

CCA-853

YU ISSN 0011-1643

546.815

Originaler wissenschaftlicher Beitrag

Über den Nachweis und die Bestimmung des Bleis mit Hilfe der Fluoreszenz seiner Chlorokomplexe

K. Weber, Z. Skurić und N. Turina

Institut für medizinische Forschung und Arbeitsmedizin der Jugoslawischen Akademie der Wissenschaften, 41000 Zagreb, Schule für öffentliches Gesundheitswesen »Andrija Štampar« der Medizinischen Fakultät, 41000 Zagreb, und Institut für Technologie der Fakultät für Wirtschaftswissenschaften, 41000 Zagreb, Kroatien, Jugoslawien

Eingegangen am 8. Juli 1974

Es wurden die physikalisch-chemischen Grundlagen für den Nachweis und die Bestimmung des Bleis mit Hilfe der Fluoreszenz seiner Chlorokomplexe bei Raumtemperatur experimentell festgelegt. So wurde die optimale Konzentration des NaCl in den analytischen Bleilösungen bestimmt, die Absorptions-, Excitations- und Emissions-Spektren des Komplexes $\text{Na}[\text{PbCl}_3]$ gemessen, die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Bleikonzentration in einem grossen Bereich fluorimetrisch festgestellt und für kleine Bleikonzentrationen (2 bis 20 $\mu\text{g/ml}$) eine Eichgerade für Bleibestimmungen ermittelt. Adsorbate des Blei-Chlorokomplexes auf Filtrierpapier oder Zellosoeschichten eignen sich besonders zum Nachweis von sehr kleinen Bleimengen (etwa bis zu 0,5 μg) und zu Bestimmungen, wenn nur kleine Lösungsmengen (0,02 bis 0,1 ml) der Bleisalze verfügbar sind.

Über die Fluoreszenz einfacher anorganischer Verbindungen des Bleis ist wenig bekannt. Tieftemperaturfluoreszenzen der Kristalle der Bleihalogenide, bei -180°C durch Ultraviolett- und Röntgenstrahlung hervorgerufen, wurden beobachtet und näher untersucht¹. Gleichfalls bei niedrigen Temperaturen, etwa -70°C und niedriger, kann auch die hellgrüne sichtbare Fluoreszenz des Bleichlorids, gelöst in konzentrierter Salzsäure, bei Bestrahlung mit kurzwelligen Ultraviolett ($240 < \lambda/\text{nm} < 300$) gut beobachtet und gemessen werden^{2,3}. Da die einfachen Kationen des Bleis grundsätzlich keine sichtbare oder ultraviolette Fluoreszenz haben können, hat man die beobachtete grüne Fluoreszenz den Chlorokomplexen des Bleis zugeschrieben und auch zur Ausarbeitung eines Analysenverfahrens zur Bestimmung des Bleis herangezogen⁴⁻⁶. Konzentrierte Salzsäure als Lösungsmittel wird benützt, weil sich die Anionen der Chlorokomplexe, $[\text{PbCl}_3]^-$ und $[\text{PbCl}_4]^{2-}$, vollständig nur bei grossem Chlorionenüberschuss bilden. Dabei wirken aber die überschüssigen Chlorionen, etwa nach einem dynamischen (kinetischen) äusseren Mechanismus löschend auf die Fluoreszenz. Behoben wird diese Löschung durch Temperaturherabsetzung, eben weil sie eine kinetische Löschung ist⁷. Konzentrierte Salzsäure als Lösungsmittel und besonders tiefe Temperatur bei der Messung sind aber analytisch schwer tragbare Bedingungen.

