

Beitrag zur Bestimmung der Fluoreszenz in Spriten

Autor(en): **Wanger, O.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **54 (1963)**

Heft 1

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982724>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Beitrag zur Bestimmung der Fluoreszenz in Spriten

O. Wanger

(Aus dem Laboratorium der Eidg. Alkoholverwaltung)

• 1. Einleitung

In der Alkoholchemie werden oft zur quantitativen Bestimmung gewisser im Alkohol vorhandener Verunreinigungen kolorimetrische Meßmethoden angewandt. Diese bestehen darin, daß man Farbreaktionen chemisch gleichartiger oder vergleichbarer Lösungen, aber verschiedener Konzentrationen miteinander vergleicht. Diese kolorimetrischen Bestimmungen, so Aldehyd-, Furfurol-, Methylalkoholbestimmungen, haben den großen Vorteil, daß sie rasch und einfach durchgeführt werden können und für praktische Aufgaben eine genügend sichere Charakterisierung des Farbtones homogener Flüssigkeiten ergeben.

Als analytische Meßmethoden zur Bestimmung gelöster Stoffe, die auf anderem Weg schwer zu erfassen gewesen wären, können sie mit Vorteil herangezogen werden. Zudem ergeben sie in der Regel für die Praxis genügend genaue Resultate. Allerdings gibt es bei der Beurteilung von gebrannten Wassern oft Werturteile, die nur auf rein subjektive Beobachtungen gegründet sind und die auch Anlaß zu Meinungsverschiedenheiten geben können. Abgesehen von den organoleptischen Prüfungen, die, soweit heute schon beurteilt werden kann, wohl schwerlich durch objektive Meßmethoden zu ersetzen sind, gibt es andere Beurteilungen, die noch auf rein subjektiven Feststellungen beruhen. Das sind beispielsweise Farbe und Aussehen eines Sprites oder Branntweines, die Farbe und Intensität einer Fluoreszenz usw. Es hat sich gezeigt, daß es mit der Steigerung an die qualitativen Anforderungen der Sprite notwendig wird, gewisse subjektive Werturteile durch objektive Messungen zu ersetzen und diese in Zahlen festzulegen. Eine solche Bestimmung, welcher bis heute wenig Beachtung geschenkt wurde, ist die Bestimmung der Fluoreszenz in Spriten.

Der reine Sprit ist praktisch frei von Fluoreszenz. Leider wird allzu oft der aus den Rektifizieranlagen entnommene, qualitativ einwandfreie Sprit durch Gummischläuche, Metalleitungen, Lagertanks, Pumpen und Innenbelag von Transport- oder Lagergefäßen derart verschlechtert, daß er qualitativ nicht mehr der ursprünglichen Ware entspricht. Diese Verunreinigungen, die meist in sehr geringen Mengen vorhanden sind, können oft schwer nachgewiesen werden. Betrachtet man aber diese Sprite unter der Quecksilberlampe, so geben sie in vielen Fällen schwache bis starke verschiedenfarbige Fluoreszenzen.

In Anbetracht der immer strenger werdenden Reinheitsanforderungen, die an Feinsprite und Extrafeinsprite gestellt werden, hat die Eidg. Alkoholverwaltung für die Untersuchung der Sprite auch die Prüfung der Proben auf Fluoreszenz vorgesehen.

Die im Laboratorium der Alkoholverwaltung verwendete Analysenquarzlampe gestattete bis jetzt, Beobachtungen zu machen, die für die qualitative Beurteilung

der Spritze genühten, obgleich diese Beobachtungen rein visuell und (damit auch) ungenau waren.

Allerdings kann man sich für genaue quantitative Messungen nicht mehr auf rein visuelle Beobachtungen verlassen. Abgesehen davon, daß es überhaupt schwer ist, eine Farbe zu beschreiben, so scheinen viele Menschen Mühe zu haben Fluoreszenzfarben und Intensität im Gegensatz zur Farbbeurteilung bei Tageslicht zu schätzen. Es machte sich daher immer mehr die Notwendigkeit geltend, ein Meßverfahren zu haben, das in bestimmten, einwandfreien Zahlen sowohl die Farbintensität als auch den Farbton festlegt, d. h. eine zahlenmäßige Beurteilung der vorhandenen fluoreszierenden Verunreinigungen ermöglicht.

Fluoreszenzmessungen sind aus der Literatur bekannt und werden in Laboratorien oft angewendet. Es seien daher nachfolgend kurz nur die wichtigsten Grundlinien angeführt, die für die Ausarbeitung vorliegender Bestimmungsmethode wegleitend waren. Zur Messung der Fluoreszenz sind folgende Meßgrößen genau zu erfassen:

1. Die Farbe, d. h. spektrale Verteilung des Fluoreszenzlichtes,
2. die Helligkeit oder Intensität des vom lumineszierenden Stoff emittierten Lichtes.

Eventuell könnte 3. der Polarisationszustand des reflektierten Lichtes in Erwägung gezogen werden, da Fluoreszenzlicht stets mehr oder weniger stark polarisiert ist. Es würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit überschreiten, wollte man hier den Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes noch besonders berücksichtigen. Fluoreszenzmessungen erfolgen photometrisch vorwiegend im sichtbaren Spektralgebiet, in dem auch am häufigsten Fluoreszenz auftritt. Zur Anregung des sichtbaren Fluoreszenzlichtes werden meist die intensiv leuchtenden Quecksilberlinien im Wellenbereich von 436, 405, 366, 334 und 313 nm verwendet, die durch Monochromator oder geeignete UV-Filter ausgesondert werden.

Dieses monochromatische kurzwellige Primärlicht regt gewisse, in fester oder gelöster Form sich im Lichtweg befindende Substanzen an und diese strahlen ein Licht einer andern Wellenlänge aus. Dieses Sekundärlicht ist, wie das Gesetz von Stokes besagt, in den meisten Fällen energieärmer, also langwelliger als das Primärlicht und ist daher sichtbar.

Die gesamte, von einer Lösung ausgehende Fluoreszenzintensität hängt von der Intensität der erregenden Strahlen und der Zahl der fluoreszenzfähigen Molekeln ab.

Die Intensität der Fluoreszenz nimmt zu, wenn bei konstanter Anregung die Konzentration und Schichtdicke gesteigert wird, dies aber nur solange die Primärstrahlung noch nicht vollständig absorbiert ist. Ist dies erreicht, so wird die Intensität bei der Zunahme von Konzentration und Schichtdicke nicht mehr erhöht. Es empfiehlt sich daher, die Konzentration möglichst klein und die Schichtdicke so groß zu wählen, daß die erregende Primärstrahlung eben noch praktisch vollständig absorbiert wird.

Dies gilt in erster Linie für farblose Lösungen. Bei farbigen Lösungen können sich Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum zum Teil überdecken. Auch hier tritt

bei Erhöhung der Schichtdicke und Konzentration ein Maximum der Fluoreszenzintensität ein. Diese Intensität bleibt aber nicht wie bei den farblosen Lösungen erhalten, sondern sie sinkt bei Steigerung eines dieser Faktoren infolge der Reabsorption des Fluoreszenzlichtes wieder ab, so daß sie schließlich sehr klein werden kann.

Endlich sei hier noch eine Erscheinung erwähnt, die man als «Konzentrationslöschung» bezeichnet. Man hat beobachtet, daß selbst bei hoher Intensität der Erregerstrahlung die Fluoreszenz einer Lösung nicht linear zunimmt, sondern daß sie vorerst durch ein Maximum geht um dann wieder abzunehmen, ohne daß das Fluoreszenzlicht von der Lösung reabsorbiert wird. Bei höheren Konzentrationen kann diese Auslöschung praktisch zum völligen Verschwinden der Fluoreszenz führen («Eigenlöschung»).

Aus eben beschriebenen Feststellungen ist ersichtlich, daß eine einwandfreie Intensitätsmessung der Fluoreszenz von sehr vielen Faktoren abhängig ist. Analog dem Beerschen Gesetz ist anzunehmen, daß bei gegebener konstanter Anregung Proportionalität besteht zwischen Fluoreszenzintensität und Konzentration des fluoreszenzfähigen Stoffes, dies aber nur in äußerst verdünnten Lösungen.

Quantitative Untersuchungen von Fluoreszenzerscheinungen sind in erster Linie Lichtintensitätsmessungen, wobei in vielen Fällen auch die Verteilung von Lichtintensität über das Spektrum von Interesse sein wird.

Um einwandfreie vergleich- und reproduzierbare Werte zu bekommen, kann die Messung der Fluoreszenzintensität nach verschiedenen Gesichtspunkten durchgeführt werden. So könnte z. B. die Leuchtintensität auf eine Standardintensität bezogen werden. Diese Standardintensität kann eine Normallichtquelle sein, eine Hefner-Lampe oder Vergleichslampe, die mit einer Hefner-Lampe geeicht wurde. Sie kann aber auch auf eine Standardlösung bekannter Konzentration bezogen werden. Im ersteren Fall erhält man absolute, im zweiten Fall relative Werte.

Die absoluten Messungen geben sehr interessante Werte, die mit Hilfe von Umrechnungstabellen auf physiologische Verhältnisse, also auf das menschliche Auge bezogen werden können. Diese Methode ist aber mit gewissen Schwierigkeiten verbunden und für die in Frage kommenden Sprituntersuchungen von geringem Interesse, auch wäre sie für gewisse Laboratorien weniger leicht durchführbar.

Die relative Meßmethode ist einfacher und genügt den Anforderungen an Genauigkeit vollständig. Sie beruht darauf, daß die zu untersuchende fluoreszierende Flüssigkeit mit der Leuchtwirkung eines in der Zusammensetzung, Konzentration und Leuchtintensität genau bekannten Standards in der Form einer fluoreszierenden Lösung verglichen wird. Dieser Standard selbst soll unveränderlich sein und darf insbesondere unter dem Einfluß wiederholter oder langdauernder Bestrahlung seine Leuchtwirkung nicht verändern. Auch muß er leicht und bequem hergestellt werden können, damit voneinander unabhängige Messungen reproduzierbar und vergleichbar sind. Das vom Standard ausgesandte Fluoreszenzlicht soll die gleiche oder wenigstens eine sehr ähnliche spektrale Zusammensetzung haben wie die Fluoreszenz der gerade zu untersuchenden Probe. Ferner sollte der

Standard heller leuchten als die Probe. Normalerweise hilft man sich nach dem Prinzip «Gleiches mit Gleichem» zu vergleichen, wenn es durchführbar ist.

