

Zur Bleibestimmung in organischem Material

Von ROBERT SCHWANKNER

Mit 5 Abbildungen

Es wird ein an rd. 500 Proben getrockneten pflanzlichen Materials erprobtes und stichprobenartig durch Atomabsorptionsspektroskopie überprüfbares photometrisches Verfahren zur Bleispurenanalyse vorgestellt. Die Ausarbeitung der Vorschrift orientiert sich besonders an den Möglichkeiten kleinerer Laboratorien.

1. Anwendung und Verbreitung der Bleispurenanalyse

Seit den berühmten Arbeiten GEORG VON HEVESYS, der sich bereits 1923 mit Thorium-B-Traceruntersuchungen (^{212}Pb) an Pflanzen befaßte, wie schon der Untertitel seiner Publikation [1] »A contribution to the application of the method of radioactive indicators in the investigation of the change of substance in plants« verrät, gab es eine Reihe von Ansätzen, die Bleibestimmung in organischem Material zu verfeinern. Die eleganten Methoden der Neutronenaktivierung im Kernreaktor mit anschließender quantitativer Gammaskopie sowie die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) [2] stehen jedoch leider nicht allgemein zur Verfügung.

Es ist das Verdienst von G. GOTTSCHALK und K. RIEBARTSCH, die klassische photometrische Dithizon-Methode für den allgemeinen Laborgebrauch weiterentwickelt zu haben [3]. Der vorliegende Beitrag will eine konkrete Hilfestellung anbieten, die Methode der Bleispurenanalyse auch in weniger gut ausgerüsteten Laboratorien einzuführen. Diese ist das Ergebnis von rd. 500 routinemäßig durchgeführten, stichprobenartig mit AAS auf Reproduzierbarkeit überprüften und bestätigten Bleibestimmungen von Weizen, über deren Ergebnis bereits anderweitig berichtet wurde [4].

Von ökologischem Interesse ist z. B. die Dokumentation und Kartographierung der Immissionsbelastung in der unmittelbaren Nachbarschaft von Bleihütten [5] ebenso wie die Abschätzung des Einflusses von massivem Bleiangebot auf das Pflanzenwachstum [6] (Reizdüngungsphänomene), die Bleianreicherung in einer Nahrungskette und Bodenuntersuchungen.

Große Bedeutung hat die Bleispurenanalyse bei der Untersuchung von Nutzpflanzen vor allem im Zusammenhang mit der Verbleiung von Otto-Kraftstoffen und deren ökologischen Auswirkungen gewonnen [7, 8].

So werden Pflanzen und Böden auf ihren Bleigehalt hin untersucht, wie auch der Chemismus der Bleiabsorption an Blattflächen und die Verhütung der Wurzel-Bleiaufnahme durch besondere Düngemaßnahmen [4] bzw. die Verminderung oberflächlicher Kontamination durch Sprühbehandlung mit Chelatbildnern [9]. Für alle diese Untersuchungen kann das Dithizon-Verfahren herangezogen werden, wobei sich die Auflistung beliebig verlängern ließe, so etwa um pathobiologische Untersuchungen, Biochemie des Bleis oder Fragen zur Verwendung von bleigliederter Keramik im Alltag [10].

Zum Literatureinstieg sei auf [11, 12] verwiesen. Die »Allgegenwart« des Bleis, dessen unvorsichtiger Gebrauch auch historisch indizierbare Spuren hinterlassen hat, zeigt Abbildung 1.

2. Bildung des Farbkomplexes

H. FISCHER und G. LEOPOLDI empfahlen bereits in den zwanziger Jahren das 1,5-Diphenylthiocarbazon

(Dithizon) als Reagenz für die Bestimmung nahezu aller im Aquosystem mit Hydrogensulfid fällbaren Kationen; es entstehen innere Komplexsalze, die sogenannten Dithizonate (Abb. 2).

Das Dithizon (H_2Dz) bildet violett-schwarze Kristallnadeln, die beim langsamen Erhitzen verpuffen. Es ist in neutralem wässrigem Medium ebenso wie in Säuren unlöslich, geht jedoch im alkalischen unter Gelbfärbung etwas in Lösung.

