied on the phosphorescence reaction by the formation of 2-phenylphthalimidines from phthalaldehyde and aromatic primary amines in sulfuric acid-ethanol solution. This phosphorescence method was not interfered by *o*-iodoaniline, *p*-iodoaniline, *N*-methylaniline, *N,N*-dimethylaniline, benzylamine, or urea, and its selectivity was better than that of fluorescence method.

有機化合物のりん光を利用する分析法は, Keirs 等⁴⁾ によってその可能性が示されて以来, Parker,⁵⁾ McGlynn,⁶⁾ Winefordner,⁷⁾ Sawicki,⁸⁾ Drushel⁹⁾ John¹⁰⁾ あるいは Zander¹¹⁾ 等の各研究グループによって薬学, 生化学, 臨床化学, 衛生化学, 石油化学などにおける分析化学的有用性がみいだされた。しかしながら, これらの研究はいずれも化合物に固有のりん光を利用するものであって, 発りん光反応に基づくりん光定量の試みはいまだみられないようである。もし, りん光反応を定量分析に導入することができれば, りん光定量の適用範囲は飛躍的に拡大し得るはずである。著者等は, さきにフタルアルデヒドによる芳香族第1アミンのけい光定量法を確立し,

- 1) 第9報: 天野為之, 坂野俊行, 薬誌, 88, 254 (1968).
- 2) 日本薬学会近畿支部例会, 京都, 1968年3月.
- 3) Location: Sagisu, Fukushima-ku, Osaka.
- 4) R. J. Keirs, R. D. Britt, Jr., W. E. Wentworth, *Anal. Chem.*, 29, 202 (1957).
- 5) C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Analyst*, 87, 664 (1962).
- 6) S. P. McGlynn, B. T. Neely, C. Neely, *Anal. Chim. Acta*, 28, 472 (1963).
- 7) J. D. Winefordner, H. W. Latz, *Anal. Chim.*, 35, 1517 (1963); J. D. Winefordner, M. Tin, *Anal. Chim. Acta*, 31, 239 (1964); *idem, ibid.*, 32, 64 (1965); J. D. Winefordner, H. A. Moye, *Anal. Chim. Acta*, 32, 278 (1965); H. C. Hollifield, J. D. Winefordner, *Talanta*, 12, 860 (1965); W. J. McCarthy, J. D. Winefordner, *Anal. Chim. Acta*, 35, 120 (1966); H. C. Hollifield, J. D. Winefordner, *Anal. Chim. Acta*, 36, 352 (1966); *idem, Talanta*, 14, 103 (1967); P. A. St. John, J. D. Winefordner, *Anal. Chem.*, 39, 500 (1967); H. A. Moye, J. D. Winefordner, *J. Agric. Food Chem.*, 13, 533 (1965) [*C.A.*, 64, 4197e (1966)]; L. V. S. Hood, J. D. Winefordner, *Anal. Chim.*, 38, 1922 (1966).
- 8) E. Sawicki, J. D. Pfaff, *Anal. Chim. Acta*, 32, 521 (1965); *idem, Microchem. Acta*, 1966, 322; *idem, Microchem. J.*, 12, 7 (1967).
- 9) H. V. Drushel, A. L. Sommers, *Anal. Chem.*, 38, 10 (1966).
- 10) P. A. St. John, J. L. Brook, R. H. Biggs, *Anal. Biochem.*, 18, 459 (1967).
- 11) M. Zander, *Z. Anal. Chem.*, 226, 251 (1967); *idem, ibid.*, 227, 331 (1967).