Endlich könnte auch für die quantitative Bestimmung der Fluoreszenzintensität deren Lösbarkeit durch Zusatz gewisser Fremdstoffe in Frage kommen.

Es ist bekannt, daß eine sonst fluoreszenzfähige Substanz unter Umständen nicht oder nur beschränkt fluoreszieren kann. Diese Fluoreszenzabnahme kann zwei Ursachen haben, erstens die schon beschriebene Abnahme durch Konzentrationslöschung und zweitens durch die Fremdstofflöschung. Letztere wird durch teilweise oder gänzlich fluoreszenzlöschende Ionen bewirkt. Als Löscher können sowohl anorganische, wie auch organische Stoffe in Frage kommen.

Man könnte daher auch in Erwägung ziehen, durch Zugabe einer genau bestimmten Menge eines Löschers mit bekanntem Lösungsvermögen zur fluoreszierenden Lösung, diese zu löschen bis sie optisch völlig leer ist. Es wäre so möglich, die Fluoreszenz analog einer volumetrischen Titration zu bestimmen. Leider ist die Lösbarkeit je nach den Stoffen sehr verschieden und hängt auch stark von der Natur des Fluoreszenzstoffes ab. Da man es aber bei Sprituntersuchungen meist mit unbekanntem fluoreszenzfähigen Verunreinigungen zu tun hat, so wäre eine solche Meßmethode sehr unzuverlässig und unbefriedigend.

Aus den oben erwähnten Gründen und in Anbetracht, daß man bei Sprituntersuchungen vor allem die Gesamtheit der lumineszierenden Verunreinigungen erfassen will, ist es angebracht, eine Meßmethode zu wählen, die möglichst einfach und auf alle Stoffe anwendbar ist. Zudem soll sie es erlauben, die Fluoreszenzerscheinungen unter Ausschaltung der Konzentrationslöschung in genauen Werten auszudrücken, die von jedem in Frage stehenden Laboratorium wiedergegeben werden können.

Nach den Vorschriften der Eidg. Alkoholverwaltung wird in Extrafeinspriten, sowie in Feinspriten, die zum Trinkverbrauch oder zu pharmazeutischen Zwecken dienen, keine Fluoreszenz geduldet. In andern Spritqualitäten (Industriesprit) ist sie nur beschränkt zugelassen. Die Meßempfindlichkeit muß daher derart gesteigert werden können, daß selbst die von bloßem Auge nicht oder nur schlecht wahrnehmbare Fluoreszenz noch genau gemessen werden kann, damit die entsprechenden Zulässigkeitsgrenzen festgelegt werden können.

In dieser Arbeit wurde von der Wahl einer absoluten Meßmethode abgesehen und die relative Messung bevorzugt, d. h. der Vergleich der Meßprobe mit einer fluoreszierenden Flüssigkeit bekannter Zusammensetzung. Eine solche Methode ist für alle Laboratorien leicht zugänglich.

Erfahrungsgemäß haben die meisten in Spriten vorgefundenen lumineszierenden Verunreinigungen eine Fluoreszenzfarbe, die sich zwischen violett und grün bewegt, d. h. in einem Wellenbereich von 400 — 560 nm*. Da man aber für die quantitative Bestimmung der Fluoreszenzintensität, wenn möglich nur gleiche oder ähnliche Farben miteinander vergleichen sollte, so schien es angezeigt, als Vergleichsstoff für die Messungen eine alkoholische Lösung von Natriumsalicylat zu verwenden. Über die diesbezüglichen Eigenschaften soll weiter unten näher

* nm = Nanometer, d. h. 10^{-9} m und entspricht 1 $\mu\mu$.

berichtet werden. Es wurde daher darauf verzichtet, andersfarbig fluoreszierende Vergleichstypen herzustellen und zu untersuchen, da die Natriumsalicylat-Vergleichslösungen für die vorgesehenen Zwecke vollauf genügen.

Aus Werten, die aus beiliegenden Kurven ablesbar sind, wird es möglich sein, die durch Vergleich gemessene Leuchtintensität unbekannter Verunreinigungen in Spriten in festen reproduzierbaren Zahlen auszudrücken.

Aber auch die Farbe des sichtbaren Fluoreszenzlichtes kann wertvolle Angaben für die eventuelle Identifizierung des unbekanntes Stoffes geben. Wird dieses Licht, das eine bestimmte Farbe hat, einem Monochromator zugeführt und durch diesen spektral zerlegt, so kann durch Einstellung der einzelnen Wellenlängen die Wellenlänge gesucht werden, welche die maximale Intensität anzeigt. Es können aber auch für die Charakterisierung des im Spektrum vorherrschenden Farbtones oder der vorherrschenden Wellenlänge des Fluoreszenzlichtes, sofern es die Lichtintensität des von der Probe ausgestrahlten Lichtes erlaubt, der Reihe nach verschiedene Lichtfilter verwendet werden, die dann die Maßzahlen für das gesuchte Urteil über die Probe ergeben.

Auch diese Messungen können in immer wieder reproduzierbaren Zahlen über den Farbton bestimmte Angaben vermitteln. Es ist dies ein weiteres wichtiges Hilfsmittel zur näheren Charakterisierung der Fluoreszenz.

Erst so hat die Fluoreszenzbestimmung ihren vollen objektiven Wert, nicht aber, wenn die Farbe, wie sehr oft, nur durch eine Bezeichnung in Worten ausgedrückt wird.

2. Experimenteller Teil

2.1 *Studien über die als Vergleichstypen für Fluoreszenzmessungen zu verwendenden Natriumsalicylatlösungen*

Natriumsalicylat ist in der Praxis der Fluoreszenzmessungen kein unbekannter Stoff. Schon im Jahre 1924 haben *E. Bayle* und *R. Fabre* in ihrer Publikation «Anwendung der Fluoreszenzphänomene zur Identifizierung verschiedener Heilmittel» (*Journ. Pharm. et Chim.* [7] 29. 5. 35) die Fluoreszenz der Salicylsäure und ihrer Derivate methodisch studiert. Die Fluoreszenzintensität von Natriumsalicylat wurde willkürlich als 20 gesetzt und die Intensität anderer Stoffe mit ihr verglichen. Spätere Versuche haben gezeigt, daß die Erregung mit kurzwelligen UV eine wesentliche Erhöhung der Empfindlichkeit des Nachweises mit sich bringt.

2.1.1 *Einfluß der Aufbewahrung*

Es ist bekannt, daß sich organische Verbindungen, die eine Phenolgruppe enthalten, nicht beliebig unverändert in wässriger Lösung aufbewahren lassen. Diese Veränderung kann sich ganz besonders auf die Fluoreszenzintensität auswirken. Wie weit eine solche Veränderung gehen kann, zeigt nachfolgender vergleichender Versuch.

Je 20 mg Natriumsalicylat wurden in je einem Liter dest. Wasser und einem Liter 94 Gew. %igem Extrafeinsprit aufgelöst. Beide Lösungen wurden nach der

sofortigen Bestimmung ihrer Fluoreszenzintensität längere Zeit im Dunkeln stehen gelassen und periodisch mit einer frisch hergestellten 20 mg/l Natrium-Salicylat enthaltenden alkoholischen Typlösung verglichen. Die Resultate dieser Versuchsserie sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1
Einfluß der Aufbewahrung

Alter der Lösungen Tage	Lösungen zu 20 mg/l Na-Salicylat			
	Jeweils frisch bereitete Ver- gleichslösung in Sprit Vol. Fluoreszenz Skalenteile	Wässrige Lösung Vol. Fluoreszenz Skalenteile	Alkoholische Lösung	
			Vol. Fluoreszenz Skalenteile	Fl-Fluoreszenz Skalenteile
sofort nach der Herstellung 0	100	34,1	100	100
7	100	62,5	101,0	100,5
16	100	80,0	102,4	102,2
24	100	96,0	101,4	100,1
31	100	103,1	102,0	101,0
63	100	120,0	101,6	102,8

(Volumen- und Flächenfluoreszenz siehe unter 3.1)

Wie aus vorstehender Zusammenstellung hervorgeht, verändert sich die wässrige Na-Salicylatlösung ziemlich rasch, während sich die alkoholische Lösung relativ unverändert aufbewahren läßt.

Ogleich es als Vergleichssubstanzen noch andere brauchbare Stoffe gibt, so z. B. Chininsulphat in $\frac{1}{10}$ normaler Schwefelsäure oder Fluoreszein in $\frac{1}{10}$ normaler Natronlauge aufgelöst usw., schien es einfachheitshalber angebracht und dies besonders wegen dem Lösungsmittel, mit dem in sehr reinem Zustand leicht zu beschaffenden Natriumsalicylat zu arbeiten.

2.1.2 *Einfluß der Herkunft*

Versuche haben gezeigt, daß die im Handel erhältlichen reinen Natriumsalicylat-Qualitäten sich ohne weiteres für diese Zwecke eignen. Ein gegenseitiger Vergleich alkoholischer Lösungen von 20 mg/l Na-Salicylat-Proben verschiedener Herkunft ergab folgendes Bild:

	Messung der 1. Lösung	Messung* der 2. Lösung
Natriumsalicylat: Merck purissimum	= 100 %	100 %
Siegfried (rein)	= 99,5 %	100 %
Ph. H. V	= 100,5 %	100,6 %

* Es wurden mit dem Natriumsalicylat der verschiedenen Firmen je 2 gleiche Lösungen hergestellt, gemessen und miteinander verglichen.