Als Solventien bieten sich halogenierte Kohlenwasserstoffe an, für deren Anwendung in der Routineanalyse trotz ihrer hohen Toxizität nicht nur das gute Lösungsvermögen (Chloroform löst 17,8 g $\text{H}_2\text{Dz}/\text{l}$; Tetrachlorkohlenstoff 0,64 g $\text{H}_2\text{Dz}/\text{l}$) spricht, sondern auch ihre rasche Phasentrennung im Scheidetrichter von der wässrigen Untersuchungslösung.

Zur Anwendung des Dithizons in der Mikro- und Spurenanalyse ist eine umfangreiche Monographie von G. IWANTSCHIEFF erschienen [13].

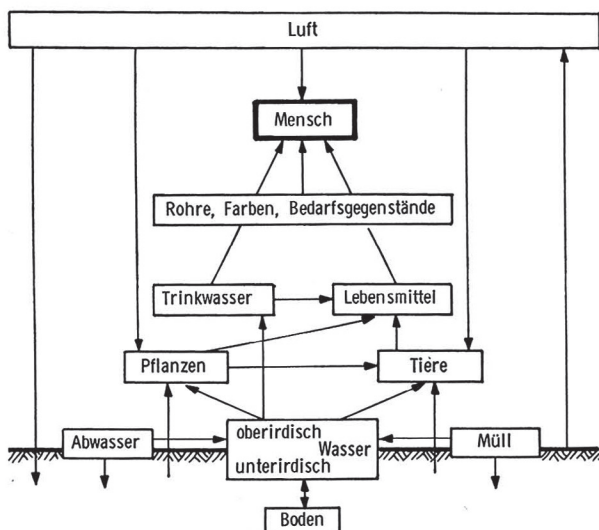
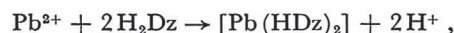


Abb. 1. Blei und Umwelt (aus [11]).

Mit Pb^{2+} bildet Dithizon ein inneres Komplexsalz:



das mit intensiv roter Farbe in Tetra oder Chloroform in Lösung geht. Abbildung 3 zeigt die Absorptionsspektren von Dithizon (»grüne Lösung«) und Bleidithizonat (»rote Lösung«) in Tetra sowie die Absorption der stets in geringer Konzentration anwesenden Oxidationsprodukte. Bemerkenswert ist die außergewöhnliche Färbekraft des Dithizons. Nach P. CLIFFORD und H. WICHMANN ergibt ein Teil Dithizon mit 40 Millionen Teilen Chloroform bereits eine erkennbare Grünfärbung.

Das Studium der Spektren weist den Weg zu den beiden grundsätzlichen Möglichkeiten der Bestimmung:

Entweder wird das Dithizonat bei 546 nm (Hg-Filter) photometriert bzw. bei 535 nm mit einem Wolframlampen-Photometer, oder das gebildete Dithizonat wird durch Ausschütteln mit Säure zersetzt und als Dithizon (»grüne Lösung«) bei 620 nm gemessen. Sehr verlässliche Werte erhält man im ersten Fall auch unter Einsparung eines Verfahrensschrittes, allerdings darf dabei die Zeitspanne zwischen der nach chemischen Prozedur und der Messung 30 Minuten nicht übersteigen. Außerdem muß die Probe in mäßigem Dunkel (Meßkolben mit Alufolie umwickeln) unter 25 °C gehalten werden, da sonst der Zerfall des Dithizonats zu schnell fortschreitet.

Meßwellenlängen von 546 (Hg) bzw. 535 (W) nm garantieren, wie man sich durch einen Blick auf Abbildung 3 leicht überzeugen kann, daß nicht umgesetztes Dithizon sowie die gelben Oxidationsprodukte zur Gesamttextinktion kaum beitragen können.

Das hier beschriebene Schnellverfahren erfordert darüber hinaus, daß bei jeder Bestimmung eine Blindprobe mitläuft (s. Abschn. 3) und so Fehler per Kompensation reduziert werden.

