

Bestimmung der Zusammensetzung binärer Flüssigkeitsgemische mit Hilfe von Fluoreszenzmessungen

Heinz Langhals

Chem. Laboratorium der Universität Freiburg, Albertstr. 21, D-7800 Freiburg i.Br.

Determination of the Composition of Binary Liquid Mixtures by use of Fluorescence

Summary. A simple procedure for the determination of water in organic solvents and more generally of the composition of binary liquid mixtures by use of solvatochromic fluorescent dyes is described even for samples with low transparency. The procedure can be carried out without any spectrometer using only an array of optical filters.

Zusammenfassung. Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung von Wasser in organischen Lösungsmitteln und allgemein für die Analyse binärer, flüssiger Gemische unter Verwendung solvatochromer Fluoreszenzfarbstoffe wird beschrieben, das auch bei nur wenig transparenten Proben angewendet werden kann. Die Analyse läßt sich ohne Spektrometer, mit einer einfachen Anordnung optischer Filter ausführen.

Key words: Best. von Wasser in organ. Lösungsmitteln; Spektralphotometrie; binäre flüssige Gemische, solvatochrome Fluoreszenzfarbstoffe

In vorangegangenen Arbeiten [2, 3] konnte gezeigt werden, daß die Polarität eines binären flüssigen Gemisches als Funktion seiner Zusammensetzung quantitativ von Gl. (1) beschrieben wird, worin P_G die Polarität des Gemisches nach einer empirischen Polaritätsskala darstellt [3].

$$P_G = E_D \cdot \ln(c_p/c^* + 1) + P_G^0, \quad (1)$$

P_G^0 ist der P_G -Wert der reinen, weniger polaren und c_p die molare Konzentration der stärker polaren Kompo-

nente. E_D und c^* sind die empirisch zu bestimmenden Parameter der Gleichung. Mit Hilfe von Gl. (1) läßt sich die Zusammensetzung binärer Flüssigkeitsgemische als Schnelltest über eine einfache Absorptionsmessung exakt bestimmen, wenn als Polaritätssonde solvatochrome Farbstoffe verwendet werden [4, 5]. P_G stellt dann die molare Anregungsenergie des solvatochromen Farbstoffs dar. Besonders genau ist die Methode bei der quantitativen Analyse von Wasser in organischen Lösungsmitteln [5, 7]. Nachteilig ist jedoch, daß zu ihrer Anwendung lediglich transparente Lösungen notwendig sind. Bei stark getrübbten oder gefärbten Proben, wie sie häufig in der Technik auftreten (z. B. Hydraulikflüssigkeiten), wäre eine Aufbereitung erforderlich, die das Verfahren verkompliziert und seine Genauigkeit beeinträchtigt. Eine Bestimmungsmethode wäre daher vorteilhaft, die ohne eine solche Aufbereitung auskommt.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf die Lage von Fluoreszenzbanden wurde gefunden [6], daß die Solvatochromie der Fluoreszenz in binären Gemischen ebenfalls Gl. (1) gehorcht. P_G ist in diesem Falle die molare Emissionsenergie des verwendeten Fluoreszenzfarbstoffs, die aus λ_{\max} der Fluoreszenzbande nach Gl. (2) berechnet wird.

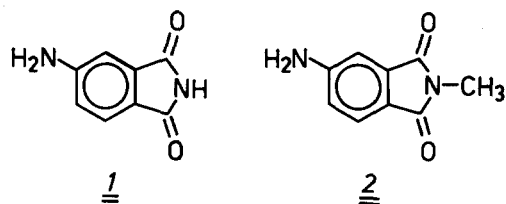
$$P_G = 28\,590 [\text{kcal} \cdot \text{nm} \cdot \text{Mol}^{-1}] \cdot \lambda_{\max}^{-1}. \quad (2)$$

Die Fluoreszenz kann an der Oberfläche einer Probe gemessen werden und wird aufgrunddessen durch deren etwaige geringe Transparenz nicht beeinträchtigt. Sie eignet sich somit auch zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung getrübbter oder gefärbter Proben.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des binären Gemisches bzw. des Wassergehaltes eines Lösungs-

mittels wird analog zur Absorptionsmessung [4, 5] wie folgt verfahren:

wenig Fluoreszenzfarbstoff, z. B. **1** oder **2** [9], wird



in der zu untersuchenden Probe gelöst und λ_{\max} der Fluoreszenz mit einem Fluoreszenzspektrometer, oder für überschlägige Gehaltsbestimmungen durch einen visuellen Vergleich mit einer Farbskala Fluoreszenzwellenlänge-Fluoreszenzfarbe (z. B. in [1]), gemessen. Mit Hilfe von Gl. (3), die durch Einsetzen von Gl. (2) in Gl. (1) und Umformen entsteht, wird c_p , die Konzentra-

$$\lambda_{\max} = \frac{2[(1/\lambda_3 - 1/\lambda_2) \ln \cdot I_1 + (1/\lambda_1 - 1/\lambda_3) \ln \cdot I_2 + (1/\lambda_2 - 1/\lambda_1) \ln \cdot I_3]}{(1/\lambda_3^2 - 1/\lambda_2^2) \ln \cdot I_1 + (1/\lambda_1^2 - 1/\lambda_3^2) \ln \cdot I_2 + (1/\lambda_2^2 - 1/\lambda_1^2) \ln \cdot I_3} \quad (5)$$

tion der stärker polaren Komponente des Gemisches berechnet.

