

# SPEKTROFLUOROMETRISCHE BESTIMMUNG DES ZINKS UND KADMIUMS MIT SALICYLAL-DITHIOCARBASINSÄURE-METHYLESTER

Von

I. KÁSA und J. KÖRÖSI\*

Lehrstuhl für Angewandte Chemie, Technische Universität  
Budapest

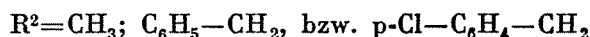
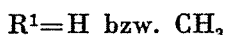
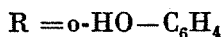
Eingegangen am 15. September 1972

Vorgelegt von Dr. I. PORUBSZKY

Mit der Kondensationsreaktion von Salicylaldehyd und Dithiocarbasinsäureester können viele Verbindungen hergestellt werden [1, 2]. Von den so herstellbaren Verbindungen wurden die Fluoreszenzeigenschaften jener Verbindungen untersucht, die mit der allgemeinen Formel

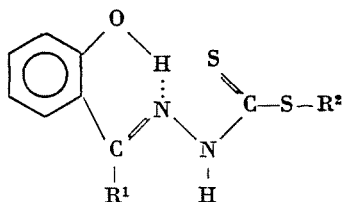


zu beschreiben sind, wo



bedeuten.

Das IR-Spektrum der untersuchten Verbindungen (3) zeigt, daß in ihnen neben den einfachen intermolekularen  $\text{>N-H} \cdots \text{S=C<}$  Wasserstoffbrücken und achtgliedrigen zyklischen Assoziationen intramolekulare Wasserstoffbrücken vorhanden sind.



Diese Verbindungen sind in Wasser praktisch unlöslich. Sie können aber teils durch ihre phenolischen Hydroxylgruppen, teils durch die  $-NH-CSSR$  Tautomerform in Alkali- bzw. Dialkalisalze überführt werden, die sich in Wasser mehr oder weniger gut lösen. Alle Verbindungen lösen sich in Äthanol schlecht, im Gemisch von Dimethylformamid-Wasser in verschiedenem Ver-

\* Institut für Arzneimittelforschung Budapest

hältnis mit steigendem Verhältnis des Dimethylformamids immer besser, in Dimethylformamid gut. Ihre Lösung fluoresziert auf Einwirkung des UV-Lichts.

Werden zu den Lösungen der Verbindungen in den obenerwähnten Lösungsmitteln Salze von komplexbildenden Metallen gegeben, entstehen Metallkomplexe. Ein Teil der Metallkomplexe, z. B. die Zink-, Kadmium-, Magnesium-Verbindungen fluoreszieren auf Einwirkung von UV-Bestrahlung in von den Grundverbindungen verschiedener Farbe und mit abweichender Intensität; das ermöglicht, die Verbindungen zur spektrofluorometrischen Bestimmung der erwähnten Ionen zu verwenden.

Zur fluorometrischen Bestimmung des Zinks und Kadmiums wurden schon mehrere verschiedene Reagentien vorgeschlagen [4—19], von der Möglichkeit, die Salicylal-dithiocarbasinsäureester für diesen Zweck anzuwenden, berichten jedoch wir als erste [20].

In diesem Beitrag wird über die spektrofluorometrische Bestimmung der Zink- und Kadmiumionen mit Salicylal-dithiocarbasinsäure-methylester (SCAME) berichtet.

## Experimenteller Teil

### *Apparate und Reagentien*

Die Fluoreszenzuntersuchungen wurden mit einem Spektrofluorimeter Typ HITACHI MPF-2A durchgeführt. Die mitgeteilten Erregungs- und Emissionsspektren sind unkorrigiert. Die pH-Werte wurden mit dem RADELKIS blood pH meter Typ OP-203 kontrolliert.

*Stammlösungen.* Metallsalzlösungen: Die Zink- bzw. Kadmiumionen in 1 mg/ml Konzentration enthaltenden Lösungen wurden durch das Lösen von Zinksulfat bzw. Kadmiumnitrat analytischer Reinheit in Wasser hergestellt. Die anderen Metallsalzlösungen wurden auch in ähnlicher Weise bereit. Die verwendeten Lösungen wurden durch entsprechende Verdünnung der Stammlösungen hergestellt.

### *Salicylal-dithiocarbasinsäure-methylester-(SCAME)-Lösungen*

a) *Wäßrige Lösung:* 50 mg Reagens wurde in 5 ml 0,1 n NAOH und in destilliertem Wasser gelöst und im Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt.

b) *Dimethylformamid-Lösung:* 50 mg Reagens wurde in Dimethylformamid gelöst und im Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt.

In beiden Fällen wurden die Lösungen in gewünschter Konzentration durch entsprechende Lösung der Stammlösungen hergestellt.

*Pufferlösungen:* Die Ammoniumhydroxyd-Ammoniumchlorid-Pufferlö-

sung mit verschiedenen pH-Werten und die Pufferlösungen nach *Sørensen* und *Britton—Robinson* wurden in der üblichen Weise hergestellt (21).

Die Ausgangsverbindungen waren von analytischer Reinheit. Zu den Versuchen wurde zweimal destilliertes Wasser verwendet.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Stabilität des Salicylal-dithiocarbaminsäure-methylesters (SCAME)

Das Reagens in 0,5 g/l Konzentration ist in einer wäßrigen Lösung mit zweimal äquivalentem Natriumhydroxydgehalt sowie in Dimethylformamid gelöst mehrere Tage lang stabil. Die Fluoreszenzintensität der aus diesen Lösungen in 20  $\mu\text{g}/\text{ml}$  Konzentration hergestellten SCAME-Lösung sowie deren Zink- und Kadmiumkomplexe in ähnlicher Konzentration veränderte sich nicht in der Zeit von 10 Minuten bis 24 Stunden, bei gewöhnlicher Zimmerbeleuchtung.

### 2. Fluoreszenzeigenschaften des Salicylal-dithiocarbaminsäure-methylesters

Die Erregungs- und Emissionsspektren des Natriumsalzes des SCAME verändern sich in wäßriger Lösung im 2–20  $\mu\text{g}/\text{ml}$  Konzentrationsbereich nicht.