その発けい光は 2-フェニルフタルイミジン誘導体の生成に起因するものであることを明らかにした。¹²⁾ 今回、このけい光反応はりん光反応としても定量的に取扱えることをみだし、フタルアルデヒドによるりん光反応を用いて *m*-ヨードアニリンのりん光定量が可能であること、およびその感度はけい光法に匹敵し、選択性はけい光法よりもさらにすぐれていることをみだした。

フタルアルデヒドと *m*-ヨードアニリンとから合成単離した 2-(*m*-ヨードフェニル)フタルイミジン(I)^{12b)}のエタノール溶媒中におけるけい光ならびにりん光スペクトルは Fig. 1 のとおりである。

室温 (25°) および低温 (77°K) におけるみかけのけい光極大波長および 77°K におけるみかけのりん光極大波長は、それぞれ 416, 404 および 423 mμ に観測され、りん光の平均寿命は 6 msec であった。これらの測定において各励起極大波長はいずれも 303 mμ に観測され一致した。したがって、I はけい光性化合物であるとともに、明らかにりん光性化合物である。

同様にして、数種類の基本的な 2-(*m*-あるいは *p*-置換フェニル)フタルイミジン類¹²⁾ についても、けい光能とともにりん光能を有する化合物であることを認めた (Table I)。

りん光強度はけい光強度と同様に励起光の強度、機器の感度特性によって変化するのみでなく、さらにりん光計の分解時間 (resolution time: 励起の終了からりん光観測までの時間) によっても変化する。Table I に示したりん光強度は、各測定ごとに同モル濃度の 2-フェニルフタルイミジン (R=H) の EPA (実験の部試薬の項参照) 溶液を標準として、励起側および

Fig. 1 Fluorescence and Phosphorescence Spectra of 2-(*m*-Iodophenyl)phthalimidine

concn: 1×10^{-6} mole/ml solvent: EtOH
 a : fluorescence excitation spectrum at 25°, uncorrected
 a' : fluorescence emission spectrum at 25°, uncorrected
 b — : fluorescence excitation spectrum at 77°K, uncorrected
 b' — : fluorescence (total) emission spectrum at 77°K, uncorrected
 c — : phosphorescence excitation spectrum at 77°K uncorrected
 c' — : phosphorescence emission spectrum at 77°K, uncorrected

TABLE I. Fluorescence and Phosphorescence Characteristics of 2-Phenylphthalimidines at 77°K

R	Fluorescence		Phosphorescence		Intensity ^{c)}
	Ex.max ^{a)} mμ	Em. max ^{b)} mμ	Ex.max ^{a)} mμ	Em. max ^{b)} mμ	
<i>p</i> -OH	324	428, 444	—	none	—
<i>p</i> -OCH ₃	320	418, 429	—	none	—
<i>p</i> -CH ₃	310	410	306	437	v.w.
<i>m</i> -CH ₃	307	406	305	435	w.
<i>m</i> -OH	312	408	312	438	w.
H	304	402	301	429	m.
<i>m</i> -OCH ₃	309	403	307	428	w.
<i>p</i> -Cl	307	402	305	421	m.

12) a) 天野為之, 水上聡, 薬誌, 85, 1035 (1965); b) 天野為之, 坂野俊行, 水上聡, 薬誌, 85, 1042 (1965).

<i>p</i> -Br	308	404	306	428	s.
<i>p</i> -I	313	407	316	441	w.
<i>m</i> -I	303	403	303	420	s.
<i>m</i> -CO ₂ H	308	401	306	426	s.
<i>m</i> -Cl	303	398	302	416	m.
<i>m</i> -Br	304	398	302	415	s.
<i>p</i> -SO ₂ NH ₂	306	399	301	418	s.
<i>m</i> -NO ₂	—	none	—	none	—
<i>p</i> -CO ₂ H	310	391, 407	309	432	s.
<i>p</i> -NO ₂	382	530	376	557	v.w.
<i>o</i> -OH	296	416	291	440	v.w.
<i>o</i> -Cl	297	402	—	none	—
<i>o</i> -CO ₂ H	295	410	296	435	s.
<i>o</i> -NO ₂	—	none	—	none	—
2',3'-benz.	300	415	301	488, 524, 560	m.
3',4'-benz.	324	406	325	487, 520	w.

a) excitation maximum, uncorrected instrumental readings

b) emission maximum, uncorrected instrumental readings

c) For comparing phosphorescence intensity (uncorr.), that of 2-phenylphthalimidine was taken as medium. All compounds were examined at the same resolution time (2.5 msec) of phosphorimeter.