Das Maximum der Lumineszenzintensität, resp. die vorherrschende Wellenlänge einer Natriumsalicylatlösung ist nachfolgende:

in Wasser: 456 nm (blau)**

in Sprit zu 96 Vol.‰: 411 nm (violett)**

2.1.3

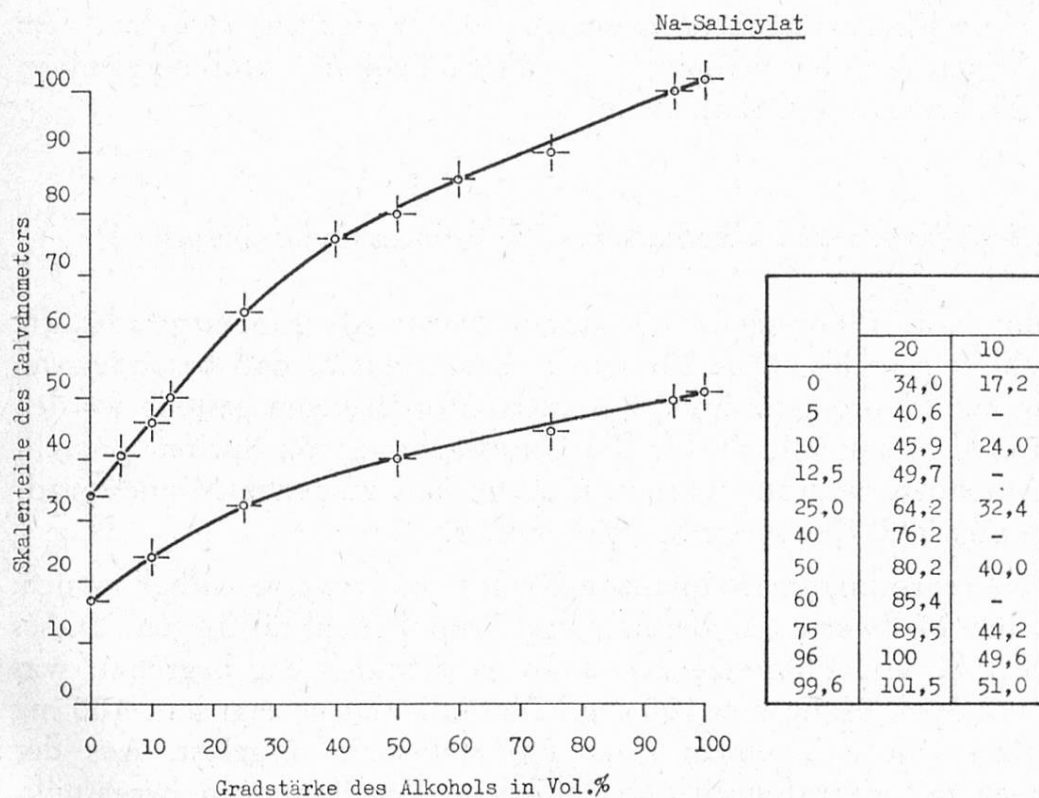
Einfluß der Gradstärke

Nicht unwichtig ist die Wahl des Lösungsmittels, denn dieses muß nicht nur fluoreszenzfrei sein, sondern es sollte, wenn irgend möglich, um genaue Vergleichswerte zu ergeben, dem Lösungsmittel der zu untersuchenden Probe gleich sein.

Da der Aethylalkohol in reinem Zustand keine Eigenfluoreszenz besitzt, ist es gegeben, diesen als 0-Vergleichstyp für Fluoreszenzmessungen und zur Herstellung der Natriumsalicylat-Lösungen zu verwenden.

Somit können eventuelle Fehlerquellen, die durch die Anwendung irgend eines andern Lösungsmittels in Erscheinung treten könnten, zum vornherein ausgeschaltet werden, so Fluoreszenzwechsel usw. Auch hier hat es sich gezeigt, daß nicht ein Alkohol einer beliebigen Gradstärke verwendet werden darf, da auch in diesem Fall der Wassergehalt des Alkohols eine große Rolle spielt. Löst man nämlich 20 mg/l, resp. 10 mg/l Natriumsalicylat in Alkohol verschiedener Grad-

I. und II. Einfluss der Gradstärke auf die Fluoreszenzintensität von Lösungen zu 20 und 10 mg/l



** Beeinflussung der Fluoreszenzfarbe eines Fluoreszenzstoffes durch den Wechsel des Lösungsmittels.

stärken auf, so stellt man bei der Messung der Fluoreszenz fest, daß bei abnehmender Gradstärke des Alkohols auch die Fluoreszenzintensität abnimmt (*siehe Kurven I und II*). Vergleicht man die Fluoreszenzintensität einer Lösung von 20 mg/l Natriumsalicylat in Alkohol zu 96 Vol.‰ mit derjenigen von 20 mg/l in Wasser, so wird die Fluoreszenzintensität der letzteren nur 34,1 ‰ der ersteren ausmachen, wenn sie frisch bereitet ist. Dies ist die Beeinflussung der Fluoreszenzintensität des Fluoreszenzstoffes durch den Wechsel des Lösungsmittels.

Bei näherer Betrachtung der Kurven I und II ist ersichtlich, daß diese nicht linear verlaufen.

Vergleicht man aber die Werte der 20 mg/l Kurve mit derjenigen der 10 mg/l Kurve so stellt man fest, daß sie unter sich proportional sind. So zeigt beispielsweise die 20 mg/l Kurve bei 50 Vol.‰ einen Wert von 80,2 Skalenteilen an und die 10 mg/l Kurve einen solchen von 40,0 Skalenteilen bei 25,0 Vol.‰ einen Wert von 64,1 Skalenteilen resp. von 32,4 Skalenteilen usw.

Demnach fällt Kurve II mit Kurve I zusammen, wenn als Vergleichslösung eine solche zu 10 mg/l verwendet und auf 100 Skalenteile eingestellt wird.

Aus obigen Daten geht hervor, daß bei abnehmender Gradstärke die Lumineszenzintensität auch stark abnimmt.

Es ist somit unerlässlich, die gemessene Fluoreszenzintensität einer alkoholischen Lösung beliebiger Gradstärke auf diejenige einer Einheitsgradstärke umzurechnen und die entsprechenden Korrekturen vorzunehmen, was anhand der Kurve möglich ist. Der Korrekturfaktor entspricht dem Verhältnis zwischen dem Ausschlag der 96 ‰igen Vergleichslösung (= 100 Skalenteile) und demjenigen des niedergradigen Meßgutes (= x Skalenteile).

2.2 *Konzentrationskurven von alkoholischen Natriumsalicylat-Lösungen*

Für die Messung von Fluoreszenzintensitäten wurde als Einheitsgradstärke Alkohol von 96 Vol.‰ gewählt. Dies hat seinen Grund darin, daß besonders an Feinsprit in bezug auf Fluoreszenz hohe Reinheitsanforderungen gestellt werden und diese Meßmethode in erster Linie für die Untersuchung von Spriten gedacht ist. Die von der Alkoholverwaltung vorgeschriebene und zulässige Mindestgradstärke für Sprite beträgt 94,0 Gew. ‰, resp. 96,1 Vol.‰.

Um einwandfreie reproduzierbare quantitative Intensitätswerte zu bekommen, ist es besser, daß die Meßwerte im Bereich der Proportionalität liegen. Dieses Konzentrationsgebiet für die Fluoreszenzemission ist ziemlich eng begrenzt, was ein Versuch mit einer Spritlösung von 100 mg/l Na-Salicylat gezeigt hat. 100 mg des erwähnten Salzes wurde in einem Liter Extrafeinsprit aufgelöst. Aus der Stammlösung wurden mit Extrafeinsprit verschiedene Verdünnungen hergestellt. Setzt man die Fluoreszenzintensität der 100 mg/l-Lösung gleich 100 Skalenteilen des Galvanometerausschlages, so ergeben sich die in Tabelle 2 und Kurve III aufgeführten Resultate.

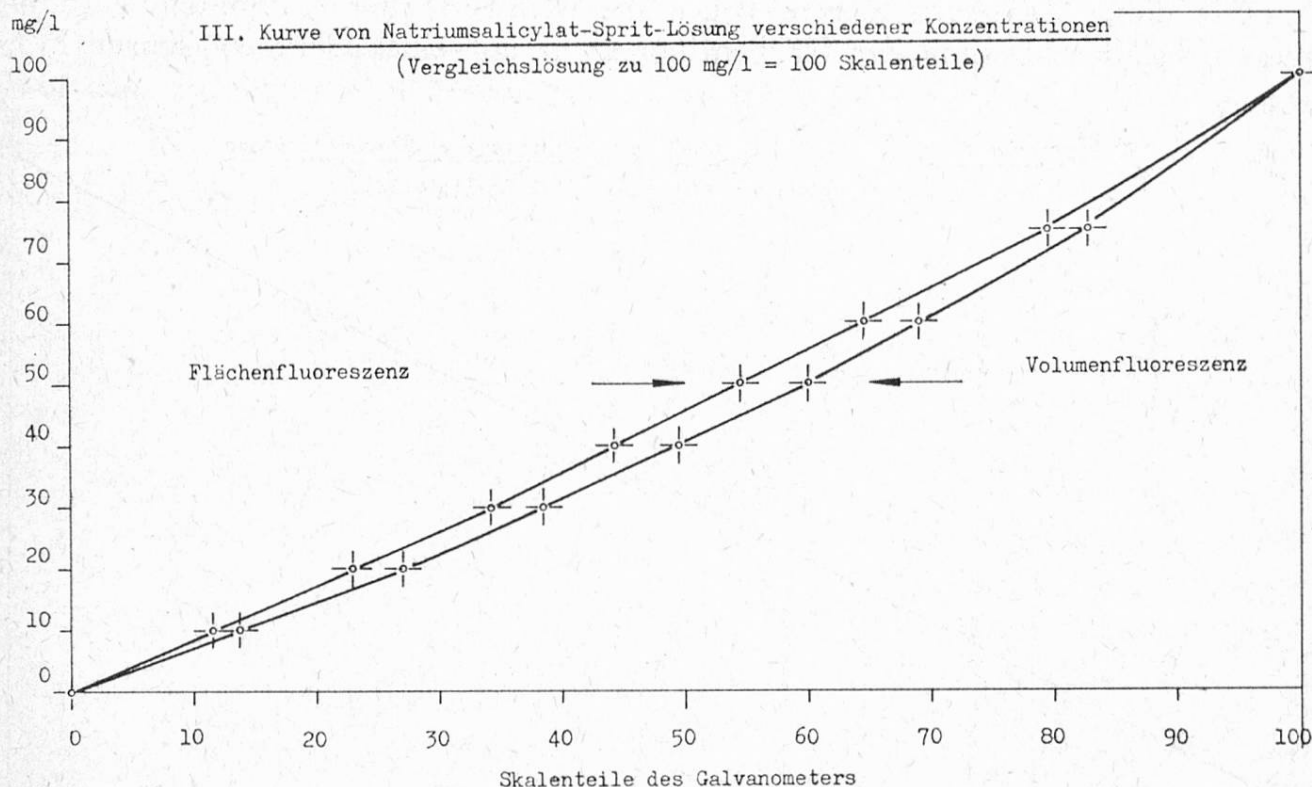
Tabelle 2

Einfluß des Na-Salicylat-Gehaltes auf die Fluoreszenzintensität von Spritlösungen

Na-Salicylat in mg/l	Volumenfluoreszenz			Flächenfluoreszenz		
	1	2	Durchschnitt	1	2	Durchschnitt
0	0	0	0	0	0	0
10	13,7	13,9	13,8	11,5	11,4	11,45
20	27,2	27,2	27,2	23,4	22,7	23,0
30	38,2	38,8	38,5	34,9	33,4	34,2
40	49,8	49,5	49,65	44,2	44,5	44,35
50	60,0	59,9	59,95	55,1	54,2	54,6
60	69,2	68,7	68,9	64,5	64,3	64,4
75	82,0	83,2	82,6	79,6	79,2	79,4
100	100	100	100	100	100	100

Die erhaltene 100 mg/l Konzentrationskurve ist nicht linear (siehe Kurve III). Man kann daher diesen Meßbereich, nachfolgend als «100 m/l-Meßbereich» bezeichnet, nur unter Benutzung der Kurve III verwenden.