In Abbildung 1 werden die Erregungs- und Emissionsspektren von vier Lösungen in verschiedener Konzentration in Ammoniumhydroxyd-Ammoniumchlorid-Puffer gezeigt.

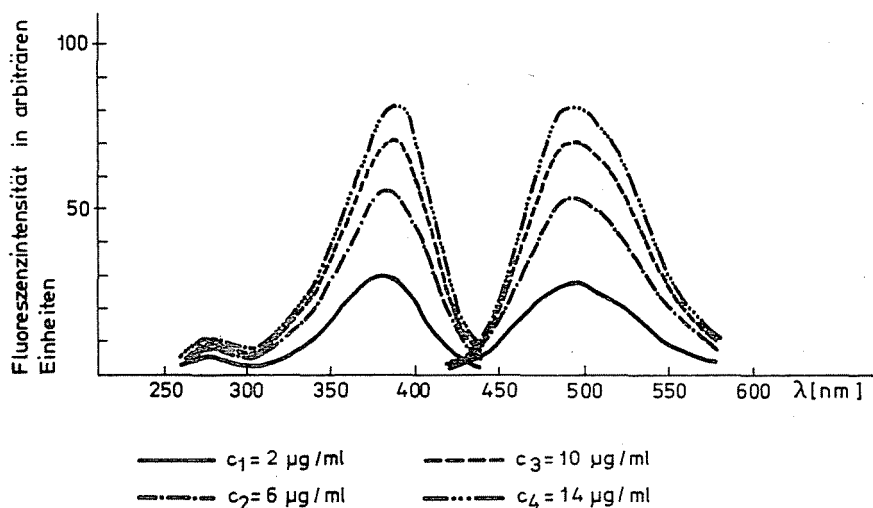


Abb. 1. Erregungs- und Emissionsspektren des SCAME in wäßriger Lösung verschiedener Konzentration bei pH = 10. Puffer:  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $\lambda_{Er} = 390 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{Em} = 495 \text{ nm}$

In dem untersuchten 8–13 pH-Intervall ist weder das Emissions- noch das Erregungsspektrum von der Basizität der Lösung abhängig.

Die Intensität des fluoreszenten Lichtes ist aber pH-abhängig. Die pH-Abhängigkeit des Reagens wurde in Ammoniumhydroxyd-Ammoniumchlorid sowie in Pufferlösungen nach SÖRENSEN und BRITTON—ROBINSON untersucht. Die höchste Lichtintensität wurde in der Umgebung von pH = 11,7 gefunden. Vor und nach diesem Wert vermindert sich die Intensität des Fluoreszenzlichtes.

Die pH-Abhängigkeit des Reagens in Ammoniumhydroxyd-Ammonium-Pufferlösung wird in Tabelle 1, SÖRENSEN- und BRITTON—ROBINSON-Pufferlösung in Abbildung 2 gezeigt.

Tabelle 1

Fluoreszenzintensität des SCAME als Funktion des pH-Wertes

Lösungsmittel bzw. Puffer	pH	Fluoreszenzintensität	Bemerkung
NH <sub>4</sub> OH—NH <sub>4</sub> Cl	8,2	9	$\lambda_{Er}$ — 390 nm
NH <sub>4</sub> OH—NH <sub>4</sub> Cl	9,15	19	
NH <sub>4</sub> OH—NH <sub>4</sub> Cl	9,95	36	
0,2n NH <sub>4</sub> OH	—	51	
NH <sub>4</sub> OH in 1:1 Verdünnung	—	100	$\lambda_{Em}$ — 490 nm
0,1n NaOH	13	28	

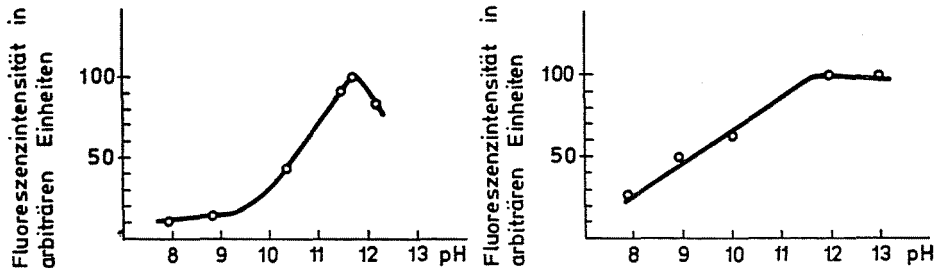


Abb. 2. Veränderung der Fluoreszenz des SCAME in Abhängigkeit von dem pH-Wert.  $\lambda_{Er}$  = 390 nm;  $\lambda = 490$  nm. a) Puffer nach SÖRENSEN; b) Puffer nach BRITTON—ROBINSON

Aus diesen Ergebnissen folgt, wie es auch die potenziometrische Titrierung bewies, daß die zweite Dissotiation des SCAME um den Wert pH = 11,7 vollständig wird. Außerdem spielen das Ammoniumhydroxyd-Ammoniumchlorid sowie der SÖRENSEN-Puffer auch eine andere Rolle. Da sich bei der Bestimmung des Zinks und des Kadmiums der Ammoniumhydroxyd-Ammoniumchlorid-Puffer als am besten geeignet erwies, wendeten wir im weiteren nur diesen Puffer an.

Abbildung 3 zeigt die Erregungs- und Emissionsspektren des SCAME verschiedener Konzentration in Dimethylformamid (DMF).

Die Fluoreszenzintensität des im DMF-Wasser-Gemisch bei verschiedenen Verhältnissen der Komponenten in Gegenwart von Ammoniumhydroxyd-Ammoniumchlorid-Pufferlösung mit  $\text{pH} = 10$  gelösten Reagens wurde in Abhängigkeit vom DMF-Gehalt in Abbildung 4 dargestellt, die Erregungs- und Emissionsspektren sind in Abbildung 5 gezeigt.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Intensität des fluoreszenten Lichtes in Lösungen mit 15–40% DMF-Gehalt die höchste und in diesem Bereich fast konstant ist.