$$c_p = c^* \cdot \exp[(28590/\lambda_{\max} - P_G^\circ)/E_D] - c^* \quad (3)$$

Zur Abschätzung der Meßgenauigkeit von c_p siehe [5].

Für **1** sind die E_D - und c^* -Werte der Gemische Methanol-1,4-Dioxan und Wasser-Acetonitril in Tabelle 1 angegeben. Sie können für weitere Gemische und Fluoreszenzfarbstoffe in bekannter Weise leicht bestimmt werden [4, 5].

Zu einer genauen Messung von c_p benötigt das oben beschriebene Analysenverfahren ein Fluoreszenzspektrometer. Dies stellt jedoch für eine breite Anwendung eine Einschränkung dar, und es wäre daher von Interesse, c_p auch ohne Spektrometer exakt bestimmen zu können.

Eine Analyse des Fluoreszenzspektrums von **1** zeigt, daß die Wellenlängenabhängigkeit (λ) der Fluoreszenzintensität (I) präzise von der Gaußfunktion (4) beschrieben wird (vgl. auch [8]),

$$I = I_{\max} \cdot \exp[-(1/\lambda - 1/\lambda_{\max})^2/(\lambda\sigma^2)] \quad (4)$$

zu deren eindeutigen Festlegung drei Kurvenpunkte ausreichen. I_{\max} stellt das Maximum der Fluoreszenzintensität dar und λ_{\max} die Wellenlänge bei I_{\max} ; σ ist die Varianz der Fluoreszenzbande. Ist die Fluoreszenzin-

Tabelle 1. E_D - und c^* -Werte für binäre Gemische unter Verwendung von Farbstoff **1**

Gemisch	c^* [Mol $\cdot l^{-1}$]	E_D [kcal $\cdot Mol^{-1}$]	P_G°	r^a	n^b
Methanol-1,4-Dioxan	0,109	-2,037	65,6	0,99927	31
Wasser-Acetonitril ^c	0,500	-2,462	61,7	0,99945	31

^a Korrelationskoeffizient bei Anwendung von Gl. (1)

^b Anzahl der Meßwerte

^c $c_p < 6 Mol \cdot l^{-1}$

tenzität bei mindestens drei verschiedenen Wellenlängen bekannt ($\lambda_1, I_1 \dots \lambda_3, I_3$), so kann mit Hilfe der aus Gl. (4) abgeleiteten Gl. (5) die Lage des Fluoreszenzmaximums, λ_{\max} , berechnet werden.

Die Bestimmung der Fluoreszenzintensitäten $I_1 \dots I_3$ kann ohne Spektrometer, mit einer einfachen Anordnung von Interferenzfiltern und Photozellen erfolgen. Zur Erzielung einer maximalen Genauigkeit sollten die Meßwellenlängen $\lambda_1 \dots \lambda_3$ etwa $(\lambda_{\max} - 1/\sigma)$, λ_{\max} und $(\lambda_{\max} + 1/\sigma)$ betragen. Die Messung ist jedoch auch im gesamten Bereich von ca. 20–100% der maximalen Fluoreszenzintensität unkritisch.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und Herrn Prof. Dr. C. Rüdhardt wird für die Unterstützung der Arbeit gedankt.

Literatur

1. Klessinger, M.: *Chemie in unserer Zeit* **12**, 1 (1978)
2. Langhals, H.: *Nouv. J. Chim.* **5**, 97 (1981)
3. Langhals, H.: *Chem. Ber.* **114**, 2907 (1981)
4. Langhals, H.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* **305**, 26 (1981)
5. Langhals, H.: *Fresenius Z. Anal. Chem.* **308**, 441 (1981)
6. Langhals, H.: *Z. Phys. Chem. N.F.* (im Druck)
7. Langhals, H., Fritz, E., Mergelsberg, I.: *Chem. Ber.* **113**, 3662 (1980)
8. Langhals, H.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 730 (1979)
9. Tirouflet, J., Dabard, R.: *Compt. Rend.* **242**, 916 (1956); vgl. *Chem. Abstr.* **50**, 15461h (1956)

Eingegangen am 5. Juni 1981