Nach Angaben von G. IWANTSCHIEFF und G. GOTTSCHALK ist mit Störung durch starke Oxidationsmittel (Cl_2 , Br_2 , ClNO , NO_2 , CrO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$...) zu

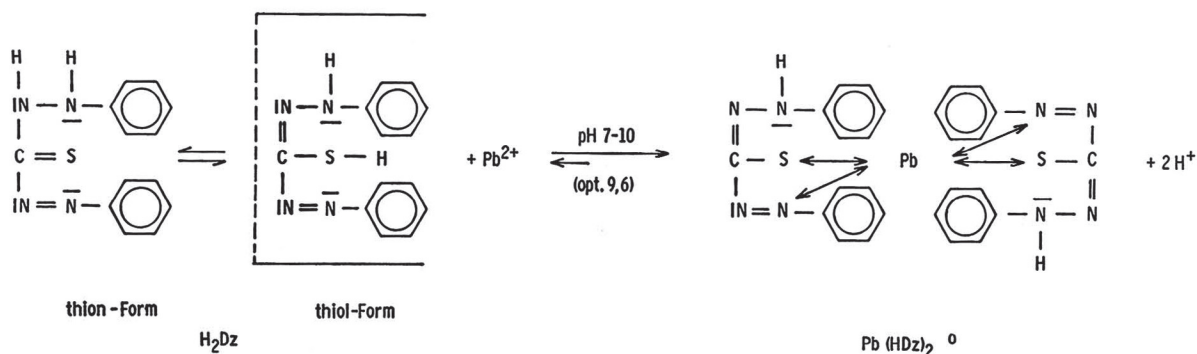


Abb. 2. Bildung von Bleidithizonat (aus [21]).

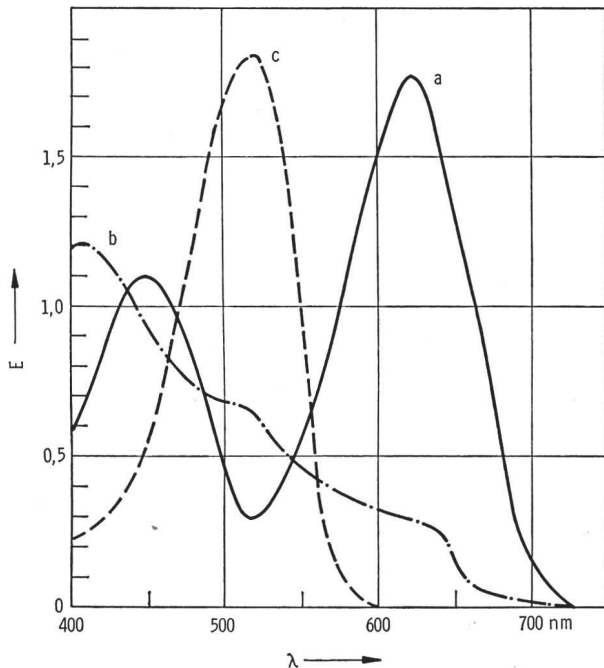


Abb. 3. Absorptionsspektren von Dithizon (»grüne Lösung«, a), dem Oxidationsprodukt (b) und Bleidithizonat (»rote Lösung«, c) in Tetra (aus [13]).

rechnen, welche das Dithizon rasch über das Diphenylthiocarbodiazon, $(C_6H_5N_2)_2CS$, abbauen.

Dem wird durch den Zusatz von Ascorbinsäure zum Reaktionsansatz sowie durch Überschichtung des Reagenzvorrats mit Ascorbinsäurelösung begegnet. In einem wässrigeren System mit der Konzentration $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ an Tartrat und Cyanid werden alle Kationen bis auf Bi^{3+} , Tl^+ und Pb^{2+} maskiert. Das Bleidithizonat wird ab $pH = 7$, optimal bei $pH = 9,6 \pm 0,2$ gebildet; dies ist durch einen Weinsäure/Ammoniak-Puffer gewährleistet. Als pH -Indikator bietet sich im vorliegenden System Thymolblau mit seinen beiden Umschlagsintervallen $pH = 1,2$ bis $pH = 2,8$ (rot/gelb) und $pH = 8,0$ bis $pH = 9,6$ (gelb/blau) an, das mit Chlorkohlenwasserstoffen nicht extrahierbar ist. Durch Waschen der vereinigten Tetra-Extrakte (»rote Lösung«) mit Kaliumcyanid-Lösung werden Bi^{3+} - und Tl^+ -Ionen in den in Pflanzenproben auftretenden Mengen bedeutungslos.