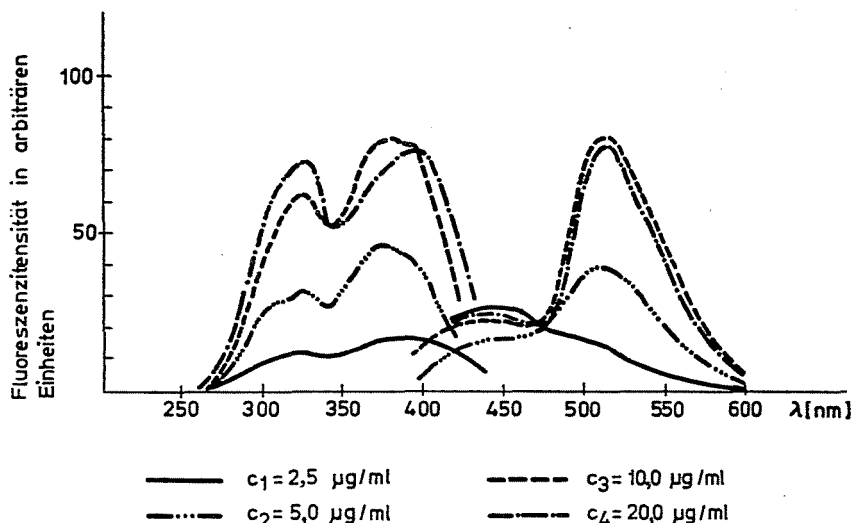


Abb. 3. Erregungs- und Emissionsspektren der DMF-Lösung des SCAME verschiedener Konzentration,  $\lambda_{Er} = 340 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{Em} = 515 \text{ nm}$

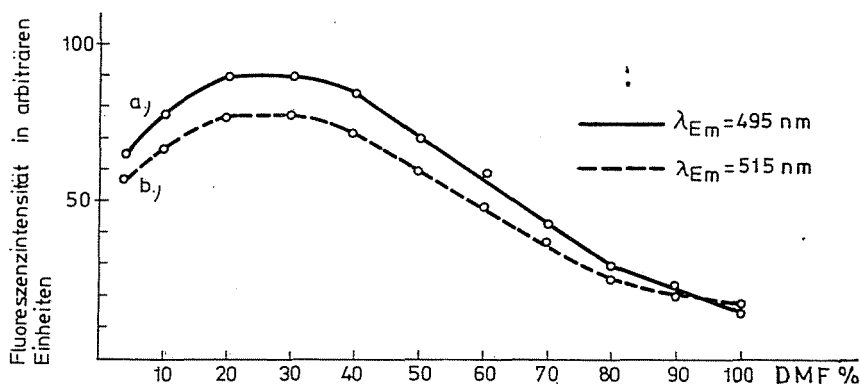


Abb. 4. Veränderung der Fluoreszenzintensität des SCAME in Abhängigkeit von dem DMF-Gehalte des Lösungsmittels.  $c = 20 \text{ µg/ml}$ ;  $\lambda_{Er} = 395 \text{ nm}$

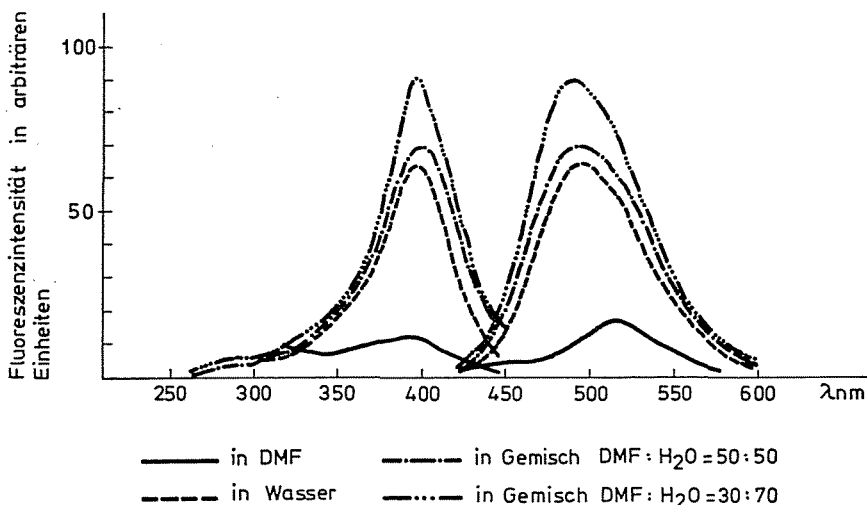


Abb. 5. Erregungs- und Emissionspektren des SCAME in Verschiedenen Lösungsmitteln;  $c = 20 \mu\text{g/ml}$ ;  $\lambda_{Er} = 395 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{Em} = 490 \text{ nm}$

In Lösungen mit 40–80% DMF-Gehalt verändert sich die Fluoreszenzintensität mit der DMF-Menge linear.

In DMF ist die Intensität geringer, nur 16–17% des Wertes, der in einem Gemisch im Verhältnis DMF : H<sub>2</sub>O = 30:70 gemessen wurde.

In der DMF-Lösung erscheint neben dem Maximum bei 515 nm ein intensiveres Maximum bei 495 nm, dessen Lage bei der Veränderung des DMF-Gehaltes innerhalb breiter Grenzen unverändert bleibt.

Während sich das Erregungsmaximum bei 325 nm verhältnismäßig vermindert, wird das Maximum bei 495 nm überwiegend.

### 3. Die Fluoreszenzeigenschaften des Zink-Komplexes des Salicylal-dithiocarbaminsäure-methylesters

Werden zur wäßrigen Lösung des Natriumsalzes des SCAME Zinkionen gegeben, entsteht eine Komplexverbindung mit von jenen der Grundverbindung abweichenden Fluoreszenzeigenschaften.

Abb. 6 zeigt die in der Ammoniumhydroxyd-Ammoniumchlorid-Lösung bei verschiedenen pH-Werten aufgenommenen Erregungs- und Emissionspektren des Zinkkomplexes.