Zur Beseitigung der dynamischen Löschung der Fluoreszenz bestehen aber auch andere Möglichkeiten. So kann man die *optimale* Konzentration der Chlorionen bestimmen, die eine genügende Konzentration des fluoreszenzfähigen Komplexes bilden, aber doch nur schwach löschend wirken. Bei dieser Chlorionen-Konzentration wären dann die fluorimetrischen Bestimmungen durchzuführen. Weiterhin kann man die Chlorokomplexe an feste Stoffe (Oberflächen) adsorbieren und so dynamische Lösprozesse unterbinden. Solche fluoreszierende Adsorbate wären dann die Analysenobjekte. Schliesslich dürfte eine Erhöhung der Viskosität der Lösungen der Chlorokomplexe durch Zusatz geeigneter Fremdstoffe in gleichem Sinne wirken. Alle diese Möglichkeiten wurden im Rahmen dieser Arbeit geprüft um Grundlagen für verbesserte Analysenverfahren des Bleis bei Anwendung der Fluoreszenz der Chlorokomplexe zu erhalten. Darüber wird hier kurz berichtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Versuchsmethoden

Betrachtet und gemessen wurde die Fluoreszenz der Chlorokomplexe des Bleis in wässrigen Lösungen. Weiterhin die der Adsorbate der Komplexe an Filtrierpapier und Zelluloseschichten.

Beobachtet wurde die Fluoreszenz der Chlorokomplexe mit Hilfe einer Analysenlampe bei $\lambda = 254$ nm Anregung. Die fluorimetrischen Messungen und Bestimmungen der Excitations- und Emissionsspektren erfolgten mit dem Perkin-Elmer Hitachi Fluorescence Spectrophotometer MPF-2A. Die fluoreszierenden Papierstreifen mit den Chlorokomplexen wurden bei den Messungen in leere Küvetten des Apparates diagonal eingelegt, wobei die Papierebene mit der Erregungs- und Messrichtung je einen Winkel von 45° bildete. Als Papierunterlage dienten Filter von Schleicher & Schüll, Type Weissband. Die Zellulose dieses Papiers scheint mehr Carboxylgruppen zu enthalten und damit auch mehr negative Ladungen tragen, als die Papiere für Chromatographie⁸, was für die Zwecke dieser Arbeit günstig war. Dünne mikrokristalline Zelluloseschichten wurden wie in der Chromatographie üblich vorbereitet. Die direkt erhaltenen unkorrigierten Registrierkurven der Fluoreszenzemission wurden nach der Methode von Lippert und Mitarbeiter⁹ in die entsprechende Quantenkurven umgerechnet.

QUALITATIVE VERSUCHSERGEBNISSE

Gesättigte und auch verdünntere Lösungen des Blei(II) chlorids in Wasser zeigen unter der Analysenlampe $\lambda = 254$ nm eine schwache aber gut sichtbare grüne Fluoreszenz. Tropft man solche Lösungen auf Filtrierpapier und trocknet sie ein, so sind unter der Analysenlampe auf dem Papier Flecken sichtbar, die besonders am Rande intensiv hellgrün fluoreszieren, in der Mitte aber wesentlich dunkler erscheinen. Setzt man diese Papiere kurz Salzsäuredämpfen aus und trocknet sie wieder, so weisen die Flecken in ihrer ganzen Ausdehnung eine sehr helle grüne Fluoreszenz auf. Tropft man auf die Flecken vor der Entwicklung zentral einige Tropfen Wasser (Kapillarisationsversuch¹⁰), so bewegt sich der fluoreszierende Rand der Flecken mit der Ausbreitung des Wassers. Statt der HCl-Dämpfe kann man zur »Entwicklung« der Fluoreszenz auch verdünnte NaCl-Lösungen verwenden. Diese Versuche scheinen zu beweisen, dass käufliche p. a. Präparate des PbCl_2 , sowie auch unter verschiedenen Bedingungen selbst hergestellte, immer etwas Chlorokomplexe enthalten, deren Anionen sich an das Filtrierpapier mit negativer Ladung weniger adsorbieren als die Kationen des Bleis. Bei den Kapillarisationsversuchen werden die komplexen Anionen leichter ausgewaschen als die Ionen Pb^{2+} , die dann durch die Einwirkung der HCl-Dämpfe in sehr fluoreszenzfähige komplexe

Anionen umgewandelt werden. Solche Versuche können sehr günstig zum *Nachweis* des Bleis in verschiedenen Objekten herangezogen werden.