v.w: very weak, w: weak, m: medium, s: strong

concn: 1×10^{-2} mole/ml solvent: EPA

りん光側の波長幅をそれぞれ一定とし、りん光計の分解時間 2.5 msec の一定条件において、各励起極大で励起したときの各りん光極大波長における相対強度を定性的に比較したものである。

p-ヨード置換体を除く 2-(*m*-あるいは *p*-ハロフェニル) フタルイミジン類の強いりん光能に着目して、これらのりん光の平均寿命を Table II に示す。

TABLE II. Mean Lifetime of Phosphorescence of 2-(*m*-or *p*-Halophenyl)phthalimidines^{a)} (msec^{b)})

Position	Cl	Br	I
<i>m</i> -	870	70	6
<i>p</i> -	280	17	3

a) solvent: EtOH, temperature: 77°K

b) All lifetimes are measured with an accuracy of $\pm 5\%$.

すなわち、りん光の平均寿命はクロル、ブロム、ヨードいずれの場合も *m*-置換体は *p*-置換体よりも長い、しかも、それぞれクロル、ブロム、ヨードの順に急激に寿命を減少し内部重原子効果を示した。この関係は、ナフタレンのハロゲン誘導体について McClure¹³⁾ が得た値とよい対応を示している。

一方、フタルアルデヒドと核置換アニリン類との硫酸酸性エタノール溶液中における反応溶液の低温けい光特性ならびにりん光特性は Table III に示すとおりであった。

TABLE III. Low-Temperature^{a)} Fluorescence and Phosphorescence Characteristics of Primary Aromatic Amines reacted^{b)} with Phthalaldehyde

Amine	Fluorescence			Phosphorescence		
	Ex.max ^{c)} mμ	Em.max ^{d)} mμ	Intensity ^{e)}	Ex.max ^{c)} mμ	Em.max ^{d)} mμ	Intensity ^{f)}
Aniline	298	406	78	299	427	18
<i>o</i> -Chloroaniline	—	none	—	—	none	—
<i>m</i> -Chloroaniline	298	405	90	295	422	28
<i>p</i> -Chloroaniline	305	403	89	298	426	34

13) D.S. McClure, *J. Chem. Phys.*, **17**, 905 (1949).

<i>o</i> -Bromoaniline	—	none	—	—	none	—
<i>m</i> -Bromoaniline	298	405	92	300	418	59
<i>p</i> -Bromoaniline	298	406	106	302	432	60
<i>o</i> -Iodoaniline	—	none	—	—	none	—
<i>m</i> -Iodoaniline	298	406	100	302	428	100
<i>p</i> -Iodoaniline	310	415	51	310	441	5
Sulfanilamide	304	398	153	302	426	71
Sulfisoxazole	306	374, 386	124	302	424	47
Sulfisomesole	306	376, 392	133	306	424	88
Sulfadimethoxine	308	375, 399	151	306	423	244

a) 77°K

b) To 2 ml of amine solution (1×10^{-7} mole/ml in EtOH) add 0.5 ml of 2N H_2SO_4 , and 2 ml of 0.1% phthalaldehyde in EtOH. Heat the mixture for 30 min at 60°, and dilute with EtOH to 10 ml. Final medium is 0.1N H_2SO_4 /95% EtOH.

c) excitation maximum, uncorrected instrumental readings

d) emission maximum, uncorrected instrumental readings

e) For comparing fluorescence intensity (uncorr.) that of *m*-iodoaniline reaction solution was taken as 100. width: Ex.max. $\pm 4m\mu$ and Em.max. $\pm 6m\mu$

f) For comparing phosphorescence intensity (uncorr.) that of *m*-iodoaniline reaction solution was taken as 100. All measurements were examined at the same resolution time (2.5 msec) of phosphorimeter.