Aus dem Vergleich mit Abb. 1 ist zu sehen, daß sich das bei 495 nm gemessene Emissionsmaximum des Reagens nach den kürzeren Wellenlängen zu verschiebt, u. zw. bis 475 nm. Auch das Erregungsspektrum verändert sich, in dem bei 330–340 nm ein neues Erregungsband erscheint und sich auch die Fluoreszenzintensität vergrößert.

Bei der Anwendung von Ammoniumhydroxyd-Ammoniumchlorid-Puffer ist die Fluoreszenzintensität des Zinkkomplexes im 9,5–10,7 pH-

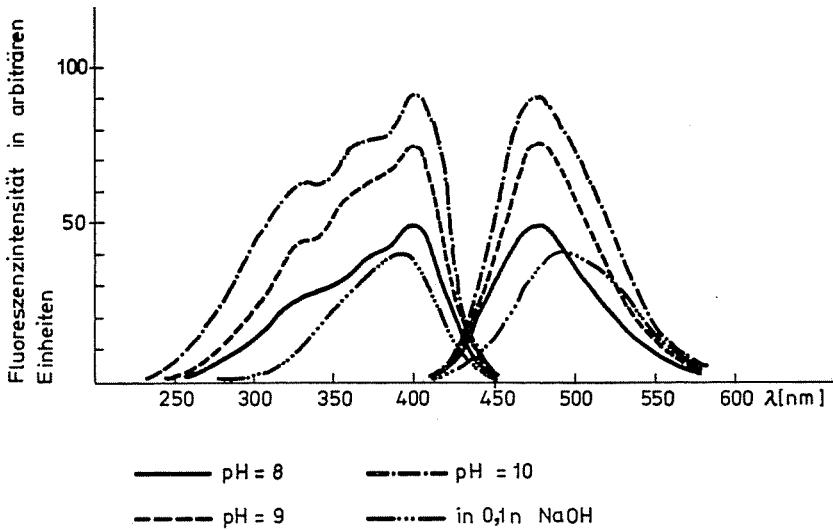


Abb. 6. Erregungs- und Emissionsspektren des Zinkkomplexes des SCAME in  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ -Puffer mit verschiedenen pH und in 0,1 n NaOH-Lösung.  $c = 25 \mu\text{g/ml}$ ;  $\lambda_{Er} = 340 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{Em} = 480 \text{ nm}$

Bereich fast unverändert, darum wurden im weiteren die Bestimmungen in einer Pufferlösung mit  $\text{pH} = 10$  vorgenommen. In einer Lösung mit  $\text{pH} = 12-13$  sowie in Ammoniaklösung im Verdünnungsverhältnis 1:1 zersetzt sich der Zinkkomplex.

Abb. 7 zeigt die Wirkung der Menge des Ammoniumhydroxyd-Ammoniumchlorid-Puffers mit  $\text{pH} = 10$ .

Man sieht, daß sich die Intensität von 70% Puffergehalt an nicht mehr verändert.

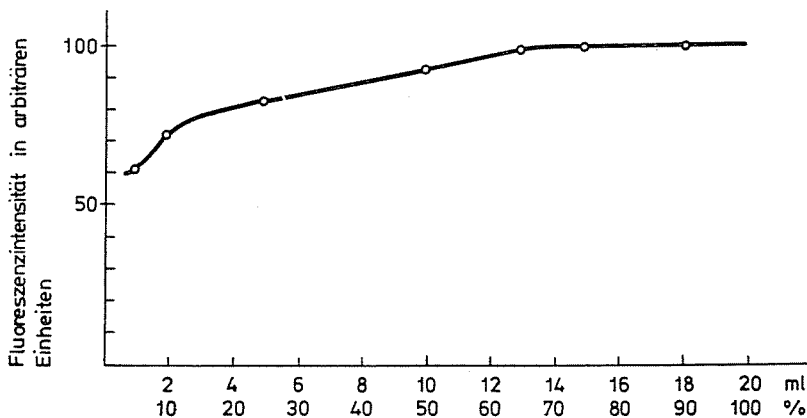


Abb. 7. Wirkung der  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ -Puffermenge mit  $\text{pH} = 10$  auf die Fluoreszenzintensität des Zinkkomplexes des SCAME.  $c = 25 \mu\text{g/ml}$ ;  $\lambda_{Er} = 330 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{Em} = 470 \text{ nm}$

Abb. 8 zeigt die in DMF und im Gemisch von DMF und Wasser in verschiedenen Verhältnis aufgenommenen Erregungs- und Emissionsspektren des Zinkkomplexes.

Das Maximum des Emissionsspektrums verändert sich in Abhängigkeit von der DMF-Menge zwischen 643 und 475 nm, wobei sich die Erregungsspektren kaum verändern.

In der Fluoreszenzintensität liegt aber eine wesentliche Veränderung vor. In einer Lösung mit 35–65% DMF-Gehalt ist die Intensität praktisch konstant, etwa siebenmal höher als die in reinem DMF gemessene und fast zweimal höher als die im Wasser gemessene Intensität (Abb. 9).

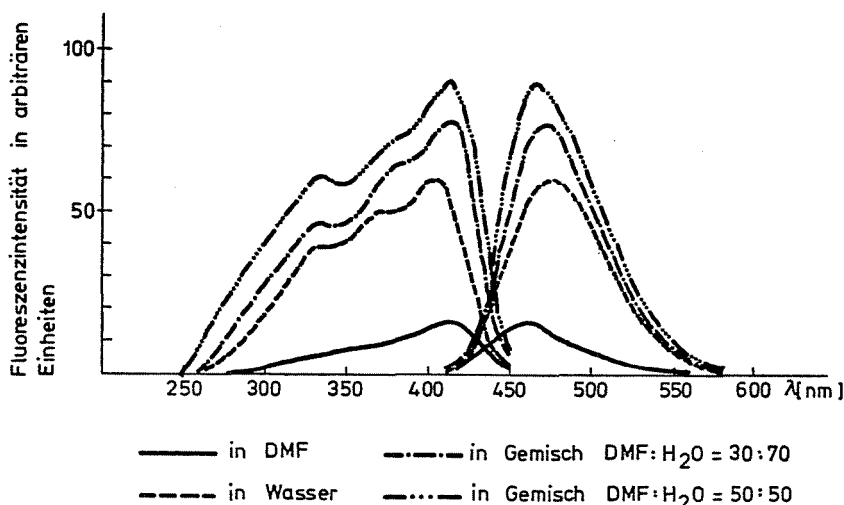


Abb. 8. Erregungs- und Emissionsspektren des Zinkkomplexes des SCAME in verschiedenen Lösungsmitteln.  $c = 20 \mu\text{g/ml}$ ;  $\lambda_{Er} = 335 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{Em} = 470 \text{ nm}$