Na Salicylat



Bedeutend genauer sind die Resultate im 20 mg/l-Meßbereich. Diese Lösung wird wiederum durch Verdünnung der Stammlösung hergestellt. Als Vergleichstyp zur Einstellung des Eichwertes, 100 Skalenteile, wird eine Spritlösung

von 20 mg/l Natriumsalicylat verwendet, während fluoreszenzfreier 96 Vol.-%iger Sprit zur Einstellung des Nullwertes verwendet wird. Die Resultate sind in Tabelle 3 und Kurve IV aufgeführt.

Tabelle 3

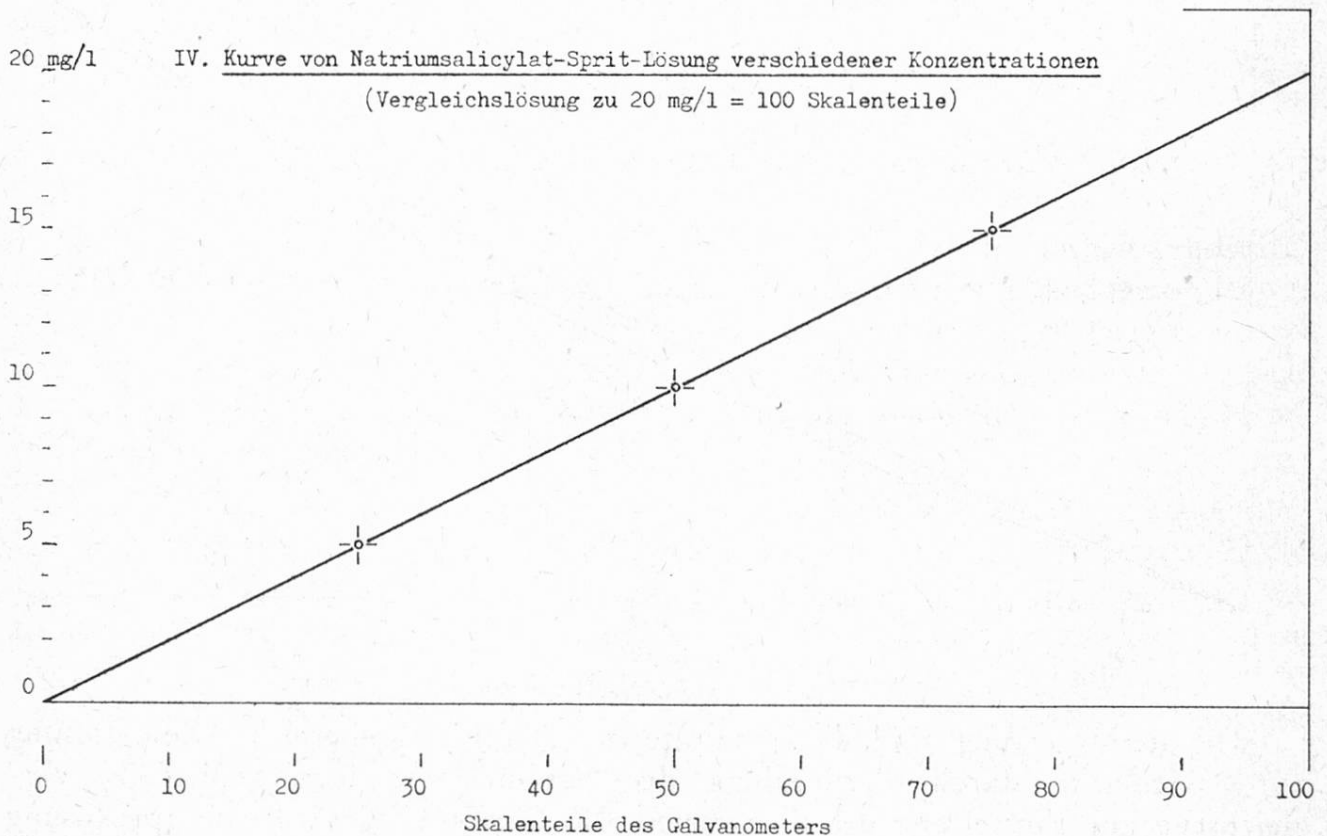
Einfluß des Na-Salicylat-Gehaltes auf die Fluoreszenzintensität von Spritlösungen
(Vergleichslösung 20 mg/l)

	mg-Na-Salicylat in einem Liter Extrafeinsprit										Jede Zahl stellt den Durchschnitt dar von je:
	0		5		10		15		20		
	Vol.	Fl.	Vol.	Fl.	Vol.	Fl.	Vol.	Fl.	Vol.	Fl.	
1. Meßreihe	0	0	25,8	24,9	51,4	50,1	75,3	75,1	100	100	6 Messungen
2. Meßreihe	0	0	25,9	25,1	51,4	50,0	75,7	75,1	100	100	6 Messungen
3. Meßreihe	0	0	26,0	25,1	51,7	50,1	76,5	75,0	100	100	6 Messungen
4. Meßreihe	0	0	25,5	24,9	50,5	50,3	75,3	74,7	100	100	6 Messungen
5. Meßreihe	0	0	25,5	24,8	51,2	50,4	75,5	75,1	100	100	10 Messungen
6. Meßreihe	0	0	25,8	25,0	51,2	50,1	75,7	75,0	100	100	10 Messungen
Durchschnitt	0	0	25,8	25,0	51,2	50,1	75,7	75,0	100	100	

Vol. = Volumenfluoreszenz

Fl. = Flächenfluoreszenz

Wie diese Messungen zeigen, liegen die Meßwerte der erwähnten Verdünnungen bei der Messung der Flächenfluoreszenz auf einer Geraden (Kurve IV),



während sie bei der Messung der Volumenfluoreszenz nur sehr schwach davon abweichen (in Einzelfällen Maximum $\pm 1,7\%$).

Um die Fluoreszenzintensität ganz schwach lumineszierender Sprite zu messen, ist die Verwendung von noch verdünnteren Vergleichstyplosungen zu empfehlen. Bei genügend empfindlicher Apparatur ist es möglich, noch mit einer 5 mg/l Natriumsalicylat-Vergleichslösung zu arbeiten. Die Kurve verläuft geradlinig.

2.3 *Die Farbe* ist die vom Auge dem Gehirn vermittelte Farbempfindung. Die Ursache dieser Farbempfindung ist die ins Auge eindringende Strahlung des sichtbaren Wellenbereiches zwischen 380 und 760 nm. Diese den Farbreiz auslösenden Wellenlängen können gemessen und in festen Zahlen ausgedrückt werden. Die Empfindlichkeit des Auges ist in der Regel weniger variierend, wie es die Wellenlängen oder Kurven anzeigen. Physikalisch betrachtet ist also eine Farbe bestimmt durch spektrale Verteilung der Strahlung, die vom farbigen Körper oder von der farbigen Flüssigkeit ausgehend, in das Auge gelangt.

Für die hier in Frage kommenden Bestimmungen der Fluoreszenzfarbe genügt die Ermittlung der Wellenlängen, bei welchen die größte Leuchtintensität der zu untersuchenden Probe festgestellt wird, vollauf. Die gemessene Wellenlänge entspricht einer gewissen Farbe im Spektrum, die in Untersuchungsberichten wenn möglich neben der Wellenlänge angeführt werden soll.

3. Beschreibung der verwendeten Apparatur

Für die Fluoreszenzmessungen wurde der Spektralphotometer PMQ II Zeiss mit dem zugehörigen Fluoreszenzansatz verwendet. Je nach der auszuführenden