Nachweisgrenze für 0,01 bis 0,0001 M Lösungen beträgt 0,4 μg Pb und für grössere Bleikonzentrationen bis zu 0,1 μg .

Als praktisches Beispiel für die Verwendbarkeit dieser Methode sei hier der Nachweis von Blei in gebrauchten Schmierölen angeführt. Eine Probe Schmieröls, in der mit Hilfe der Emissions-Spektralanalyse 0,025% Pb gefunden war, wurde im Verhältnis 1 : 1 mit 0,1 M HCl verdünnt und ausgeschüttelt. Dann zentrifugiert und die wässrige Phase abgetrennt. Die erhaltene Lösung wurde auf eine dünne Zellose-schicht aufgetropft und eingetrocknet; unter der Analysenlampe war die charakteristische grüne Fluoreszenz der Bleikomplexes gut sichtbar. Man kann auch im Sinne der Kapillarisation-methode, einen Tropfen des Schmieröls auf Filtrierpapier oder eine Zellose-schicht aufbringen und dann einige Tropfen *n*-Heptan — oder eines anderen organischen Lösungsmittels — hinzufügen. Durch die Kapillarität der Unterlage wäscht nun das Lösungsmittel das Öl weg, während die Pb^{2+} -Ionen adsorptiv gebunden werden. Nach dem Trocknen und der Einwirkung von HCl-Dämpfen wird dann die Fluoreszenz des Chlorokomplexes gut sichtbar.

Um festzustellen welche Kationen den beschriebenen Nachweis des Bleis stören könnten, wurden die Salze: HgCl_2 , ZnCl_2 , SnCl_2 , CrCl_3 , AgNO_3 , FeCl_2 , FeCl_3 , CoCl_2 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 und MnCl_2 in 0,1%-igen Lösungen der gut fluoreszierenden PbCl_2 Lösungen in 0,1 M NaCl hinzugefügt. Es ergab sich eine Löschung der Fluoreszenz lediglich durch die Ionen Fe^{3+} und Fe^{2+} .

QUANTITATIVE VERSUCHSERGEBNISSE

In der ersten Versuchsreihe wurde die optimale Chlorionenkonzentration, die einer maximalen Fluoreszenzintensität bei Zimmertemperatur entspricht, für NaCl und HCl als 0,1 M festgestellt (Abb. 1).

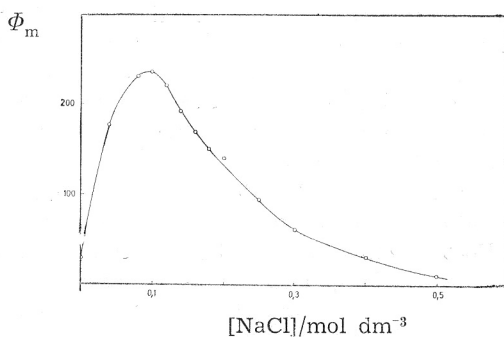


Abb. 1. Maximale Fluoreszenzintensität als Funktion der NaCl-Konzentration

Um für die Fluoreszenzmessung einwandfreie physikalische Bedingungen zu erhalten, wurden nun die Spektalkurven der Absorption, der Emission und Excitation der Fluoreszenz des Chlorokomplexes bestimmt. In der Abbildung 2 ist die Absorptionkurve (1, Extinktion E als Funktion der Wellenlänge λ für eine wässrige Lösung von 0,005 M PbCl_2 und 0,1 M NaCl angeführt, sowie auch 2, die unkorrigierte Excitationskurve der Fluoreszenz derselben Lösung (Fluoreszenzintensität bei $\lambda = 480$ nm in relativen Einheiten). Die Kurve 3