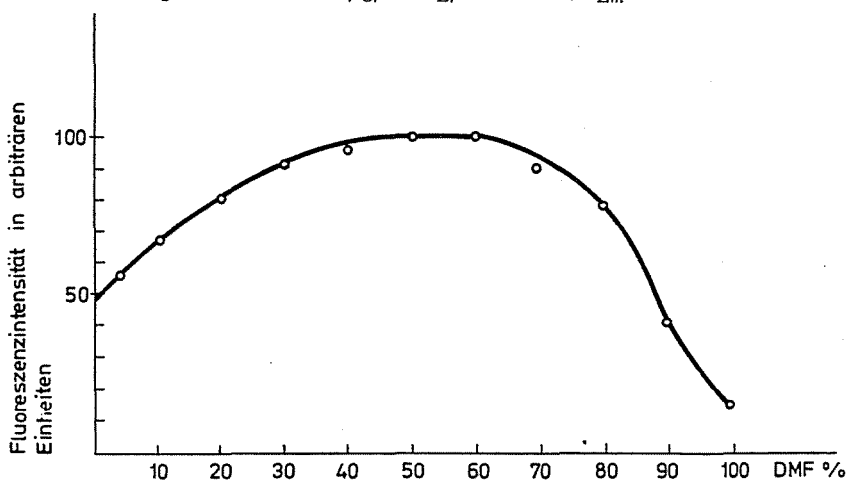


Abb. 9. Veränderung der Fluoreszenzintensität des Zinkkomplexes des SCAME in Abhängigkeit von den DMF-Gehalt des Lösungsmittels.  $c = 25 \mu\text{g/ml}$ ;  $\lambda_{Er} = 340 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{Em} = 470 \text{ nm}$



Die spektrofluorometrische Untersuchung der Komplexverbindung nach der Molar Ratio Methode zeigt, daß das Verhältnis SCAME:Zn 1:1 ist, sowohl in Wasser wie auch in Gemischen von DMF und Wasser in verschiedenem Verhältnis (Abb. 10).

Dasselbe wird auch durch die analytischen Angaben des auspräparierten Zinkkomplexes bewiesen (theoretischer Zinkgehalt bei 1:1 Molverhältnis: 22,5%; gefundener Wert: 21,5%).

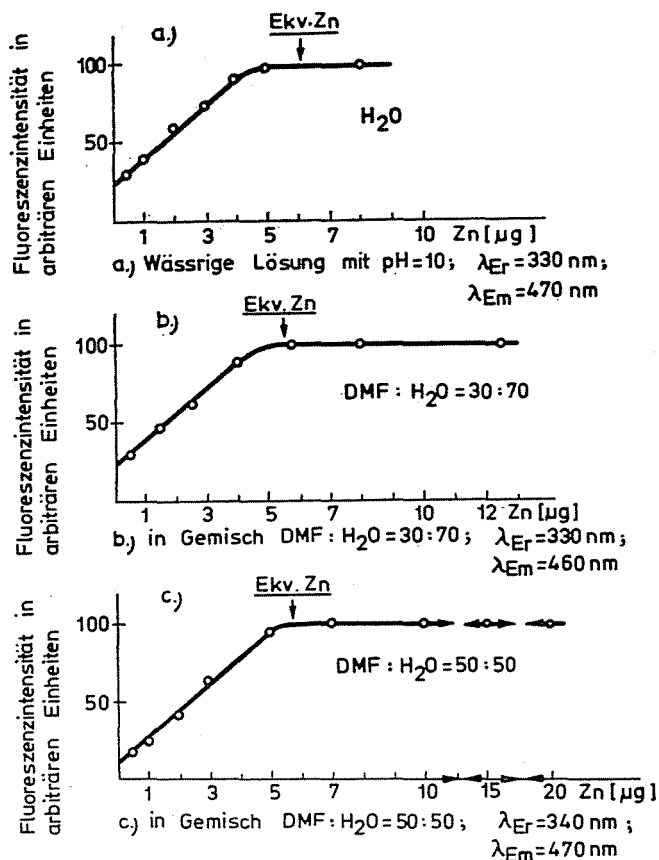


Abb. 10. Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von dem Reagens war in allen dreifällen 20  $\mu\text{g}/\text{ml}$ . a) Wässrige Lösung mit pH = 10;  $\lambda_{Er} = 330\text{ nm}$ ;  $\lambda_{Em} = 470\text{ nm}$ ; b) In einem Gemisch DMF:  $\text{H}_2\text{O} = 30:70$ ;  $\lambda_{Er} = 330\text{ nm}$ ;  $\lambda_{Em} = 460\text{ nm}$ , c) In einem Gemisch DMF:  $\text{H}_2\text{O} = 50:50$ ;  $\lambda_{Er} = 340\text{ nm}$ ;  $\lambda_{Em} = 470\text{ nm}$

#### 4. Eigenschaften des Kadmiumkomplexes des Salicylal-dithiocarbaminsäure-methylesters

Die Fluoreszenzeigenschaften des Kadmiumkomplexes des SCAME sind den Eigenschaften des Zinkkomplexes ähnlich, mit dem Unterschied, daß die Fluoreszenzintensität um etwa 60% niedriger ist.

Auch in diesem Fall erhöht sich anfangs die Fluoreszenzintensität mit DMF-Zugabe; in einem Gemisch mit 40–75% DMF-Gehalt ist sie am höchsten und beinahe konstant, während sie in reinem DMF am niedrigsten ist (Abb. 11).