すなわち、アニリン、*m*-あるいは *p*-ハロゲン置換アニリン、あるいはスルファニルアミドの各反応溶液のりん光特性は、それぞれ対応するフェニルフルイミジン類のりん光特性とほぼ対応し、いずれも 2-フェニルフルイミジン誘導体の生成に基づくと思われるりん光反応を示した。

以上の知見を基盤として、フタルアルデヒドによる *m*-ヨードアニリンの定量条件を吟味した結果、つぎに示す *m*-ヨードアニリンのりん光定量法ならびに低温けい光定量法を設定することができた。

定量法

10 ml のメスフラスコに試料のエタノール溶液 2 ml, 2N 硫酸 0.5 ml をとり, 0.01—0.1% フタルアルデヒドのエタノール溶液 2 ml を加えて混和。60 $\pm$ 1° の恒温槽中で 30 分間反応させ水冷して室温にもどす。エタノールを加えて全容を 10 ml とする。希釈後 2 時間以内に反応溶液を内径 2 mm の石英管に移し, 77°K に冷却して透明な固溶体とする。りん光定量の場合は、りん光計の分解時間 4 msec, 励起波長 300 m μ でみかけのりん光極大波長におけるりん光強度を測定する。低温けい光定量の場合は、りん光付属装置のチョッパーを除き、励起波長 300 m μ でみかけの低温けい光極大波長におけるけい光強度を測定する。それぞれ、ブランク値

Fig. 2. Relationship between Concentration of Reagent and Fluorescence or Phosphorescence Intensity at 77°K

[*m*-Iodoaniline] = 1×10^{-7} mole/ml

F x.....x: fluorescence: measured at emission maximum 404 m μ

P o——o: phosphorescence: measured at emission maximum 428 m μ

Fig. 3. Relationship between Concentration of Sulfuric Acid and Fluorescence or Phosphorescence Intensity at 77°K

F x.....x: fluorescence: measured at emission maximum 404 m μ

P o——o: phosphorescence: measured at emission maximum 428 m μ

を差し引き、同時に同条件で求めた標準品によるりん光あるいは低温けい光の各検量線から定量値を算出する。

定量条件の検討

i) 試薬の濃度——*m*-ヨードアニリンの濃度を一定とし、その定量条件におけるフタルアルデヒド濃度とりん光強度あるいは低温けい光強度との関係を求めて Fig. 2 を得た。すなわち、*m*-ヨードアニリンに対してモル比で約 10 倍以上のフタルアルデヒドを使用するときは一定のりん光強度あるいは低温けい光強度を示した。

ii) 硫酸の濃度——定量条件において、添加する硫酸の濃度とりん光強度あるいは低温けい光強度との関係を求めて Fig. 3 を得た。すなわち、1—10*N* 硫酸添加の条件においては一定のりん光強度あるいは低温けい光強度を示した。

Fig. 4. Relationship between Reaction Time and Fluorescence or Phosphorescence Intensity at 77°K

reaction temp.: $60 \pm 1^\circ$
 F ×.....×: fluorescence: measured at emission maximum 404 $m\mu$
 P ○.....○: phosphorescence: measured at emission maximum 428 $m\mu$

iii) 溶媒——フタルアルデヒドによる芳香族第 1 アミンの室温けい光定量は硫酸酸性メタノール溶液中で行なった¹²⁾のであるが、77°K に冷却するとメタノール溶液の固溶体はこまかいひびわれを生じて定量的な測定は不可能であった。Winefordner¹⁴⁾等は低温におけるりん光測定用溶媒としてエタノールを用い得ることを指摘している。著者等の実験においても、水含量 5% 以下のエタノール溶液を使用するときは溶液中の硫酸の濃度に関係なく 80% 以上の確率で透明な固溶体が得られることを認めた。したがって、77°K におけるりん光あるいはけい光の測定は 95% エタノール溶液中で行なうように定量法を定めた。

iv) 反応温度と時間——定量条件における反応時間とりん光強度あるいは低温けい光強度との関係を求めて Fig. 4 を得た。反応温度 $60 \pm 1^\circ$ においては、20—90 分で一定のりん光強度あるいは低温けい光強度を示した。

v) 安定度——定量条件(りん光あるいはけい光の測定温度は 77°K)における測定液のりん光強度あるいはけい光強度は反応溶液を一定容に希釈後室温室内光中に放置するとき、すくなくとも 2 時間は安定であった。