Bei dem nachstehend detailliert beschriebenen Verfahren, das für 0,001 mg bis 0,01 mg Blei bei Pflanzenproben von 0,1 bis 0,2 g Trockenmasse ausgelegt ist, werden folgende Ionenkonzentrationen maskiert [14]:

durch Kaliumcyanid

1,0 mmol l^{-1} Kupfer-, Silber-, Gold-, Palladiumionen, 0,8 mmol l^{-1} Nickel-, Zink-, Cadmium-, Platinmetall-, Eisen- und Cobaltionen,

0,5 mmol l^{-1} Quecksilberionen (bei Quecksilber und Cobalt ohne Ascorbinsäure arbeiten!);

durch Tartrat

1,0 mmol l^{-1} Beryllium-, Aluminium-, Scandium-, Yttrium-, Lanthan-, Seltenerdmetall-, Titan-, Zirkonium-, Thorium-, Vanadium-, Chrom(III)-, Molybden(VI)-, Mangan(II)-, Gallium-, Indium-, Zinn(IV)- und Antimon(III)ionen.

Ohne Einfluß sind

10 mmol l^{-1} Lithium-, Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Rubidium-, Caesium-, Arsen-, Chlorid-, Sulfat-, Phosphat-, Borat-, Tartrat-, Citrat- und Acetationen.

3. Durchführung der Bleibestimmung (Abb. 4)

3.1 Reagenzien

Alle Reagenzien müssen mindestens p.a.-Qualität aufweisen, besser wäre suprapur. Entionisiertes Wasser ist vor Gebrauch ggf. zu filtrieren, um winzigste Ionenaustauscherkörnchen zu entfernen.

a) Dithizon (1,5-Diphenylthiocarbazon) zur Analyse (MERCK 3092).

b) Tetrachlorkohlenstoff zur Analyse (Für Bestimmungen mit Dithizon, MERCK 2208).

c) Dithizon-Stammlösung ($c = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

In ein zuvor mit etwa 0,1%iger Dithizon-Lösung in Tetra gespültes Wäageglas wird nach dem Trocknen und Abkühlen rd. 6,4 mg Dithizon mittels Kunststoffeinwegspatel eingewogen. In das Schälchen gibt man rd. 5 ml Tetra direkt aus der Originalflasche, schwenkt um und gießt die Suspension in einen 250 -ml-Scheidetrichter, ohne dabei einen Trichter zu verwenden. Diesen Vorgang wiederholt man, bis alles Dithizon übergeführt ist. Der Scheidetrichter wird vor Gebrauch mit verdünnter Salpetersäure und entionisiertem Wasser sowie 0,1%iger Dithizon-Lösung in Tetra gespült und vorsichtig getrocknet. Jetzt füllt man mit Tetra auf 125 ml auf. Es wird rd. 5 min geschüttelt (Entlüften nicht vergessen!), bis alles Dithizon gelöst ist. Nun wird mit 125 ml Ammoniakwasser (käufliche 25%ige Lösung im Verhältnis 1 : 200 verdünnen, jeweils frisch bereiten!) 5 Minuten geschüttelt. Danach läßt man die gesamte gelb gefärbte organische Phase ab, die die Verunreinigungen enthält. Die ammoniakalische Phase wird mit einigen Tropfen Salzsäure ($c = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) eben angesäuert, der pH »am Stopfen« mit Universalindikator getestet und die Lösung 10 Minuten stehen gelassen; darauf wird 5 Minuten mit Tetra in die organische Phase rückextrahiert und diese in einen zweiten vorgereinigten Scheidetrichter abgelassen. Zur Entfernung letzter Säurespuren muß noch einmal eine Minute mit 100 ml entionisiertem Wasser gewaschen und 5 Minuten unter gelegentlichem leichtem Umschwenken stehen gelassen werden;