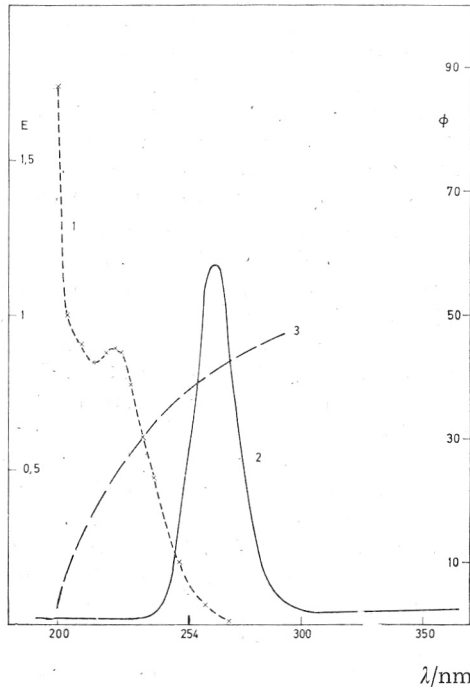


Abb. 2. Absorptionsspektrum des Chlorokomplexes (1), Excitationspektrum derselben Lösung (2) und Zunahme der Intensität des Xenonbrenners mit dem Anstieg der Wellenlänge (3)

zeigt schematisch den Anstieg der Intensität der zur Anregung benützten Xenonlampe mit der Wellenlänge. Dieser Anstieg der Anregungsintensität bedingt die wesentliche bathochrome Verschiebung der Excitationskurve gegenüber der Absorptionskurve. Beide Kurven umfassen die Wellenlänge von 254 nm (Resonanzlinie des Hg), die bei dieser Arbeit zur Anregung der Fluoreszenz benützt wurde. Versuche mit anderen Anregungswellenlängen gaben weniger günstige Resultate.

Die spektralen Emissionskurven der Fluoreszenz des Chlorokomplexes des Bleis sind in der Abbildung 3 wiedergegeben und zwar die direkt erhaltene Registrierkurve der Fluoreszenzintensität [$\Phi_{\nu_0} = f(\lambda)$] und die daraus berechnete Quantenkurve [$q_{\nu_0} = f(\lambda)$]. Letztere ist unabhängig von der verwendeten Apparatur, hat aber für die analytische Anwendung der Fluoreszenz wenig Bedeutung. Durch die Registrierkurve wird hingegen für jedes benützte Messgerät die Wellenlänge bestimmt (λ_m , Maximum der Kurve), die bei der fluorometrischen analytischen Messung benützt werden soll. Sie wurde für die hier angeführten Messungen zu 480 nm bestimmt und unterscheidet sich nur um etwa 10 nm von der Wellenlänge des Maximum der Quantenkurve. Einige Registrierkurven der Fluoreszenzintensität des Chlorokomplexes für verschiedene Bleikonzentrationen sind in der Abbildung 4 wiedergegeben.

Die Eichgerade für Bleikonzentrationen von 2 bis 20 $\mu\text{g/ml}$ wurde vermessen, für die höchstmögliche Empfindlichkeit des Spektrofluorimeters ($S = 6$) und gerade noch zulässige Größen der Spaltbreiten (Excitations- und Emis-

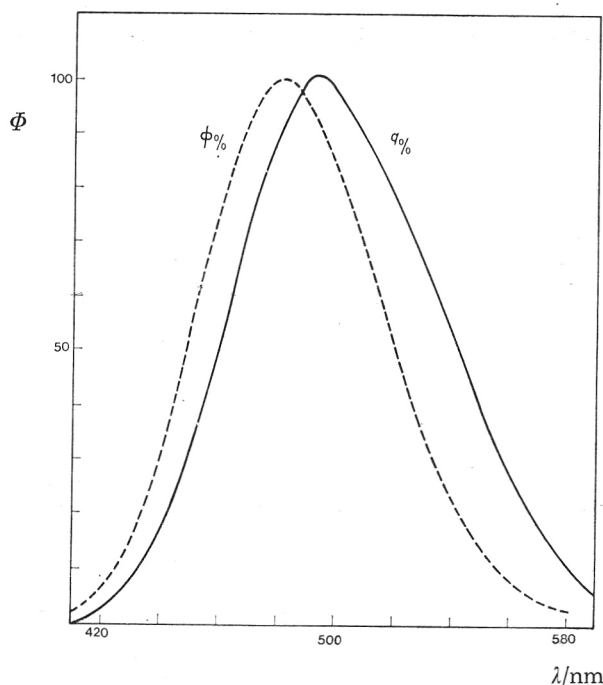


Abb. 3. Intensitätsspektrum ($\Phi\%$, direkte Registrierkurve) und Quantenspektrum ($q\%$) der Fluoreszenzemission des Chlorokomplexes