3.1 *Aufstellung A*

Fig.1 Messung der Volumenfluoreszenz

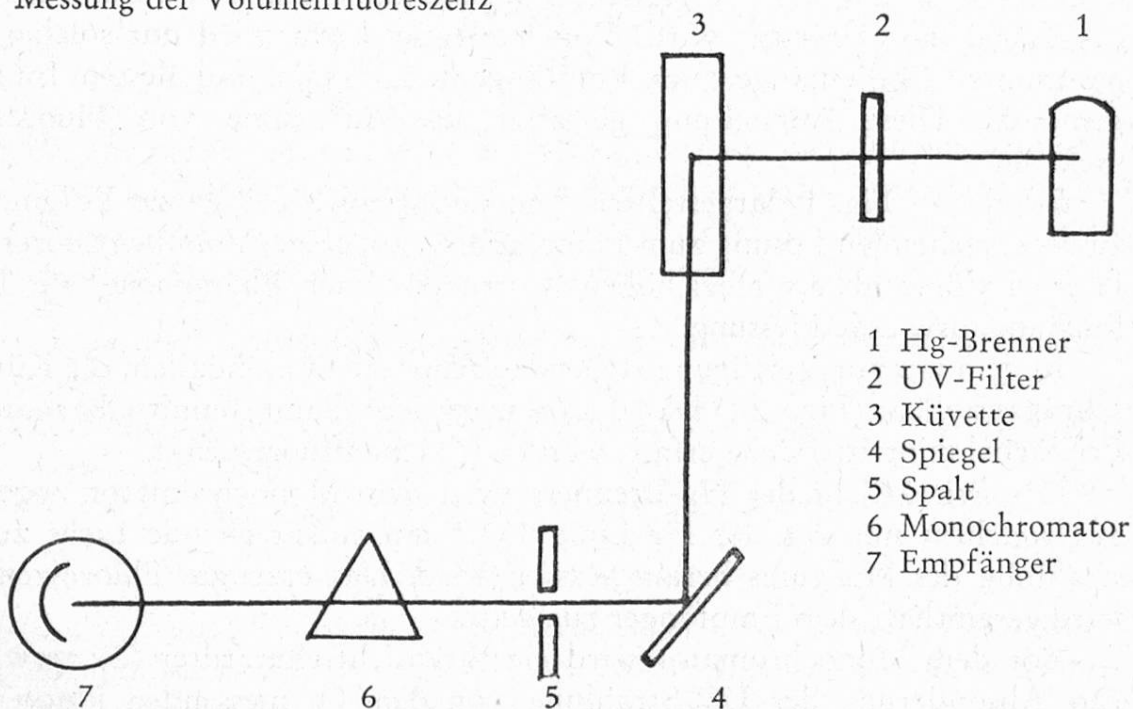
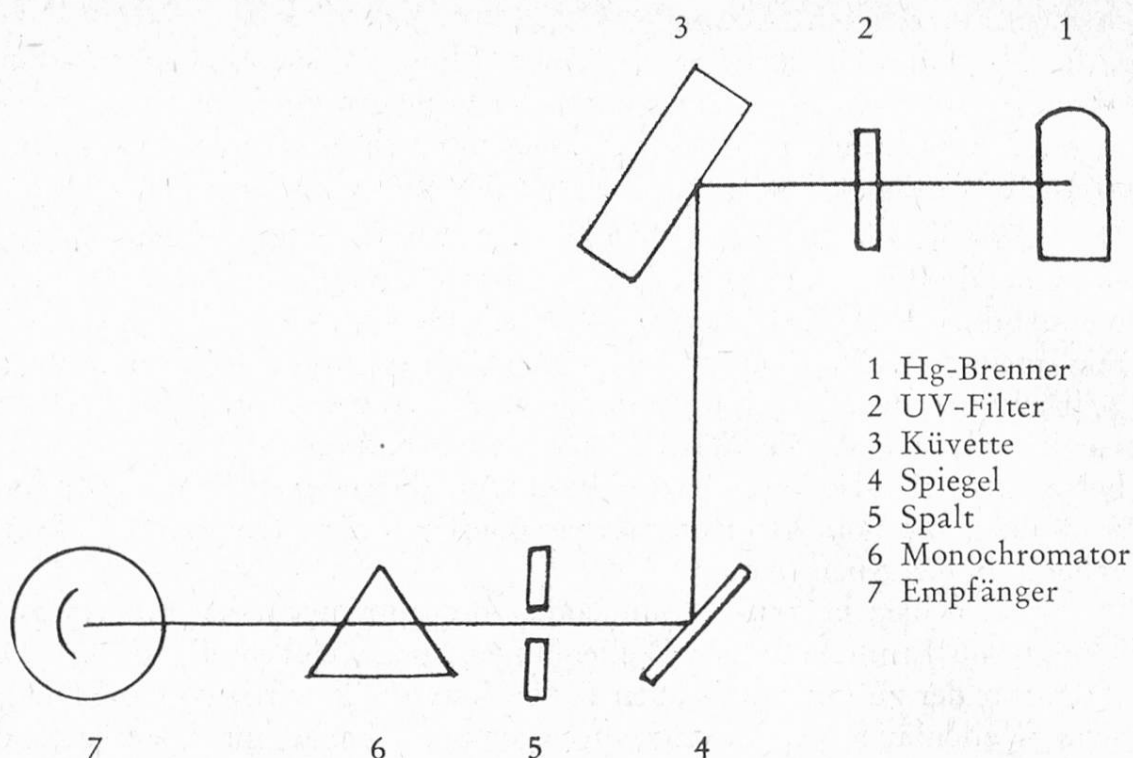


Fig. 2 Messung der Flächenfluoreszenz



- 1 Hg-Brenner
- 2 UV-Filter
- 3 Küvette
- 4 Spiegel
- 5 Spalt
- 6 Monochromator
- 7 Empfänger

Messung wird die Aufstellung der Apparatur verändert. Die Aufnahme des Fluoreszenzspektrums (Farbtonbestimmung) erfolgt in der Aufstellung A und die Messung der Fluoreszenzintensität mit der Aufstellung B.

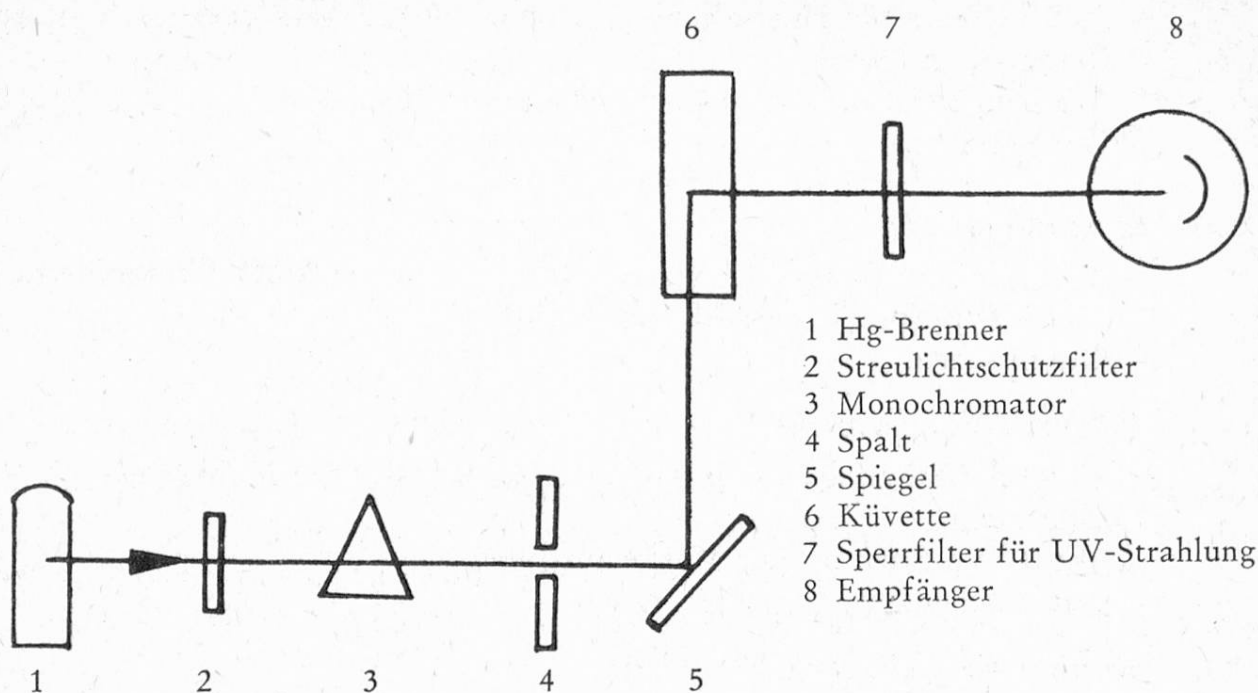
Das von Hg-Brenner erzeugte Primärlicht wird durch das UV-Filter (2) filtriert, so daß nur Licht mit einer Wellenlänge von 365 nm der Meßprobe zugeführt wird. Das erzeugte Fluoreszenzlicht wird senkrecht zur Einstrahlungsrichtung des Erregerlichtes abgenommen und dem Monochromator zugeführt, wo es zerlegt wird. Vom zerlegten Licht wird nur solches einer bestimmten Wellenlänge zum Empfänger zugelassen und dessen Intensität gemessen. Diese Aufstellung gestattet die Aufnahme von Fluoreszenzspektren.

Bei der in Fig. 1 dargestellten Anordnung wird das ganze Volumen der zu untersuchenden Lösung zum Fluoreszieren angeregt (*Volumenfluoreszenz*). Hierbei stören aber oft bei hohen Konzentrationen Phänomene, wie Eigenlöschung, usw., die Messung.

In dem uns zur Verfügung stehenden Apparat ist es möglich, die Küvetten schrägzustellen (Fig. 2). Das Fluoreszenzlicht kann unmittelbar auf der Primärlichteintrittsfläche erfaßt werden (*Flächenfluoreszenz*).

Das Primärlicht des Hg-Brenners wird dem Monochromator zugeführt, aus welchem nur das der Hg-Linie 365 nm entsprechende Licht zur Bestrahlung des Meßgutes herausgelassen wird. Das erzeugte Fluoreszenzlicht wird gesamthaft dem Empfänger zugeleitet.

Vor dem Monochromator wird ein Streulichtschutzfilter (2) verwendet. Zur Absonderung der UV-Strahlung von dem zu messenden Fluoreszenz-



licht wird noch ein Sperrfilter (7) zwischen Küvette und Empfänger eingesetzt.

Auch bei dieser Aufstellung sind Volumen- und Flächen-Fluoreszenzmessung möglich.

Gegenüber Aufstellung A zeichnet sich Aufstellung B durch größere Empfindlichkeit aus.

4. Arbeitsmethode

4.1 Bestimmung der Fluoreszenzintensität von Spriten

4.1.1 *Meßprinzip:* Die Fluoreszenzintensität des zu untersuchenden Sprites wird auf diejenige einer Standardlösung bezogen, welcher man auf der Galvanometerskala willkürlich den Teilstrich 100 zuteilt. Zur Einstellung des 0-Punktes wird fluoreszenzfreier Sprit verwendet.

4.1.2 *Apparatur:* Aufstellung B (siehe 3.2) mit Streulichtschutz- und Sperrfilter.

Wellenlänge des Primärlichtes: Hg-Linie 334.5 nm, die am Monochromator eingestellt wird.

Küvetten: Aus Quarzglas, mit geschliffenem Boden.

4.1.3 Herstellung der Vergleichstypen

0-Typ-Sprit: Feinsprit oder Extrafeinsprit zu 96 Vol.%, der durch sorgfältige Redestillation völlig fluoreszenzfrei gemacht worden ist (der Feinsprit des Handels ist nicht immer fluoreszenzfrei).

Stammlösung A:

- 1,00 g reines Natriumsalicylat in einem 100 ml fassenden Meßkolben in 0-Typ-Sprit lösen.
- Mit dem gleichen Sprit bis zur Marke auffüllen.
- Gut mischen.

Stammlösung B:

- 2;0 ml Stammlösung A in einen 100 ml fassenden Meßkolben pipettieren.
- Mit 0-Typ-Sprit bis zur Marke auffüllen.
- Gut mischen.