vi) 検量線——*m*-ヨードアニリン濃度 1×10^{-9} — 1×10^{-7} mole/ml の範囲で濃度とりん光強度間あるいは低温けい光強度間にそれぞれ直線関係が成立する。Fig. 5 に濃度範囲 1×10^{-9} — 1×10^{-8} mole/ml における検量線を示す。回帰式の変動係数は同一の測定用石英管を使用するとき、りん光法では約 4—9%、低温けい光法では約 3—4% であった。

vii) 共存物質の影響——定量条件における第 3 物質の消光曲線 (Fig. 6—8) から、りん光強度あるいは低温けい光強度に影響を与える限界共存モル比を求め、障害の有無およびその量的関係を検討した。

o-ヨードアニリンは 77°K において固有のりん光あるいはけい光を示さず、またフタルアルデヒドとの反応によっても、りん光けい光ともに観測されない。Fig. 6 の実線は定量条件において *m*-ヨードアニリンとフタルアルデヒドとの反応によって生成したりん光に対する *o*-ヨードアニリンによる消光曲線である。*o*-ヨードアニリンの増量によって約 10 モル比倍から消光を示した。しかるに、反応生成物である I に *o*-ヨードアニリンを添加した点線の場合は約 100 モル比倍の共存によっても消光を示さない。したがって、実線で示した反応溶液の *o*-ヨードアニリンによる消光は、反応系におけるフタルアルデヒドの消費によるみかけの消光であって真の消光ではない。低温けい光に対する *o*-ヨードアニリンの消光曲線 (Fig. 7) はりん光の場合と同様の結果を示した。

Fig. 8 の点線は、定量条件における *m*-ヨードアニリン反応溶液の低温けい光に対する *p*-ヨードアニリンによる消光曲線である。*p*-ヨードアニリンの増量とともに低温けい光強度は増大して、みかけ上負の消光を示した *p*-ヨードアニリンと過剰のフタルアルデヒドとの反応によって、けい光性の 2-(*p*-ヨードフェニル) フタルイミジンが生成することに起因するものである。しかるに、実線で示した反応溶液のりん光に対する消光曲線は正負い

14) J.D. Winefordner, P.A. St. John, *Anal. Chem.*, **35**, 2211 (1963).

Fig. 5. Calibration Curves of *m*-Iodoaniline

P ○—○: phosphorimetry at 77°K
 $y = 8.23x - 1.2$, C.V.: 3.9—9.3 (%)
 F ×·····×: fluorimetry at 77°K
 $y = 8.67x - 2.7$, C.V.: 3.1—4.1 (%)

Fig. 7. Fluorescence Quenching Curves in Assay of *m*-Iodoaniline or 2-(*m*-Iodophenyl) phthalimidine with *o*-Iodoaniline

○—○: reaction solution of *m*-iodoaniline;
 concn. $1 \times 10^{-5}M$
 ×·····×: 2-(*m*-iodophenyl)phthalimidine(I);
 concn. $1 \times 10^{-5}M$

Fig. 6. Phosphorescence Quenching Curves in Assay of *m*-Iodoaniline or 2-(*m*-Iodophenyl) phthalimidine with *o*-Iodoaniline

○—○: reaction solution of *m*-iodoaniline; concn. $1 \times 10^{-5}M$
 ×·····×: 2-(*m*-iodophenyl) phthalimidine (I); concn. $1 \times 10^{-5}M$

Fig. 8. Quenching Curves in Assay of *m*-Iodoaniline with *p*-Iodoaniline

F ×·····×: fluorescence at 77°K; *m*-iodoanilin concn. $1 \times 10^{-5}M$
 P ○—○: phosphorescence at 77°K; resolution time=4 msec; *m*-iodoaniline concn. $1 \times 10^{-5}M$

ずれの消光も示さない。これは定量条件すなわちりん光計の分解時間 4 msec における結果であるが、分解時間を短縮して 2 msec 以下で測定を行なうと、*p*-ヨードアニリンの増量によってりん光強度が増大して負の消光を示すようになる。すなわち、生成した I と 2-(*p*-ヨードフェニル) フタルイミジンの混合系の中から、両者の励起波長、りん光波長ならびに寿命の差を利用することによって I のりん光のみを取り出すことができた。