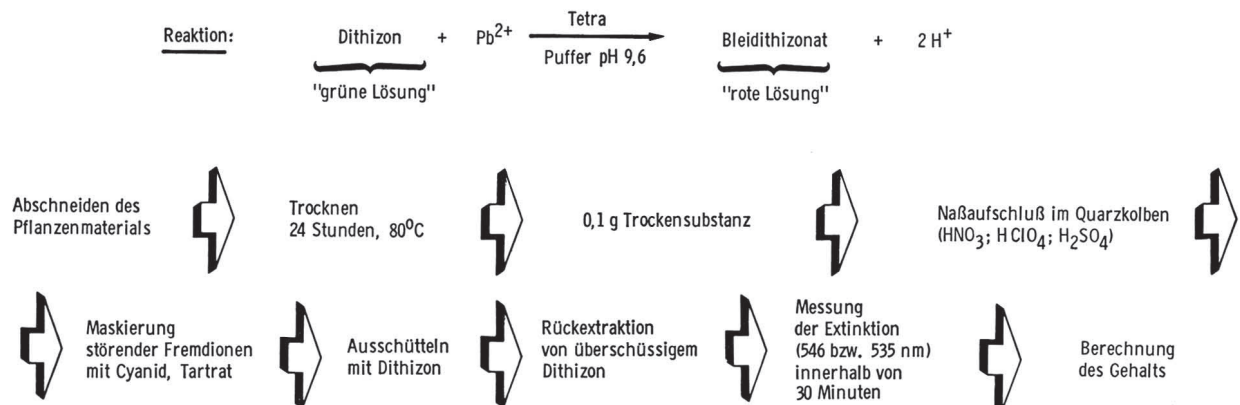


Abb. 4. Übersicht des Analysengangs.

anschließend wird die organische Phase über einen sauberen Trichter in die Vorratsflasche abgelassen. Diese ist aus Braunglas (250 ml), mit Schnappdeckel, und außen zwecks Lichtschutz mit Alufolie beklebt.

Zum Oxidationsschutz wird die Lösung mit 10 ml wässriger Ascorbinsäurelösung ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) überschichtet. Die Entnahme erfolgt stets mit einem vorgereinigten Stechheber. Die Lösung bleibt, im Kühlschrank aufbewahrt, etwa einen Monat haltbar.

d) Thymolblau-Indikatorlösung ($\rho^* = 1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$). 100 mg Thymolblau (MERCK 8176) werden mit 10,75 ml Natronlauge ($c = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) angepastet und mit Wasser zu 100 ml verdünnt. Aufbewahrung in Braunglasflasche mit Tropfpipette.

e) Kaliumcyanid-Waschlösung. Nacheinander werden 1 g Kaliumcyanid (MERCK 1145) und 0,1 g Ammoniumchlorid (MERCK 4967) in 100 ml Wasser gelöst. Diese Lösung ist stets verschlossen und nicht länger als 1 Monat aufzubewahren.

f) L(+)-Ascorbinsäure zur Analyse (MERCK 127).

g) L(+)-Weinsäure zur Analyse (MERCK 804).

h) Salpetersäure zur Analyse (MERCK 454; min. 65%, $\rho = 1,40 \cdot \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$).

i) Perchlorsäure zur Analyse (MERCK 518; etwa 60%, $\rho = 1,53 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$).

j) Schwefelsäure zur Analyse (MERCK 731; 95 bis 97%, $\rho = 1,84 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$).

k) Ammoniakwasser zur Analyse (MERCK 5432; min. 25%, $\rho = 0,91 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$).

l) Alkalit-Indikatorstäbchen $\text{pH} = 7,5$ bis $\text{pH} = 14$ (MERCK 9532).

m) Entmineralisiertes Wasser.

Die Prüfung auf Kontamination durch Schwermetalle wird wie folgt durchgeführt:

250 ml Wasser wird im Schütteltrichter mit einigen Tropfen verdünnter Ammoniaklösung etwa auf $\text{pH} = 10$ gebracht. Es erfolgt die Zugabe von 3 ml Dithizon-Stammlösung, und es wird zwei Minuten lang kräftig umgeschüttelt. Nach Phasentrennung darf die organische Schicht keine Veränderung aufweisen.