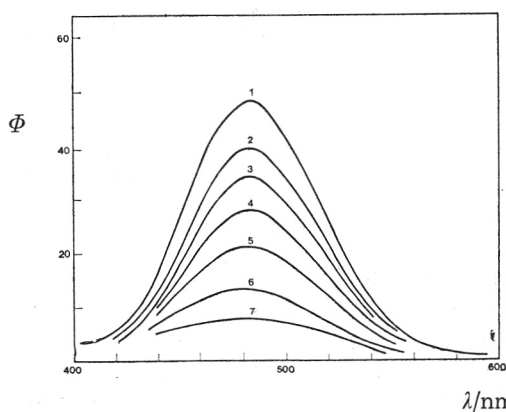


Abb. 4. Registrierkurven der Fluoreszenzemission für zunehmende Konzentrationen des Chlorokomplexes. Kurven 1 bis 7: 0,40; 0,30; 0,25; 0,20; 0,15 und 0,10 mg/ml Pb

sions-Spaltbreite je 8 nm). Die erhaltene Eichgerade zeigt die Abbildung 5 in der auch die 95%-igen Zuverlässigkeitsgrenzen eingezeichnet sind. Ihre Gleichung lautet $c_{\text{Pb}}/\mu\text{g ml}^{-1} = 0,382 \Phi$. Die Standardabweichungen bewegen sich bis zu einer Konzentration von 20 $\mu\text{g/ml}$ in den Grenzen von $\pm 0,77$ bis $\pm 0,85 \mu\text{g}$. Für einen grösseren Konzentrationsbereich, bis zu 1 mg/ml Pb, wurde gefunden, dass eine lineare Beziehung zwischen der Fluoreszenzintensität (Φ) und der Bleikonzentration nur unterhalb von 0,1 mg/ml Pb vor-

handen ist. Oberhalb von 0,4 mg/ml Pb ist sogar eine Abnahme von Φ mit zunehmender Konzentration zu beobachten (Konzentrationslöschung der Fluoreszenz).

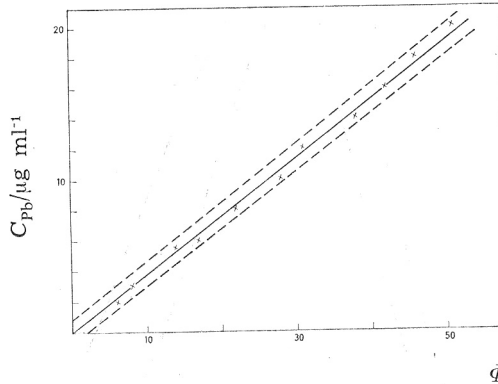


Abb. 5. Analytische Eichgerade zur fluorimetrischen Bleibestimmung: $C_{Pb} / \mu\text{g ml}^{-1} = 0,38 \Phi$

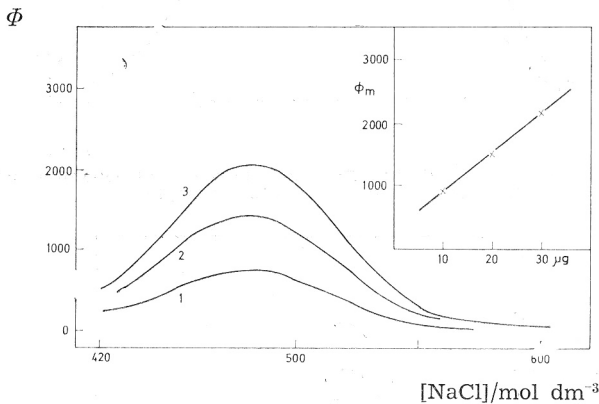


Abb. 6. Spektralkurven und Eichgerade für Adsorbate verschiedener, Bleimengen an Filtrierpapier; 1—10 μg , 2—20 μg und 3—30 μg · 1 μg entspricht 0,0134 Φ