N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、ベンジルアミンおよび尿素は、それぞれ 50—100 モル比倍以内の共存においてはりん光法あるいは低温けい光法のいずれに対しても影響を与えない。

回帰分析

m-ヨードアニリンに *o*-ヨードアニリン, *p*-ヨードアニリン, *N*-メチルアニリン, *N,N*-ジメチルアニリン, ベンジルアミンおよび尿素をそれぞれモル比で 0.1—10 倍量ずつ添加した合成試料 No. 1—10 (Table IV) について, 本りん光定量法を適用して *m*-ヨードアニリンの定量値 y を求め, 既知量 X と実測値 Y について回帰分析を行なった結果, 本りん光定量法は *m*-ヨードアニリンに対して変動係数約 6% で正しい定量値を与え得ることを認めた (Table IV). *p*-ヨードアニリンを含有するこのような試料に, 直接低温けい光定量法は適用することはできない。

TABLE IV. Regression Analysis for Phosphorimetry of *m*-Iodoaniline in Mixed Sample Solution

Sample No.	Components in 2 ml of mixed sample solution (mole $\times 10^8$)							Found (mole $\times 10^8$) <i>m</i> -Iodoaniline (y)
	<i>m</i> -Iodoaniline (x)	<i>o</i> -Iodoaniline	<i>p</i> -Iodoaniline	<i>N</i> -Methylaniline	<i>N,N</i> -Dimethylaniline	Benzylamine	Urea	
1	10.00	1	1	1	1	1	1	10.30
2	9.00	2	2	2	2	2	2	9.46
3	8.00	3	3	3	3	3	3	7.73
4	7.00	4	4	4	4	4	4	6.80
5	6.00	5	5	5	5	5	5	5.82
6	5.00	6	6	6	6	6	6	4.89
7	4.00	7	7	7	7	7	7	4.41
8	3.00	8	8	8	8	8	8	3.48
9	2.00	9	9	9	9	9	9	2.73
10	1.00	10	10	10	10	10	10	1.00

regression equation: $y = 0.9707 x + 0.323$, $s = 0.34$, C.V. = 6.05%

実験の部

装置および測定 日立製分光けい光光度計 MPF-2 型と, 日立製りん光付属装置を使用。励起光源は日立キセノンランプ UXL-150 D を使用し, りん光の平均寿命測定は, 日立製 V-104 型シンクロスコープ残光性ブラウン管付きを接続して写真撮影によって行なった。

りん光計の概略は Fig. 9 に示すとおりである。りん光は励起光に対して直角の方向から観測される。分解時間は, モーターの回転速度を調節することによって, 1.6 msec から 40 msec まで可変である。

測定はすべて内径 2 mm の同一の石英管を使用し, ジュワービン中 Fig. 10 のように配置して行なった。低温における測定はジュワービンに液体窒素を入れて, その沸点温度 77°K において行なった。

測定用の石英管は, 大興製作所製 内径 2.0 ± 0.1 mm, 肉厚 0.5 mm の透明石英管と内径 4 mm の透明石英管を溶接して作製した。

りん光測定における, 測定用石英管によるばらつき (石英管間のばらつき) と, 同一石英管の固定位置によるばらつき (石英管内のばらつき) を検討するために, 測定用石英管 5 本 (No. 1—5) を使用して, carbazole 濃度 1×10^{-8} mole/ml の EPA 溶液について, 測定温度 77°K, 励起波長 340 m μ , りん光波長 408 m μ におけるりん光強度を, 各石英管の励起光に対するむきをそれぞれ 60° ずつ回転して 6 回測定した (Table V)。分散分析の結果各測定用石英管内の位置については有意差を認めないが, 測定用石英管間におけるりん光強度は有意差が認められた。したがって, このような測定用石英管を使用して, りん光強度の定量的な比較を行なうためには, 同一の測定用石英管を使用することが望ましい。すでに述べたように, 本研究におけるデータは Table V に示した No. 3 の測定用石英管ただ 1 本のみを使用し, しかもその励起光に対するむきを一定にして測定したものである。この際ジュワービンの位置もりん光強度に影響を与えるから, 光学系中でジュワービンの至適位置を求めたのち, 刻印して, 常に一定の位置に固定できるようにした。