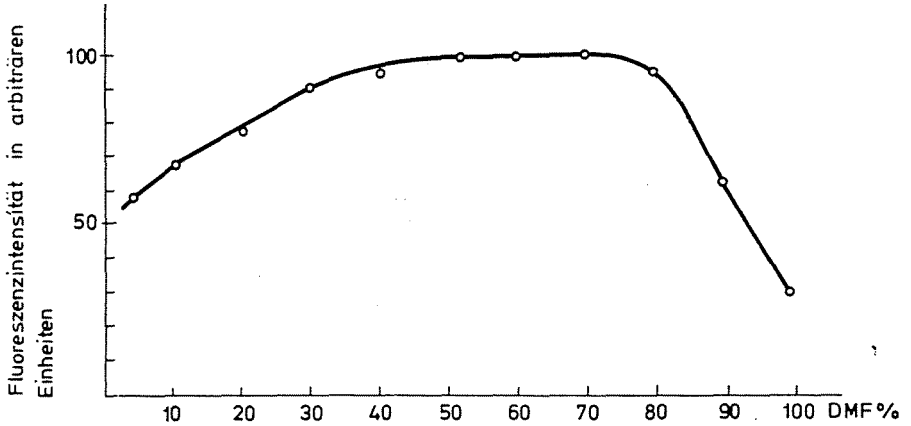


Abb. 11. Veränderung der Fluoreszenzintensität des Kadmiumkomplexes des SCAME in Abhängigkeit von dem DMF-Gehalt des Lösungsmittels

Die spektrofluorometrische Untersuchung der Komplexverbindung nach der Molar Ratio Methode zeigt, daß das SCAME : Cd Verhältnis auch in diesem Fall 1:1 ist, sowohl in wäßriger Lösung wie auch im Gemisch von DMF und Wasser in verschiedenem Verhältnis (Abb. 12).

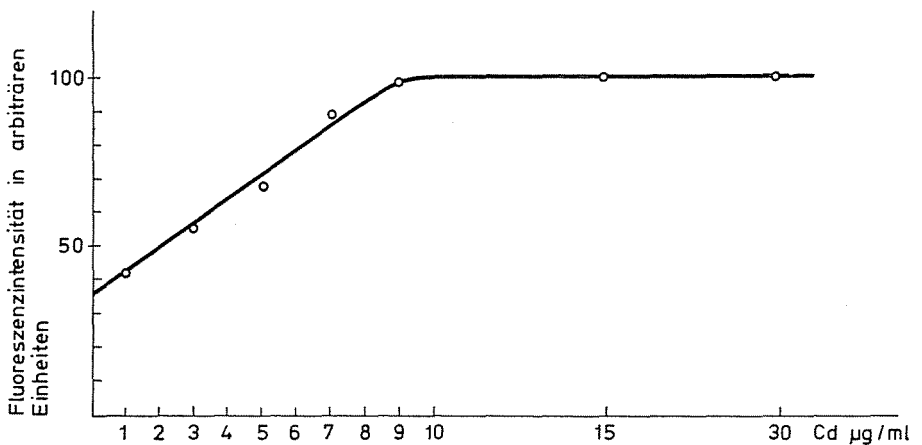


Abb. 12. Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von dem Kadmiumgehalt in einem Gemisch DMF: H<sub>2</sub>O = 30:70. Konzentration des Reagens: 20 µg/ml;  $\lambda_{Er}$  = 340 nm;  $\lambda_{Em}$  = 470 nm

## 5. Verfahren

Mit Hilfe von SCAME können also Zink- und Kadmiumionen sowohl in wässriger Lösung als auch im Gemisch von DMF und Wasser in verschiedenem Verhältnis bestimmt werden. Im letzteren Fall erwies sich das Gemisch 1:1 als am besten geeignet. Unter Anwendung einer Lösung des Reagens in 20–25  $\mu\text{g}/\text{ml}$  Konzentration können Zinkionen bis 4–5  $\mu\text{g}/\text{ml}$  Konzentration, Kadmiumionen bis 6–7  $\mu\text{g}/\text{ml}$  Konzentration folgenderweise bestimmt werden.

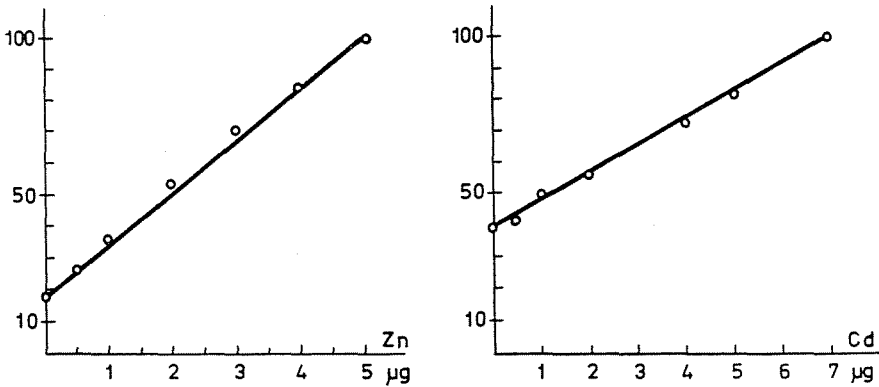


Abb. 13. a) Kalibrationskurve zur spektrofluorometrischen Bestimmung des Zinks in wässriger Lösung bei  $\text{pH} = 10$ ;  $\lambda_{Er} = 340 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{Em} = 460 \text{ nm}$

b) Kalibrationskurve zur spektrofluorometrischen Bestimmung des Kadmiums in wässriger Lösung bei  $\text{pH} = 10$ ;  $\lambda_{Er} = 340 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{Em} = 460 \text{ nm}$