Für Adsorbate des Chlorokomplexes an Filtrierpapier, die durch Auftragung bestimmter PbCl_2 -Mengen, Trocknen und Behandlung mit HCl -Dämpfen erhalten wurden, musste eine etwa 100 mal kleinere Empfindlichkeit der Messapparatur verwendet werden. Die Fluoreszenzintensität der Adsorbate ist nämlich in dieser Größenordnung höher als die der Lösungen. In der Abbildung 6 sind Ergebnisse einer solchen Messreihe mit Adsorbaten an Papier dargestellt, wobei μg die aufgetragene Bleimenge in Mikrogrammen bedeutet.

Der direkte Vergleich der Ergebnisse die an Lösungen und Adsorbaten erhalten wurden ist nur schwer möglich, da sich erstere auf Konzentrationen des Chlorokomplexes, letztere aber auf seine verwendeten Mengen beziehen. Dabei ist bei den Messungen an Lösungen ein verhältnismässig grosses Volumen (etwa 5 ml) und kleine Konzentration (2 bis 20 $\mu\text{g/ml}$) erforderlich. Die einer Messung gut zugänglichen Adsorbate werden hingegen mit kleinen Lösungsmengen (etwa 0,02 bis 0,06 ml) und wesentlich höherer Konzentration

(etwa 500 $\mu\text{g/ml}$) erhalten. Daraus folgt, dass man die Fluoreszenz von Lösungen messen wird, wenn mindestens 5 ml, wenn auch in kleiner Konzentration, verfügbar sind. Die Messungen an Adsorbaten kommen in Frage, wenn verdünnte Lösungen eingengt werden können, oder überhaupt nur kleine Lösungsmengen vorhanden sind.

Beim Prüfen des Einflusses der Erhöhung der Viskosität der Lösungen der Chlorokomplexe auf die Fluoreszenzintensität ergab sich tatsächlich bei 80% Glycerin in der 0,001 M Lösung von PbCl_2 in 0,1 NaCl eine Erhöhung der Fluoreszenzintensität, aber lediglich um etwa 21% (von $\Phi = 64$ auf $\Phi = 78$). Es wurde aber durch die Viskositätserhöhung eine grössere Zunahme von Φ erwartet. Dies konnte offenbar deshalb nicht beobachtet werden, weil Glycerin das anregende ultraviolette Licht teilweise absorbiert.

DISKUSSION

Es ergibt sich zunächst die Frage um welchen Chlorokomplex es sich bei den hier beschriebenen Fluoreszenzmessungen handelt. Da sich die optimale Fluoreszenzintensität bei kleiner (0,1 M) Konzentration der Cl^- -Ionen ergibt, handelt es sich offenbar um $\text{Na}[\text{PbCl}_3]$ mit der entsprechenden Absorptionsbande der Abbildung 2. Bei grossen NaCl- oder HCl-Konzentrationen (5–10 M) ist tatsächlich eine intensive längerwellige Absorptionsbande mit einem Maximum bei etwa 280 nm beobachtbar, in deren Bereich die Tieftemperaturfluoreszenz angeregt wurde^{4,5}. Diese Absorptionsbande würde dann dem Komplex $\text{Na}_2[\text{PbCl}_4]$ zuzuordnen sein. Es ist anzunehmen, dass sich der Komplex $\text{Na}[\text{PbCl}_3]$ in der hier verwendeten 0,1 M NaCl-Lösungen nicht vollständig bildet, sondern im Gleichgewicht mit den freien Ionen Pb^{2+} und Cl^- steht. Bei der Adsorption an Zelloulosenschichten mit negativer Ladung werden vorwiegend die Bleiionen gebunden und bei der Einwirkung von HCl-Dämpfen vollständig in das komplexe Anion verwandelt. Dieses fluoresziert dann intensiv, da im adsorbierten Zustand keine dynamische Löschung möglich ist. Es ist deshalb besser die Lösungen der nichtkomplexen Bleisalze auf die Schicht aufzutragen und erst auf dieser die Komplexbildung vorzunehmen.