3.2 Der naßchemische Aufschluß

Will man Bleibestimmungen in pflanzlichem oder allgemein in organischem Material durchführen, so stellt man fest, daß die meisten Verfasser eine Veraschung bei 500 °C vorschlagen. Nur wenige, so etwa TOMPSETT [15] und ABSON [16] berücksichtigen die erhebliche Flüchtigkeit von Bleiverbindungen und die damit verbundenen Verluste. TOMPSETT setzt aus diesem Grund bei der Untersuchung tierischen Materials Natriumphosphat zu, was jedoch laut RIEBARTSCH [17] die Extraktion des Bleidithizonats negativ beeinflusst, der deshalb, wie schon ABSON, Schwefelsäurezusatz vorschlägt. Der nasse Aufschluß nach [18] mit Schwefelsäure, Perchlorsäure und Salpetersäure bewährt sich in der Praxis hervorragend und ist mit geringerem Aufwand durchführbar. Den Einwänden der Bleieinschleppung bei diesem Verfahren seitens BÖNIG [19] begegnet man durch den »Blindwert«, außerdem konnten sie auch in neueren Arbeiten von KERIN [20] nicht geteilt werden. Zum Aufschluß werden kleine 50-ml-Quarzkölbchen verwendet, keinesfalls kommen Porzellantiegel in Frage, da diese oft Schwermetallspuren enthalten. Quarz hat darüber hinaus den Vorteil, daß die Kölbchen nach beendetem Aufschluß zwecks rascherer Abkühlung direkt abgeschreckt werden können, ohne Schaden zu erleiden. Die folgenden Prozeduren sind nur in einem guten Abzug oder besser im Freien auszuführen, dann muß jedoch ein Eimer Wasser für den Fall eines immer möglichen Siedeverzugs bereitstehen. Gummihandschuhe und Schutzbrille sowie die Verwendung einer Reagenzglaskammer sind obligatorisch. Das Pflanzenmaterial wird in Kristallisierschalen bei 80 °C im belüfteten Trockenschrank 24 Stunden lang getrocknet. Rd. 100 mg der Trockensubstanz wird mit Hilfe einer Kunststoffpinzette in das Quarzkölbchen eingewogen und mit dem Stechheber 5 ml Salpetersäure (65%) sowie 0,5 ml Schwefelsäure (konz.) zugegeben. Es wird unter Schwenken mit kleiner Flamme erhitzt,

bis die heftigste Entwicklung von nitrosen Gasen (braun-weiß) nachgelassen hat. Nach etwa 5 Minuten werden vorsichtig 1,3 ml Perchlorsäure (60%) zugegeben und langsam weiter erhitzt. Es scheiden sich meistens nach einiger Zeit (rd. 3 min) schwarze Körper aus, die jedoch bei Zugabe von 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure verschwinden. Danach wird mit voller Flamme die Perchlorsäure vollkommen ausgetrieben. Das ist dann erfolgt, wenn nach weiteren 3 Minuten weiße Schwefeltrioxidnebel auftreten. Der Quarzkolben wird jetzt abgeschreckt.

3.3 Die Bildung des Bleidithizonats

Der gesamte Arbeitsplatz ist mit Zellstoff auszuliegen. Zum Pipettieren muß ein Peleusball verwendet werden, besser eignet sich ein Stechheber.

Für Pipetten u. ä. wird ein Gestell aus gebogenem Glasrohr installiert, das es gestattet sie abzulegen, ohne daß sie den Zellstoff berühren. Alle Gefäße müssen zuvor mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser und 0,1%iger Dithizonlösung in Tetra sowie erneut mit Tetra gespült werden. Der Inhalt des Quarzkölbchens wird in 15 ml Wasser aufgenommen und mit 5 ml nachgespült. Die wäßrige klare Lösung wird in einen 50-ml-Meßzylinder gefüllt und ein Tropfen Thymolblaulösung sowie ein »Rührfisch« zugesetzt. Unter Magnetrühren wird aus einer Bürette tropfenweise Natronlauge ($c = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugesetzt, bis eben Gelbfärbung auftritt (Neutralisation; rd. 9 ml). Anschließend werden sofort 5,0 ml Ammoniakwasser ($c = 5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugegeben, und man maskiert mit 5,0 ml Kaliumcyanidlösung ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, frisch bereitet!). Es wird mittels eines eingetauchten Glasstabs und Indikatorpapier (Alkalit) auf $\text{pH} = 9,6$ geprüft und dann mit Wasser nach Entfernung des »Rührfisches« auf die 50-ml-Marke aufgefüllt.

Die blaue Lösung wird in einen zylindrischen Scheidetrichter mit NS-Stopfen aus Polyethylen und Hahnküken aus Teflon überführt, die ohne Fettung vollkommen dichten. Bei der Verwendung von Glasküken tritt erhebliche Kontamination durch sofortige Anlösung des Fettes durch Tetra auf.