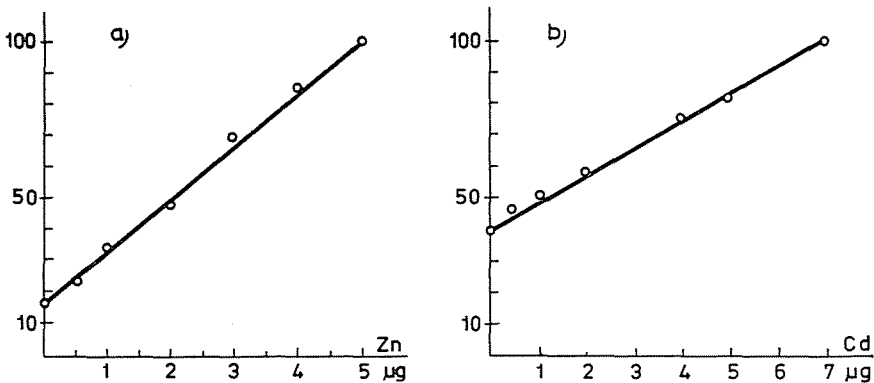


Abb. 14. a) Kalibrationskurve zur spektrofluorometrischen Bestimmung des Zinks in einem Gemisch. DMF:  $\text{H}_2\text{O} = 50:50$ ;  $\lambda_{Er} = 340 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{Em} = 460 \text{ nm}$ ; b) Kalibrationskurve zur spektrofluorometrischen Bestimmung des Kadmiums in einem Gemisch. DMF:  $\text{H}_2\text{O} = 50:50$ ;  $\lambda_{Er} = 350 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{Em} = 460 \text{ nm}$

Tabelle 2

Spektrofluorometrische Bestimmung von Zink in Anwesenheit von verschiedenen Ionen

Ion	H <sub>2</sub> O		DMF: H <sub>2</sub> O = 50:50	
	Zugegebene Menge $\mu\text{g}$	Skale Ablesung	Zugegebene Menge $\mu\text{g}$	Skale Ablesung
kein	—	90	—	90
Li <sup>+</sup>	0,62	92	5	90
Mg <sup>2+</sup>	2,0	91	5	93
Ca <sup>2+</sup>	3,1	90	5	88
Sr <sup>2+</sup>	7,5	92	10	87
Ba <sup>2+</sup>	12,0	90	10	82
Al <sup>3+</sup>	2,05	91	2,5	82
Pb <sup>2+</sup>	16,0	80	5	88
Cr <sup>3+</sup>	4,5	80	5	90
Mn <sup>2+</sup>	5,0	54	5	88
Fe <sup>2+</sup>	5,0	72	5	80
Co <sup>2+</sup>	5,0	62	5	57
Ni <sup>2+</sup>	4,5	93	5	66
Cu <sup>2+</sup>	4,8	13	5	10
Ag <sup>+</sup>	8,3	Opaleszent	10	Opaleszent
Cd <sup>2+</sup>	8,5	78	10	65
Hg <sup>2+</sup>	5	Opaleszent	5	70

Zn<sup>2+</sup> genommen 4,4  $\mu\text{g}$ 

## 5.1. In wäßrigem Medium

Es werden von der Stammlösung des Reagens 1 ml in einen 20 oder 25 ml Meßkolben pipettiert und 15 bis 18 ml Ammoniumhydroxyd-Ammoniumchlorid-Puffer mit pH = 10 zugemessen. Dann wird von der Zinkionen oder Kadmiumionen enthaltenden Lösung soviel dazugegeben, daß die Konzentration der Zink- bzw. Kadmiumionen 0 bis 5  $\mu\text{g}/\text{ml}$  erreicht, schließlich füllt man den Meßkolben bis zur Marke mit destilliertem Wasser. Nach Vermischen wird gemessen: Erregungswellenlänge 330–340 nm; Emissionswellenlänge 460–470 nm (Abb. 13).

Die Standardabweichung der Methode aus 12 parallelen Bestimmungen betrug für 3  $\mu\text{g}/\text{ml}$  Zn  $\pm 2,8\%$ , die Standardabweichung des Mittelwertes ist  $\pm 0,8\%$ .

Die Standardabweichung der Methode aus 12 parallelen Bestimmungen ergab sich für 5  $\mu\text{g}/\text{ml}$  Cd zu  $\pm 1,2\%$ , die Standardabweichung des Mittelwertes ist  $\pm 0,35\%$ .

Tabelle 3

Spektrofluorometrische Bestimmung des Kadmiums in Anwesenheit von verschiedenen Ionen

Ion	H <sub>2</sub> O		DMF: H <sub>2</sub> O = 50:50	
	Zugegebene Menge $\mu\text{g}$	Skale Ablesung	Zugegebene Menge $\mu\text{g}$	Skale Ablesung
kein	—	80	—	80
Li <sup>+</sup>	5	80	5	80
Mg <sup>2+</sup>	5	89	5	81,5
Ca <sup>2+</sup>	5	84	5	80
Sr <sup>2+</sup>	10	83	10	80
Ba <sup>2+</sup>	5	83	5	80
Al <sup>3+</sup>	5	83	5	75,5
Pb <sup>2+</sup>	5	80	5	82,5
Cr <sup>3+</sup>	5	66	5	75,5
Mn <sup>2+</sup>	5	76	5	79
Fe <sup>2+</sup>	5	Opaleszent 58	5	75,5
Co <sup>2+</sup>	5	62	5	58
Ni <sup>2+</sup>	5	62	5	52,5
Cu <sup>2+</sup>	5	11	5	18
Ag <sup>+</sup>	10	Opaleszent	10	Opaleszent
Zn <sup>2+</sup>	5	210	5	210
Hg <sup>2+</sup>	5	102 Opaleszent	5	138

Cd<sup>2+</sup> genommen 4,7  $\mu\text{g}$ 

## 5.2. In Gemisch von DMF und Wasser im Verhältnis 50:50

Von der in DMF bereiteten Stammlösung des Reagens wird 1 ml in einen 20 oder 25 ml Meßkolben pipettiert und es werden noch 9,0 oder 11,5 ml DMF zugegeben. Dann wird von der Zink- oder Kadmiumionen enthaltenden Lösung soviel dazugegeben, daß die Konzentration der Zinkionen zwischen 0–5  $\mu\text{g/ml}$  bzw. die Konzentration der Kadmiumionen zwischen 0–7  $\mu\text{g/ml}$  erreicht, schließlich wird der Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt.

Nach Vermischen wärmt sich die Lösung etwas auf. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird gemessen: Erregungswellenlänge 330–350 nm; Emissionswellenlänge 460–470 nm (Abb. 14).