測定用石英管にとる溶液の液量は, 77°K に冷却したときに, 固溶体の上端がおおよそ Fig. 10 の標線程度になるようにするのがよい。液量を多くして, 石英管の太い部分も満たすと, 測定終了後 77°K から室温にもどすときに石英管を破損する原因になる場合がある。95% エタノール溶液を 77°K に冷却するとき透明な固溶体の得られる確率は約 0.8 であるから, 10 回のうち約 2 回は透明にならず, ひび割れを生じる。また石英管をあまり

TABLE V. Precision of Phosphorescence Measurements^{a)} Using Quartz Sample Tube

Position of sample tube in Dewar flask	No. of sample tube				
	1	2	3	4	5
1	71.7	64.9	66.0	63.9	69.9
2	70.9	66.1	65.8	66.1	71.3
3	70.1	65.8	65.7	64.1	70.5
4	69.6	65.9	66.4	64.7	71.0
5	67.9	67.1	65.5	64.7	70.5
6	68.1	66.9	65.9	63.5	70.8
Mean	69.72	66.12	65.88	64.50	70.67
S ^{b)}	1.5	0.8	0.3	0.9	0.5
C.V. ^{c)} (%)	2.2	1.2	0.5	1.4	0.7

a) Phosphorescence measurements made on carbazole in EPA at 77°K. The solvent medium at 77°K formed a clear, rigid glass.

b) standard deviation

c) coefficient of variation

Fig. 9. Schematic Diagram of Phosphoroscope

- A: sample tube
- B: Dewar flask
- C: chopper
- D: motor shaft
- E: Dewar housing
- F: excitation light path
- G: emission light path

Fig. 10. Schematic Diagram of Sampling System used in Phosphorimetry

- A: sample tube
- B: Dewar flask B': unsilvered quartz
- C: liquid nitrogen
- D: sample in rigid solvent

急速に液体窒素中にそう入するときは、固溶体中に気ほうが入りやすい。すくなくとも 10 sec 以上の時間をかけてそう入するべきである。

固溶体にひび割れあるいは気ほうが生じたときは、定量的な測定は困難であるから、石英管を室温にもどして固溶体を溶かしたのち、再び冷却する。この操作は透明な固溶体を得られるまで何回でもくりかえすことができる。低温けい光はりん光付属装置のチョッパーのみを除き、その他はりん光の場合と同様にして測定した。Fig. 1 の 25° におけるスペクトル a および a' も同一の測定用石英管を使用して 25° の室温で測定したものである。

スペクトルの波長はいずれも未補正である。Table III におけるりん光強度は、各アミンの 1×10^{-7} mole/ml EtOH 溶液 2 ml に 2N H_2SO_4 0.5 ml, 0.1% phthalaldehyde EtOH 溶液 2 ml を加えて混和、 $60 \pm 1^\circ$ で 30 分間反応後室温にもどし、EtOH を加えて全容を 10 ml とした反応溶液について、*m*-iodoaniline から得た反応溶液を標準として Table I の場合と同様に測定した。*m*-Iodoaniline 反応溶液のりん光強度を 100 としたときの本測定条件における相対強度である。低温けい光強度は同様にして得た各アミンの反応溶液について、*m*-iodoaniline 反応溶液を標準として、励起側およびけい光側の波長幅をそれぞれ一定とし、各励起極大で励起したときの各けい光極大波長において測定した。*m*-Iodoaniline 反応溶液の低温けい光強度を 100 としたときの本測定条件における相対強度である。

試薬および溶媒 Phthalaldehyde: 試薬特級, H_2SO_4 : 試薬特級, EtOH: 特級 99.5% EtOH 1 liter に対して Na 約 10 g を加えて蒸留, EPA: ether-isopentane-EtOH (5:5:2), ether-特級 ether に Na を加えて蒸留, isopentane: 特級 isopentane に Na を加えて蒸留,

謝辞 本研究にあたり、御鞭撻を賜わった当研究所所長 武田健一博士ならびに水上聡博士に厚く御礼申し上げます。