Mit dem Stechheber wird Dithizon-Stammlösung portionsweise zugegeben, zunächst 4 ml, dann dreimal je 1 ml (max. 7 ml), und jeweils 30 Sekunden extrahiert; die Extraktion wird abgebrochen, wenn die Tetra-Phase schmutzig rot oder grün gefärbt ist. Nach jeweils weiteren 30 Sekunden zur vollständigen Phasentrennung, welche durch Umschwenken gefördert wird, läßt man die organische Schicht in ein 25-ml-Meßkölbchen ab. Dieses ist zwecks Abdunkelung mit Alufolie umgeben. Der gesamte Extraktionsprozeß findet in mäßig abgedunkeltem Raum statt. Mit Tetra wird bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt. Der Inhalt wird in einen zweiten Scheidetrichter gefüllt und einmal mit 6 ml Kaliumcyanid-Waschlösung 30 Sekunden geschüttelt, erneut in den Meß-

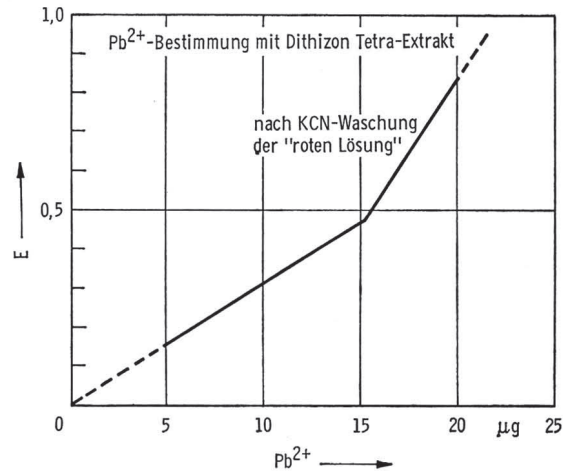


Abb. 5. Eichkurve zum beschriebenen Verfahren.

kolben abgelassen (ggf. Verdunstungsverluste ersetzen) und zur Abscheidung der restlichen Wassertröpfchen rd. 5 Minuten ruhig im Dunkeln stehen gelassen. Danach wird die oberste Schicht (enthält etwas Restwasser) vorsichtig abpipettiert, der Rest über Polyethylentrichter mit Schwarzbandfilter [19] in die Küvette zur Messung überführt!

3.4 Photometrie

Während des ganzen Verfahrens, beginnend mit der Veraschung, wird eine Blindprobe mitgeführt. Hier werden lediglich die entsprechenden Reagenzien zusammengegeben, ansonsten jedoch in gleicher Weise verfahren. Es wird mit der gleichen Menge Dithizonlösung extrahiert wie bei der Probe. Auch wird die Blindprobe gleichzeitig zur Messung überführt.

Das Photometer wird vor jeder Messung eingeeicht, die beiliegende, oft vernachlässigte Gebrauchsanweisung ist unbedingt zu konsultieren, um reproduzierbare Werte zu erhalten. Eine Küvette mit reinem Tetra (Leeransatz) wird in den Schacht eingeschoben, ihre Extinktion auf 0 eingeregelt. Danach erfolgt die Bestimmung der Extinktion der Probe (E_A) und dann der des Blindwertansatzes (E_B). Die relevante Extinktion ergibt sich zu $E = E_A - E_B$.

Abbildung 5 zeigt eine typische Eichkurve. Sie wurde durch Mittelung von je 3 Werten von Proben mit 5 µg, 10 µg, 15 µg, 20 µg aufgestellt, die von Anfang bis Ende das Verfahren durchlaufen hatten. Der Kurvenverlauf zeigt, daß Linearität nur im Bereich von 0 bis 15 µg gewährleistet ist.

Mit linearer Regression errechnet sich die Steigung der Ausgleichsgeraden zu

$$k = 0,0314 \frac{1}{\mu\text{g Pb}^{2+}} .$$

Die Bleimasse ergibt sich zu

$$m(\text{Pb}^{2+}) = \frac{E}{k}$$

Das vorgestellte einfache naßchemische Verfahren gestattet die Bleispurenbestimmung im Mikrogrammmaßstab je Probe innerhalb von 60 Minuten. Die Möglichkeit der Laserphotometrischen Auswertung wurde bereits in [21, S. 88] angedeutet.

Dank: Mein Dank gilt Prof. Dr. G. GOTTSCHALK, Osrarn München, Dr. P. SCHWEIGER, Institut für Pflanzenernährung, TU München-Weihenstephan, Prof. Dr. K. HARTL, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Stud. phil. SABINE SCHMIDT, München, sowie den Firmen E. Merck, Darmstadt, Seral dest., Ransbach, und Dr. B. Lange GmbH, Berlin, für die großzügige Unterstützung.