Die Standardabweichung der Methode aus 12 parallelen Bestimmungen

ergab sich für 3  $\mu\text{g/ml}$  Zn zu  $\pm 2,33\%$ , die Standardabweichung des Mittelwertes ist  $\pm 0,7\%$ .

Die Standardabweichung der Methode aus 12 parallelen Bestimmungen ergab sich für 5  $\mu\text{g/ml}$  Cd zu  $\pm 1,4\%$ , die Standardabweichung des Mittelwertes ist  $\pm 0,4\%$ .

Auf Grund der gemessenen Intensität kann mit Hilfe der Kalibrationskurve die unbekannte Konzentration berechnet werden (Abb. 13—14).

### 6. Interferenz durch fremde Ionen

Der Einfluß einiger Ionen auf die Fluoreszenzintensität der Zink- und Kadmiumkomplexe wurde in den Tabellen 2 bzw. 3 zusammengefaßt.

### Zusammenfassung

Die Fluoreszenzeigenschaften des Salicylal-dithiocarbasinsäure-methylesters (SCAME) wurden in wäßriger Lösung, in DMF, und in DMF-Wasser-Gemischen in verschiedenen Verhältnissen untersucht. Die höchste Intensität des Fluoreszenzlichtes wurde in einer Lösung mit 15—40% DMF, Gehalt, und die niedrigste in einer DMF-Lösung erhalten. Das Maximum des Fluoreszenzspektrums liegt in den untersuchten Lösungsmitteln zwischen 390—400 nm und das des Emissionsspektrums zwischen 495—515 nm. Der SCAME bildet mit den Zn- und Cd-Ionen Komplexverbindungen, deren Fluoreszenzintensität, sowie die Maxima ihrer Erregungs- und Emissionsspektren von der Grundverbindung abweichen. Das ermöglichte, den SCAME zur fluorometrischen Bestimmung der Zn- und Cd-Ionen heranzuziehen. Es ist zweckmäßig, die Bestimmung in wäßriger Lösung oder in einer Lösung mit 50% DMF-Gehalt durchzuführen. Erregungswellenlänge 330—340 nm; Emissionswellenlänge 460—470 nm.

Die Intensität des Fluoreszenzlichtes ändert sich im Konzentrationsintervall 0—5  $\mu\text{g/ml}$  der Zn-Ionen bzw. 0—7  $\mu\text{g/ml}$  der Cd-Ionen linear. Auch die Wirkung 15 fremder Ionen auf die Bestimmung wurde untersucht.

### Literatur

1. RIED, W.—OERTEL, G.: Liebigs Ann. Chem. **590**, 136 (1954)
2. KÖRÖSI, J.: Hung. Pat. 157, 806 (1968, 1970); Dos 1, 934 809 (1970)
3. SOHÁR, P.—KÖRÖSI, J.: in Vorbereitung
4. BOZHEVOLNOV, E. A.: Trudy Vsesoyuz. Nauk-Issledovatel Inst. Khim. Reaktivov 1958. No 22. 65—9
5. BABKÓ, A. K.—CHALAYA, Z. I.: Zh. Analit. Khim. **17**, 286 (1962)
6. SCHEREOV, D. P.—KOLMOGOROVA, V. V.: Zavods. Lab. **28**, 30 (1962)
7. DRUSHELL, H. V.—SOMMERS, A. L.—COX, R. C.: Anal. Chem. **35**, 2166 (1963)
8. KRAJAVIN, I. A.—DZIOMKO, V. M.: Metody Polycheniya Khim. Reaktivov i Preparatov. Gos. Kom. Sov. Min. SSSR po Khim. **4**, 69 (1962). C. A. **61**, 6362b (1964)
9. BOZHEVOLNOV, E. A.: Oesterr. Chemiker Ztg. **66**, 74 (1965)
10. SEREBRYAKOVA, G. V.—KRASAVIN, I. A.—BOZHEVOLNOV, E. A.—DZIOMKO, V. M.: Vses. Nauk. Issled. Inst. Khim. Reaktivov Osobo Chist. Khim. Veshchestv. **26**, 97 (1964) C. A. **66**, 22 198f (1967)
11. SEREBRYAKOVA, G. V.—BOZHEVOLNOV, E. A.: Metody Analiza Khim. Reaktivov i Preparatov. Gos. Kom. Sov. Min. SSSR po Khim. **11**, 89 (1965)
12. ZHOLNIN, A. V.—SEREBRYAKOVA, G. V.: Vses. Nauk. Issled. Inst. Khim. Reaktivov Osobo Chist. Khim. Veshchestv. **30**, 242 (1967); C. A. **68**, 56 328j (1968)
13. HAWORTH, D. I.—BOECHELER, R. H.: Microchem. J. **13**, 158 (1968)
14. MAHANAND, D.—HOUCK, J. C.: Clin. Chem. **14**, 6 (1964)
15. FRIDMAN, K. I.—TURCHINA, O. L.: Khim. Prom., Inform. Nauk. Tekhn. **26**, 75 (1965)

16. CARTER, D. A.—OHNESORGE, W. E.: *Anal. Chem.* **36**, 327 (1964)
17. RYAN, D. E.—PITTS, A. E.—CASSIDY, R. M.: *Anal. Chim. Acta* **34**, 491 (1966)
18. TRENHOLM, R. R.—RYAN, D. E.: *Anal. Chim. Acta* **32**, 317 (1965)
19. BUDESINSKY, B.—WEST, T. S.: *Analyst* **94**, 182 (1969)
20. KÁSA, I.—HORNYÁK, I.—KÖRÖSI, J.: *Proc. 2-nd Conf. Applied Phys. Chem. Veszprém (Hungary) August 2—5, 1971. Vol. 1.* 45 (1971)
21. MÁZOR, L.: *Analitikai zsebkönyv. Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1960)* S. 328, 332, 333.

Dr. Imre KÁSA H-1502 Budapest, Postfach 91, Ungarn

Dr. Jenő KÖRÖSI H-1325 Budapest, Postfach 82, Ungarn