Wie bei den qualitativen Versuchen wirken auch bei den quantitativen, die Kationen des Eisens störend^{4,5}. Aber auch die des Thalliums(II), des Wismuts(III) und des Quecksilbers(II)¹¹, da auch diese Ionen Chlorokomplexe zu bilden vermögen.

Es ist vielleicht ein besonderer Vorteil, dass 0,1 M Lösungen von NaCl als ein gutes Extraktionsmittel für Bleisalze aus verschiedenen Objekten betrachtet werden können. Solche Extrakte sind der fluorimetrischen Messung unmittelbar zugänglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde kein Unterschied bei Verwendung von HCl statt NaCl festgestellt.

LITERATUR

1. H. Gobrecht und F. Becker, *Z. Physik* **135** (1953) 553.
2. M. U. Belyi und I. J. Kushnipenko, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Phys.* **27** (1963) 661.
3. M. U. Belyi und B. F. Rudko, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Phys.* **24** (1960) 582.
4. E. A. Bozhevol'nov und E. H. Solov'ev, *Zh. analitichesk. Khim.* **20** (1965) 1330.
5. E. A. Bozhevol'nov und E. H. Solov'ev, *Zh. analitichesk. Khim.* **26** (1971) 1117.

6. G. F. Kirkbricht und C. G. Saw, *Talanta* **15** (1963) 570.
7. Th. Förster, *Fluoreszenz organischer Verbindungen*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951, S. 200.
8. A. Grüne: *Über chromatographische und elektroforetische Filtrierpapiere*, Firmenschrift der Fa. Schleicher & Schüll, Dassel 1955, S. 6 ff.
9. E. Lippert, W. Nägele, J. Seibold-Blankenstein, U. Staiger und W. Voss, *Z. Anal. Chem.* **170** (1959) 1.
10. R. E. Liesegang, *Kolloidchemische Technologie*, Verl. Th. Steinkopf, Dresden und Leipzig 1928.
11. Ch. Merritt, H. M. Hershenson und L. B. Rogers, *Anal. Chem.* **25** (1953) 572.

SAŽETAK

O dokazivanju i određivanju olova fluorescencijom kloro-kompleksa

K. Weber, Z. Skurić i N. Turina

Razrađena je fizikalno-kemijska osnova za dokazivanje i određivanje olova fluorescencijom kloro-kompleksa u otopini i u adsorbiranom stanju na sloju celuloze. Izmjereni su apsorpcijski, ekscitacijski i emisijski spektri kloro-kompleksa $\text{Na}[\text{PbCl}_3]$, te izvedene baždarne krivulje za određivanje olova u području koncentracije od 2—20 μg Pb/ml u 0,1 M vodenoj otopini NaCl. Adsorbati kloro-kompleksa olova na celulozi pokazuju mnogo jaču fluorescenciju nego li odgovarajuće vodene otopine. Najniža količina olova koja se može dokazati fluorescencijom kloro-kompleksa adsorbiranih na filter papiru ili sloju celuloze jest 0,5 μg .

INSTITUT ZA MEDICINSKA ISTRAŽIVANJA I MEDICINU RADA,
JUGOSLAVENSKA AKADEMIJA ZNANOSTI I UMJETNOSTI,

ŠKOLA NARODNOG ZDRAVLJA »A. ŠTAMPAR«,
MEDICINSKI FAKULTET SVEUČILIŠTA U ZAGREBU,

i

INSTITUT ZA TEHNOLOGIJU, FAKULTET EKONOMSKIH NAUKA
SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

Prispjelo 8. srpnja 1974.