Literatur

- [1] G. HEVESY: The absorption and translocation of lead by plants. – *Biochem. Journ.* **17** (1923) 439.
- [2] K. FLETCHER: Direct determination of lead in plant materials by atomic absorption spectrophotometry. – *Journ. of the Science of Food and Agriculture* **22** (1971) 260.
- [3] K. RIEBARTSCH – G. GOTTSCHALK: Bleibestimmung in pflanzlichen Substanzen. – *Z. f. analyt. Chem.* **214** (1965) 179.
- [4] R. SCHWANKNER: Die Wurzelbleiaufnahme von Weizen, deren Herabsetzung durch besondere Düngungsmaßnahmen und Einfluß auf den Ertrag (im Hinblick auf den Umweltschutz). – *Praxis (Ch)* **25** (1976) 40.
- [5] B. RATHJEN – W. STELTE: Die Bleibelastung der täglichen Nahrung in der Umgebung einer norddeutschen Bleihütte. – *Ernährungs-Umschau* **21** (1974) 239.
- [6] A. SUCHODOLLER: Untersuchungen über den Bleigehalt von Pflanzen in der Nähe von Straßen und über die Aufnahme und Translokation von Blei durch Pflanzen. – *Ber. Schweizer. Bot. Ges.* (1967) 266.
- [7] O. HORAK: Bestimmung von Blei und Cadmium in Getreide- und Grasproben aus verschiedenen Entfernungen von Autostraßen mit Hilfe der flammenlosen Atomabsorptions-Spektroskopie. – *Landwirtschaftl. Forschung* **29** (1976) 289.
- [8] K. WAGNER – I. SIDDIQUI: Abhängigkeit des Bleigehaltes der Pflanzen von der Bleikonzentration im Boden. – *Die Naturwissenschaften* **60** (1973) 200.
- [9] K. ISERMANN: Blei ist abwaschbar – Gesunde Pflanzen am Straßenrand. – *Bild der Wissenschaft* **12** (1975) Nr. 4.
- [10] W. WEYL – H. RUDOW: Über eine neue analytische Bestimmung der Bleiabgabe von Steingut-Glasuren mittels Dithizon. – *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **16** (1935) 281.
- [11] BUNDESGESUNDHEITSAMT (Hrsg.): Blei und Umwelt. – Schrift der Kommission für Umweltgefahren des Bundesgesundheitsamtes, Arbeitsgruppe Blei (1972). Zu beziehen über: Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene e. V., Postfach, 1 Berlin 33.
- [12] UMWELTBUNDESAMT (Hrsg.): Luftqualitätskriterien für Blei. – *Ber. d. Umweltbundesamtes* 3/1976. (Anschrift: Bismarckplatz 1, 1 Berlin 33).
- [13] G. IWANTSCHIEFF: Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse. – Weinheim: Vlg. Chemie 1958.
- [14] G. GOTTSCHALK: Privatmitteilung.
- [15] S. TOMPSETT: The determination and distribution of lead in human tissues and excreta. – *Analyst* **81** (1956) 330.
- [16] D. ABSON – A. LIPSCOMB: The determination of lead and copper in organic materials (foodstuffs) by a dry-ashing procedure. – *Analyst* **82** (1957) 152.
- [17] K. RIEBARTSCH: Zur Bleibestimmung in pflanzlichen Substanzen mit Dithizon. – *Landwirtschaftl. Forschung* **16** (1963) 290.
- [18] F. REINHOLD – H. WALDMANN – R. BALKS: Verwertung der Abwässer und die Untersuchung von Rauchschäden. *Methodenbuch.* – Radebeul, Berlin: Neumann 1953.
- [19] G. BÖNIG – H. HEIGENER: – *Landwirtschaftl. Forschung* **19** (1966) 117.
- [20] Ž. KERIN: Bestimmung von Mikromengen Blei in pflanzlichem Material. – *Mikrochemica Acta* (1968) 927.
- [21] R. SCHWANKNER: Laseranwendungen in der Experimentalchemie – Ein Praktikum. – München, Wien: Hanser 1978.

Anschrift des Verfassers: cand. chem. R. Schwankner, Scheibenstr. 18, 8220 Traunstein