100 mg/l-Vergleichstyp:

- 50 ml der Stammlösung B in einen 100 ml fassenden Meßkolben pipettieren.
- Mit 0-Typ-Sprit bis zur Marke auffüllen.
- Gut mischen.

20 mg/l-Vergleichstyp:

- 10,0 ml der Stammlösung B in einen 100 ml fassenden Meßkolben pipettieren.
- Mit 0-Typ-Sprit bis zur Marke auffüllen.
- Gut mischen.

5 mg/l-Vergleichstyp:

- 2,5 ml der Stammlösung B in einen 100 ml fassenden Meßkolben pipettieren.
- Mit 0-Typ-Sprit bis zur Marke auffüllen.
- Gut mischen.

4.1.4 *Ausführung:*

- Die Küvetten werden mit 0-Typ-Sprit, der Vergleichslösung und dem Meßgut gefüllt, außen sorgfältig getrocknet.
- Die Küvetten sind auf dem Küvettenhalter so angeordnet, daß die Typlösungen 0 und 100 Skalenteile die äußersten Fächer des Halters einnehmen. In der Regel 0-Typ gegen den messenden hin. Die zwei inneren Fächer sind für das Meßgut bestimmt (Doppelmessung in zwei verschiedenen Küvetten).
- Die Küvette mit Vergleichslösung wird in den Lichtweg geschoben. Es sind zu kontrollieren:
 - Das Intensitätsmaximum des Erregerlichtes (Einstellung der Hg-Lampe),
 - die Betriebsbedingungen (ob diese für die Vergleichslösung einen Ausschlag am Galvanometer von 100 Skalenteilen gestatten),

- der mechanische und der elektrische Nullpunkt (beide müssen miteinander übereinstimmen).
- Die Küvette mit dem 0-Typ wird in den Lichtweg geschoben. Es darf sich nur eine sehr geringe Abweichung gegenüber dem elektrischen 0-Punkt ergeben. Diese ist mit der 0-Einstellung zu korrigieren. Größere Abweichungen weisen auf Verunreinigung des 0-Typs hin.
- Die Küvette mit der Vergleichslösung wird in den Lichtweg gebracht.
- Der Galvanometerausschlag genau 100 Skalenteile eingestellt.
- Das Meßgut wird in den Lichtweg geschoben und der Galvanometerausschlag abgelesen.

4.1.5 *Bemerkungen:*

- 4.1.5.1 – Die Fluoreszenzmessungen sind auf die Anwesenheit von Spuren von Verunreinigungen sehr empfindlich. Es wird daher empfohlen:
- Die Küvetten sehr sorgfältig zu reinigen.
 - Diese vor dem Füllen 2- bis 3mal mit dem Meßgut spülen.
 - Die Bestimmungen in drei Doppelmessungen auszuführen, deren Durchschnitt das Meßresultat ergibt.
- 4.1.5.2 – Es sind sowohl die Volumenfluoreszenz, als auch die Flächenfluoreszenz zu messen. Beide Arten der Messung müssen nahezu die gleichen Resultate liefern.
- Sollte dies nicht der Fall sein, wären folgende Gründe in Erwägung zu ziehen:
Entweder ist das Meßgut gefärbt, dann gibt es Eigenabsorption, oder die Lösung ist zu konzentriert, dann kann Eigenlöschung in Frage kommen. In diesen Fällen werden die Meßresultate nicht mit der Wirklichkeit übereinstimmen.
 - *Bei gefärbtem Meßgut* gibt die Messung der Flächenfluoreszenz genügend genaue Resultate.
 - *Bei zu hoher Konzentration* aber muß man, um diese Erscheinung auszuschalten, mit dem 0-Sprit eine Verdünnungsreihe des zu untersuchenden Sprites herstellen. Man verdünne das Meßgut z. B. im Verhältnis 1 : 10, 1 : 50, oder 1 : 100 usw.
Die richtigen Meßwerte sind erst dann erreicht, wenn die Volumenfluoreszenz und die Flächenfluoreszenz nahezu die gleichen Intensitätswerte aufweisen. Bei weiteren Verdünnungen bleiben beide Intensitäten einander nahezu gleich; sie nehmen nur mit steigender Verdünnung proportional ab.
 - Für die Berechnung des Endresultates muß diese Verdünnung (Verdünnungsfaktor F) berücksichtigt werden (siehe Beispiele).

4.2 *Bestimmung der Fluoreszenzfarbe*

- 4.2.1 *Prinzip:* Das Meßgut wird durch ausfiltriertes UV-Licht einer bestimmten Wellenlänge (Primärlicht) angeregt, wobei es sichtbares Fluoreszenzlicht

(Sekundärlicht) ausstrahlt. Diese Ausstrahlung wird dem Monochromator zugeführt und durch diesen spektral zerlegt. Dieses Fluoreszenzspektrum wird aufgenommen.

Die Farbe des Fluoreszenzlichtes wird durch die Wellenlänge der stärksten Strahlung charakterisiert.

4.2.2 *Apparatur:* Aufstellung A (siehe 3.1).
Wellenlänge des Primärlichtes: 365 nm.
Küvetten: Aus Quarzglas.

4.2.3 *Vergleichslösung:* 0-Typ-Sprit.

4.2.4 *Ausführung:*

- Die Küvetten mit dem 0-Typ-Sprit und dem Meßgut füllen, außen sorgfältig trocknen und gleich wie bei der Intensitätsmessung in den Halter stellen.
- Den elektrischen 0-Punkt kontrollieren.
- Proben in den Lichtweg schieben.
- Am Monochromator diejenige Wellenlänge approximativ einstellen, die die größte Intensität aufweist.
- Den Wert dieser Intensität auf möglichst großen Ausschlag durch Veränderung des Spaltes und Regulierung der Empfindlichkeit bringen. Diese Einstellung muß während der Messung *unverändert* bleiben.
- Auf der Wellenlängenskala die Welle 400 nm einstellen.
- Unter ständiger Kontrolle des 0-Punktes (0-Typ) werden die Wellenlängen der Reihe nach von 400 nm bis 600 nm eingestellt und die zugehörigen Meßwerte am Galvanometer abgelesen.
- Die beim Maximum des Ausschlages liegenden Werte sind genau zu messen.

4.2.5 *Bemerkungen:*

Dieses durch bloßes Verstellen der Wellenlänge aufgenommene Spektrum enthält außer der spektralen Energieverteilung der Fluoreszenzstrahlung noch eine Reihe von Gerätedaten.

Bei Spriten liegt das Intensitätsmaximum in der Regel zwischen 400 und 500 nm.

4.3 *Berechnung und Angabe der Resultate*

4.3.1 *Fluoreszenzintensität:*

- Die Fluoreszenzintensität ist in mg/l Natrium-Salicylat auszudrücken.
- Der Faktor B stellt die Korrektur dar, die anzubringen ist, wenn die zu untersuchende wässrige Spritlösung eine andere Gradstärke als 96 Vol.‰ aufweist.

B ist folgender Tabelle zu entnehmen:

Gradstärke des Meßgutes in Vol.‰	Faktor B	Gradstärke des Meßgutes in Vol.‰	Faktor B
0	2.94	60	1.16
10	2.17	70	1.11
20	1.72	80	1.07
30	1.47	90	1.02
40	1.31	96	1.00
50	1.23	100	0.98

4.3.1.1 Berechnungen im 5 mg/l-Meßbereich:

(Vergleichstyp zu 5 mg/l auf 100 Skalenteile eingestellt).

$$\text{Fluoreszenzintensität} = A \cdot 0,05 \cdot F \cdot B \text{ mg/l}$$

A = Skalenteile bei der Messung des Meßgutes

F = Verdünnungsfaktor

B = Faktor zur Korrektur der Gradstärke

4.3.1.2 Berechnung im 20 mg/l-Meßbereich

(Vergleichstyp zu 20 mg/l auf 100 Skalenteile eingestellt).

$$\text{Fluoreszenzintensität} = A \cdot 0,2 \cdot F \cdot B \text{ mg/l}$$

4.3.1.3 Berechnung im 100 mg/l-Bereich

(Vergleichstyp zu 100 mg/l auf 100 Skalenteile eingestellt).

Fluoreszenzintensität aus der Kurve III ablesen und mit (F · B) multiplizieren.

4.3.2 Die *Fluoreszenzfarbe* ist durch die Wellenlänge der Maxima des Fluoreszenzspektrums gekennzeichnet.

- Diese Farbe kann in der Tabelle 4 unter der entsprechenden Wellenlänge ermittelt werden.
- Mit empfindlichen Apparaturen können sehr schwache Fluoreszenzfarben gemessen werden, die von bloßem Auge nur schwer wahrnehmbar sind.

Tabelle 4

Farbspektrum mit den entsprechenden Wellenlängen

Farben	Wellenlänge
Purpur	723 — 698 nm
Rot	698 — 672 nm
Hellrot	672 — 647 nm
Orange	647 — 585 nm
Gelb	584 — 575 nm
Gelbgrün	575 — 548 nm
Grün	548 — 520 nm
Blaugrün	520 — 492 nm
Blau	492 — 455 nm
Indigo	455 — 424 nm
Violett	424 — 397 nm

4.4.1 Untersuchung von Sprit

Meßbereich: 20 mg/l

$$\begin{aligned} A &= 14,7 \text{ Skalenteile} \\ F &= 1 \text{ (keine Verdünnung)} \\ B &= 1 \text{ (96 \%iger Sprit)} \end{aligned}$$

Fluoreszenzintensität:

$$14,7 \cdot 0,2 \cdot 1 \cdot 1 = 2,94 \text{ mg/l Na-Salicylat}$$

Fluoreszenzfarbe: 428 nm (Indigo)

4.4.2 Untersuchung von verunreinigtem Sprit

4.4.2.1 Meßbereich 100 mg/l

	F	Volumenfluoreszenz		Flächenfluoreszenz	
		Skalenteile	nach 4.3.1.3 gef. mg/l	Skalenteile	nach 4.3.1.3 gef. mg/l
Vergleichstyp		100	100	100	100
Sprit	1	6,8	5,3	18,3	15,5
Sprit	10	21,2	150	18,2	155
Sprit	50	4,9	175	4,5	200

Daraus entspricht die Fluoreszenzintensität 187 mg/l Na-Salicylat. (Mittel aus Volumen- und Flächenfluoreszenz).

4.4.2.2 Meßbereich 20 mg/l

	F	Volumenfluoreszenz		Flächenfluoreszenz	
		Skalenteile	nach 4.3.1.2 gef. mg/l	Skalenteile	nach 4.3.1.2 gef. mg/l
Vergleichstyp		100	20	100	20
Sprit	1	25,5	5	84	16,7
Sprit	10	78	156	80,4	161
Sprit	50	18,3	183	18,5	185

Daraus entspricht die Fluoreszenzintensität 185 mg/l Na-Salicylat.
Fluoreszenzfarbe: 480 nm (blau).

Bemerkungen:

- Die Resultate mit dem verdünnten Sprit sind die genaueren (kleinerer Faktor, kleinerer Ablesefehler, größter Galvanometerausschlag).
- Messung im 20 mg/l-Bereich ist des größeren Ausschlages und der Linearität der Kurven wegen genauer.

4.4.3 Untersuchung eines niedergrädigen Sprites

Meßbereich: 20 mg/l

A = 25 Skalenteile

F = 1

Gradstärke = 50 Vol.‰

daraus B = 1,23

Fluoreszenzintensität, entspricht $25 \cdot 0,2 \cdot 1 \cdot 1,23 = 6,2 \text{ mg/l}$
Na-Salicylat.

5. Behelfsmäßige Bestimmung der Fluoreszenzintensität in Spriten mit einer gewöhnlichen Fluoreszenzlampe

Oft ist es nicht möglich, in Ermangelung der nötigen Apparatur, genaue Fluoreszenzmessungen an Spriten durchzuführen. Um aber dennoch Sprite auf ihre Lumineszenz mit annähernd richtigen Werten beurteilen zu können, bediene man sich einer Lumineszenz-Analysenlampe. Da die Fluoreszenzintensität von der Intensität des Erregerlichtes abhängig ist, können nur starke UV-Lichtquellen mit den zugehörigen Lichtfiltern verwendet werden. Die Lichtquelle wird mit einem lichtdichten Kasten umgeben, in welchem, wenn noch nötig, das Filter, d. h. das Schwarzglasfilter, eingebaut wird. Als Vergleichstypen verwende man folgende Lösungen:

Typ I *praktisch fluoreszenzfrei*: bis 0,2 mg/l: 2 ml Vergleichslösung zu 20 mg/l mit Sprit à 96 Vol.‰ auf 200 ml verdünnen.

Typ II *schwache Fluoreszenz*: bis 10 mg/l: 100 ml Vergleichslösung zu 20 mg/l mit Sprit à 96 Vol.‰ auf 200 ml verdünnen.

Typ III *sehr deutliche Fluoreszenz*: bis 20 mg/l = 200 ml Vergleichslösung zu 20 mg/l.

Typ IV *starke Fluoreszenz*: bis 100 mg/l = 200 ml Vergleichslösung zu 100 mg/l.

Arbeitsweise: Der auf Fluoreszenz zu untersuchende Sprit wird in einen 200 cm³ mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Rundkolben eingefüllt und unter der Fluoreszenzlampe mit den ebenfalls in gleiche Rundkolben abgefüllten Vergleichstypen verglichen. Die in Frage kommenden Rundkolben müssen aus fluoreszenzfreiem Glas hergestellt sein.

Bemerkung: Fluoreszenzfarbunterschiede zwischen zu untersuchender Lösung und Typlösung können die Beurteilung stark beeinträchtigen. Es ist somit klar, daß die so erhaltenen Werte nur annähernd richtig sind und nur zur Orientierung verwendet werden können. Sie erlauben es doch, die zu untersuchende Ware in einen gewissen Rahmen zu stellen.

6. Qualitätsanforderungen an Sprite in bezug auf ihre Fluoreszenzintensität

Die Bestimmung der Fluoreszenz von Spriten ist von der Alkoholverwaltung schon seit vielen Jahren zur Beurteilung der Ware beigezogen worden. Dabei wurden sehr gute Erfahrungen gemacht. Ziel dieser Arbeit war, die Fluoreszenz sowohl in Bezug auf ihre Intensität, als auch auf ihre Farbe einwandfrei zu definieren. Absicht war aber nicht, die Beurteilung in Worten durch Zahlen zu ersetzen, sondern diesen Worten klar umschriebene Grenzen zu verleihen. Deshalb wurden nach der alten Methode beurteilte Sprite mit der neuen gemessen und die Resultate einander gegenübergestellt. Das Endergebnis dieser Gegenüberstellung wurde in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6

Fluoreszenzintensität			Entsprechende Spritsorten
Beurteilung in Worten	in mg/l	Vergleichstyp	
<i>fluoreszenzfrei</i>	0		Extrafeinsprit E 1 Feinsprit F 1
<i>praktisch fluoreszenzfrei</i>	bis 0,2	I	
Spuren	bis 0,5	—	} — Feinsprit F 2, Absolutus A 1
sehr schwach	bis 2,5	—	
schwach	bis 5	—	
<i>deutlich</i>	bis 10	II	
sehr deutlich	bis 20	III	} Sekundasprit S 2, Absolutus A 2
<i>stark</i>	bis 100	IV	
sehr stark	über 100	—	

Unterstrichen sind die bisherigen Anforderungen der Alkoholverwaltung.

Neu zu diesen Anforderungen wird die Bezeichnung der Fluoreszenzfarbe kommen, die unter Umständen wertvolle Rückschlüsse gestatten wird.

7. Messung der Fluoreszenz verschiedener Stoffe, die als Verunreinigungen in Spriten vorkommen können

Beim ersten Überblicken des Problems könnte man leicht zur Auffassung kommen, daß allein schon die Feststellung und Messung der Fluoreszenzerscheinung in Spriten sichere Angaben über die Art der Verunreinigung geben könnten. Doch, wie *Danckwortt* und *Eisenbrand* berichten, «je mehr man sich mit der Lumineszenzanalyse beschäftigt, desto mehr wird man zur Überzeugung kommen, daß die Lumineszenzerscheinung vieler Stoffe kein Charakteristikum dieser Stoffe darstellt, sondern auf kleinen Verunreinigungen beruht».

Es ist bekannt, daß viele fluoreszierende Stoffe oder chemische Verbindungen ihre Fluoreszenz verlieren, sobald sie einem gründlichen Reinigungsprozeß unterworfen werden. Diese Fluoreszenz kann allerdings mehr oder weniger schnell wieder zurückkehren, sobald die Substanz eine gewisse Zeit wieder der Luft und dem Licht ausgesetzt wird. Nach *P. Pringsheim* und *R. Tomaschek* (*Danckwortt*) kann die Fluoreszenzfähigkeit gewisser organischer Stoffe aber auch eng mit ihrer Konstitution verknüpft sein. Ähnlich wie zur Bildung der Farbstoffe gewisse auxochrome und chromophone Gruppen im Molekül vorhanden sein müssen, so sind auch für die Fluoreszenz bestimmte chemische Gruppen notwendig. Die die Fluoreszenz verstärkenden Atomgruppen werden als auxoflor und solche, die sie vermindern, als diminoflor bezeichnet. Atomgruppen aber, die die Emission nach längeren Wellen verschieben, werden gelegentlich battoflor benannt.

Es würde den Rahmen dieser Darstellung überschreiten, wollte man alle die theoretischen Möglichkeiten in Erwägung ziehen, die zu Lumineszenzerscheinungen führen könnten. Es sei daher das Problem von der praktischen Seite beleuchtet, insofern es für den Analysengang Nutzen hat und es für die im Alkohol evtl. vorkommenden Verunreinigungen in Frage kommt.

Die Möglichkeiten, daß Sprit nach dem Verlassen der Rektifikationsapparatur verunreinigt werden kann, sind sehr vielfältig.

Man darf nicht vergessen, daß der Alkohol beim Transport oder in Leitungen und Pumpen oder auch bei der Lagerung usw., mit Werkstoffen oder andern chemischen Stoffen, die sich als Verunreinigungen dort vorfinden, in Kontakt kommen kann. Diese können ihrerseits wieder aus vielen Komponenten zusammengesetzt sein und eine Fluoreszenzerscheinung bewirken. Es wird daher meist sehr schwer sein, mit Sicherheit den Stoff herauszufinden, der die Lumineszenz bewirkt.

Alle diese Stoffe, wie Lacke, Farben, Gummi, Erdölderivate, Fette, Kork, Weinreste und andere mehr, können für die Reinheit des Alkohols sehr nachteilige Folgen haben.

Es seien nachfolgend einige Fluoreszenzmessungen solcher Verunreinigungen in Sprit angeführt.

Tabelle 5

Lumineszenz-Farbmessungen an einigen in Sprit vorkommenden Verunreinigungen

Art der Stoffe die dem Extrafeinsprit à 96 Vol.‰ zugegeben wurden	Messung der				Bezeichnung der Fluor- eszenzfarbe im unverdünnten Sprit zu 96 Vol.‰	Bemerkungen
	Inten- sität	Fluoreszenzfarbe				
		mg/l	direkte Messung 96 Vol.‰ nm	Verdünnt 1 : 1 mit Sprit nm		
<i>Gummi</i>						
Weichgummi rot, ca. 70 % parahaltig (spez. Gew. 1,3)	24	414	414	430*	violett	570 mg/l Gummi Art. 1101
Gasschlauch Qual. H, enth. weniger Para, Spez. Gew. 1,4—1,45	23	414	412	433*	violett	485 mg/l Gummi Art. 1102
Para-Laborschlauch (Transp.) Spez. Gew. 1,00	19,5	414	411	444*	violett	540 mg/l Gummi Art. 1103
Schwarzer Gummi	21	434	430	431*	indigo	— —
Plasto-Säureschlauch aus Kunststoff (glasklar)	1	434	434	459*	indigo	403 mg/l Plastostoff Art. 1104
Benzin (techn.)	0,02	443	458	432	indigo	Erdöl-Prod. und Verw. 1 Vol.%ige Spritlösung
Benzin (Ph.H.V)	0,04	434	458	438	indigo	„ „ „
Petrol (techn.)	0,3	434	458	463	indigo	„ „ „
Petrol (rein)	0,06	434	444	463	indigo	„ „ „
Heizöl (spez.)	97	412	411	409*	violett	„ „ „
Heizöl (leicht)	83	411	411	409*	violett	„ „ „
Maschinenöl (dünn)	1,3	465	464	463*	blau	„ „ „
Autoöl (Castrol)	108	419	422	451*	violett	„ „ „
Phenolkunstharz Typ I	13	483	484	484	blau	
Typ II						
1. Variante	0,2	473	473	472	blau	
2. Variante	0,2	479	477	478	blau	
3. Variante	0,9	491	481	481	blau-blaugrün	
4. Variante	1,1	493	487	487	blau-blaugrün	
Polyäthylen	1,6	460	460	460	blau	
Polyester	18	460	460	460*	blau	
Gaschell	34	439	438	439	indigo	

* bezeichnete Zahlen zeigen an, daß der verdünnte Alkohol mit Asbest geklärt wurde.

- Aus vorstehender Zusammenstellung ist ersichtlich, daß durch die Verdünnung des Meßgutes mit 96 Vol.-%igem reinem Feinsprit der Farbton der Fluoreszenzfarbe in der Regel nicht beeinflußt wird. Mit andern Worten wird durch die Abnahme der Fluoreszenzintensität die vorherrschende Wellenlänge nicht wesentlich oder gar nicht verändert.
- Anders verhält es sich, wenn das Meßgut mit destilliertem Wasser verdünnt wird. Während der mit Kunststoffen verunreinigte Sprit keine Veränderung des Farbtones zeigt, stellt man meist bei in Alkohol schwer löslichen Stoffen eine von bloßem Auge schwer erkennbare Aufhellung des Farbtones fest, so z. B. beim Gummi, beim Autoöl usw.
- Bei äußerst geringen, von Auge kaum wahrnehmbaren Fluoreszenzen ist es bei genügender Verstärkung immer noch möglich, den Farbton zu bestimmen.
- Im allgemeinen liegen die Fluoreszenzfarbtöne der untersuchten Verunreinigungen im Sprit zwischen violett und blaugrün. Den Wellenbereich der vorherrschenden Farbe findet man zwischen 410 nm und 500 nm.
- Diese Tabelle könnte nach Belieben weiter geführt und mit einer ganzen Reihe von andern Stoffen, die mit dem Alkohol in Kontakt kommen und Fluoreszenzerscheinungen auslösen können, ergänzt werden. Doch, es ist nicht Ziel der vorliegenden Arbeit, alle diese Fragen zu behandeln.
- Die Literatur zeigt, daß die Analysen-Quarzlampe in der Industrie schon weitgehend geschätzt wird. So berichtet *Krahl Martin* über die Anwendung der Quarzlampe in der Gummiindustrie, daß Kautschukmischungen in vulkanisiertem, unvulkanisiertem und veraschtem Zustand verschiedene Fluoreszenzfarben zeigen, daß aber der Kautschuk selbst eine unwesentliche Lumineszenz gibt. Hingegen zeigen die Zusätze, wie Füllstoffe, Öle, Beschleuniger, Konservatoren usw. verschiedene Lumineszenzfarben (schwarzer Gummi indigo, roter Gummi violett).
- Auch die Erdöle und die ihnen verwandten Produkte sind in dieser Beziehung sehr charakteristisch. Es ist bekannt, daß im allgemeinen nichtaromatische Verbindungen in reinem Zustand selten fluoreszieren, was aus obiger Zusammenstellung ersichtlich ist (Fluoreszenzintensität von Benzin [Ph. H. V] und Petrol rein). Anders ist es mit den technischen Produkten, die mit Sprit starke violette bis blaue (Maschinenöl, Heizöl usw.), gelbes Vaseline bis hellblaue Fluoreszenz zeigen.
- Mit der Anwendung der Kunstharze als Innenauskleidung für Fässer und Lagertanks und der Verwendung von Plastikbehältern für die Lagerung von Sprit ist die Gefahr der Verschlechterung der eingelagerten Ware größer geworden.
- Aus obiger Zusammenstellung und wie in einer früheren Arbeit schon gezeigt wurde, kann man die Beobachtung machen, daß in den meisten Fällen bei Spriten charakteristische Fluoreszenzerscheinungen auftreten, wenn sie in Fässern, die mit Kunstharzschutzanstrichen versehen sind oder auch in Plasticbehäl-

tern gelagert waren. In der Regel wird die Fluoreszenzfarbe sich im blauen bis blaugrünen Farbton bewegen. Auf anderer Grundlage als Kunstharze aufgebaute Schutzüberzüge für Behälter der Getränkeindustrie, wie Gaschell usw., neigen eher zu einer tieferen Farbtönung, so indigo oder violett.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß Fluoreszenzfarbmessungen, wenn sie auch in bezug auf die Art der lumineszierenden Verunreinigungen keine ganz sicheren Angaben machen, doch wertvolle Fingerzeige sind, die es erlauben, gewisse Gruppen von Stoffen auszuschalten und andere wieder näher in Betracht zu ziehen.

Zusammenfassung

1. In vorliegender Arbeit wird eine spektrophotometrische Arbeitsmethode beschrieben, die es erlaubt, die Fluoreszenzintensität und die Fluoreszenzfarbe verunreinigter Sprite objektiv zu bestimmen und in reproduzierbare Zahlen auszudrücken.

2. Im Verlauf der Versuche wurde festgestellt, daß die Gradstärke eines lumineszierenden Alkohols auf seine Fluoreszenzintensität einen großen Einfluß hat. Die Fluoreszenz nimmt mit der Gradstärke ab. Es muß daher das Meßresultat niedergrädiger Sprite auf 96 Vol.-% umgerechnet werden.

3. Für die Durchführung der Fluoreszenzmessungen wurde als Vergleichstyp für 100 %ige Lumineszenz eine Lösung von 20 mg Natriumsalicylat in einem Liter fluoreszenzfreiem Extrafeinsprit (96 Vol.-%) verwendet. Es zeigte sich, daß 20 mg/l dieses Salzes als Vergleichsbasis sehr geeignet sind und genügend genaue Meßresultate ergeben. Als 0-er Standardvergleichstyp wurde ein reiner, fluoreszenzfreier, 96 Vol.-%iger Extrafeinsprit eingesetzt. Die Fluoreszenzintensität wird in mg/l Na-Salicylat ausgedrückt, d. h., es ist diejenige Fluoreszenzintensität, welche der Fluoreszenzintensität einer Na-Salicylat-Spritlösung dieser Konzentration entspricht.

4. Zur Bestimmung des Farbtones des Fluoreszenzlichtes wird dieses einem Monochromator zugeführt und durch ihn spektral zerlegt. Durch Einstellung der einzelnen Wellenlängen kann die Wellenlänge ermittelt werden, welche die maximale Intensität anzeigt. Diese vorherrschende Wellenlänge, die durch eine reproduzierbare Zahl ausgedrückt wird, entspricht einer bestimmten Farbe im Lichtspektrum.

5. Wenn Fluoreszenzfarbmessungen auch in bezug auf die Art der lumineszierenden Verunreinigungen keine ganz sicheren Angaben liefern, sind sie doch wertvolle Fingerzeige, die es erlauben, gewisse Gruppen von Stoffen auszuschalten und andere wieder näher in Betracht zu ziehen.

6. Sowohl die Intensitäts- als auch die Farbmessung sind sehr empfindlich. Sie erlauben es, Bewertungen von Fluoreszenzerscheinungen durchzuführen, welche in immer reproduzierbaren Zahlen ausgedrückt werden und jeden subjektiven Beurteilungsfehler ausschalten.

Résumé

1. Le présent travail a pour objet la mise au point d'une méthode qui doit permettre de mesurer exactement la couleur et l'intensité de la fluorescence de l'alcool.

2. L'intensité de fluorescence d'un alcool dépend de son degré, d'où nécessité de faire intervenir un facteur de correction.

3. L'acide salicylique, en solution à 20 mg/l dans de l'alcool extra-fin, convient très bien comme standard de comparaison.

On exprime l'intensité de fluorescence d'un alcool en mg/l de salicylate ce qui signifie que cet alcool présente la même intensité de fluorescence qu'une solution alcoolique de cette teneur en salicylate.

4. La couleur de la fluorescence est déterminée par le maximum de son spectre.

5. De la teinte de la fluorescence on ne peut tirer aucune indication précise quant à la nature des impuretés.

Elle permet tout au plus de reconnaître certains groupes de substances.

6. La mesure de la teinte et de l'intensité de fluorescence est sensible et reproductible.

Summary

In the present paper a spectrophotometric working method is described, allowing to determine objectively the intensity of fluorescence and the fluorescence colour of contaminated alcohols and to express them in reproducible figures.

For carrying out the fluorescence determination a solution of 20 mg. of sodium salicylate in 1 litre of fluorescence-free, highly rectified alcohol (96 vol.%) was used as comparative value for the luminescence of 100 %.

Literatur

Bayle E. und Fabre R.: Untersuchung über die Fluoreszenz einiger organischer Verbindungen. *Compt. rend. Acad. Sciences* 178, 632.

Danckwortt P. W.: Lumineszenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht; zweite, erweiterte Auflage 1929.

Danckwortt P. W. und Eisenbrand J.: Lumineszenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht; sechste Auflage 1956.

Hascheck und Haitinger: Eine einfache Methode zur Farbbestimmung *Sitzungsber. Acad. d. Wiss., Wien* IIa 141.

Kortum Gustav: Kolorimetrie und Spektralphotometrie und deren Anwendung. Springer Verlag, Berlin 1948.

Leeman H. G.: Übersichtsreferat: Spektralfluorometrie in der pharm. Analytik. *Schweiz. Apoth. Zeitung*, Nr. 29/30 1961.

Löwe Fritz: Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners; dritte Auflage 1939.

Mohler H.: Optische Methoden des Chemikers, Aarau 1945.

Ostwald Wilhelm: Farbenatlas.

Pringsheim P.: Handbuch der Physik von *Geiger und K. Scheel*, Bd. 23, Kp. 5, Berlin 1926.

Ullmanns: Enzyklopädie der technischen Chemie. Herausgegeben von *W. Foerster*, Bd. 2/1. Anwendung physikalischer und physikalisch-chemischer Methoden im Laboratorium. Urban & Schwarzenberg, München-Berlin. Bearbeitet von *Dr. Hertha Buchholz-Meissenheimer* 1961.

Tomaschek Rudolf: Handbuch d. phys. Optik, Bd. 2, Leipzig 1927.

Wanger O.: Prüfung von Kunststoffen auf deren Beständigkeit gegenüber Spriten und Spirituosen. *Mitt. Lebensmittel-Untersuchung und Hygiene* Bd. 50, Heft 6/493 1959.

Zeiss Carl: Grundlagen der Farbmessungen.