

J. BÄUMLER (Basel): Nachweis und Bestimmung kleinster Quecksilbermengen*.

Unter den Bestimmungsmethoden für kleinste Mengen von Quecksilber ist das Stocksche Verfahren umständlich und setzt große Übung und Erfahrung voraus, während die Verwendung des Dithizonreagens wegen dessen Unspezifität oft zu hohe Werte liefert.

Den Hauptnachteil der geringen Spezifität des Dithizonverfahrens versuchten wir auf folgende Weise zu beheben:

Das Quecksilberdithizonat wird mittels der Dünnschichtchromatographie gereinigt, wodurch eine Abtrennung der störenden Begleitstoffe (insbesondere des Kupfers und des oxydierten Dithizons) erreicht wird. Nach diesem zugleich qualitativen Nachweis des Quecksilbers wird der Fleck von der Chromatographieplatte abgelöst und im Spektrophotometer bei 483 m μ quantitativ ausgemessen.

Im Dünnschichtchromatogramm lassen sich noch 0,1 γ Quecksilber gut erkennen, während bei der anschließenden spektrophotometrischen Auswertung die Nachweisgrenze bei etwa 0,2 γ , entsprechend einer Extinktion von 0,04 liegt.

Die Kombination des Dithizonverfahrens mit der Dünnschichtchromatographie ist eine einfache, spezifische Methode zur Bestimmung von Quecksilber in kleinsten Mengen. Der Zeitbedarf ist gering; für eine Analyse werden ungefähr 3 Std Zeit benötigt. Die Arbeitstechnik ist einfach, so daß Analysen auch von Laborhilfspersonal ausgeführt werden können.

Dr. J. BÄUMLER, Basel, Pestalozzistr. 22,
Institut für gerichtliche Medizin der Universität

W. SPECHT (München): Beitrag zur chemisch-toxikologischen Analyse exotischer Gifte.

HIRTH (München): Fermentschädigung bei experimenteller Schwermetallvergiftung.

G. HAUCK (Freiburg): Blut-Bleibestimmung mittels Röntgenfluoreszenz. (Mit 2 Textabbildungen.)

Die Bleibestimmung im Blut hat in der forensischen Toxikologie nur geringe, in der Gewerbetoxikologie jedoch sehr große Bedeutung. Sie wurde als Beispiel für eine Spurenanalyse gewählt. Die Normalwerte für Blei liegen bei etwa 20 μg pro 100 g Blut oder $2/_{10\,000}\, \%_0$. Diese kleinen

* Ausführlich erschienen in: Mitt. Geb. Lebensmitt.unters. u. Hyg. Bd. 54, S. 472 (1963).

Konzentrationen können mit verschiedenen Methoden bestimmt werden. Als Möglichkeiten seien in der Reihenfolge des apparativen Aufwandes Dithizon-Methode, Polarographie, Spektrographie, Röntgenfluorescenz und als Methode der Zukunft Neutronenaktivierungsanalyse genannt. Die wenig aufwendigen Verfahren wie Dithizin-Methode nach FISCHER¹, Polarographie nach WEINIG² und Spektrographie z.B. nach PFEILSTICKER³ erfordern das Mineralisieren des Blutes und teilweise sogar eine Anreicherung des Bleis. Damit sind aber Chemikalien nötig, die nur in den seltensten Fällen absolut bleifrei sind und deshalb zu Fehlern bei der Bestimmung führen können.

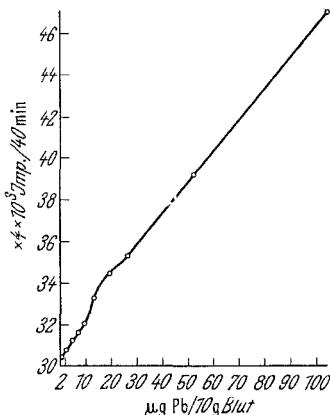


Abb. 1. Eichkurve zur Pb-Bestimmung in Blut

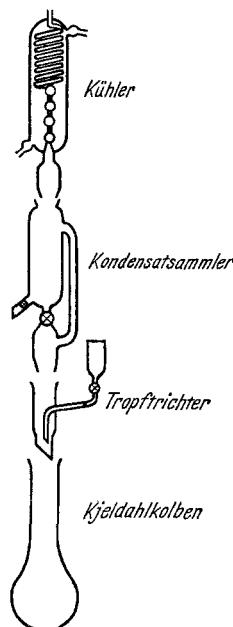


Abb. 2. Gerät zum Mineralisieren

Bei geeigneter Technik ist es möglich, ohne Verwendung von Chemikalien oder sonstigen Hilfsstoffen den interessierenden Bereich der Bleikonzentrationen mit der Röntgenfluorescenz zu erfassen. Abb. 1 zeigt eine Eichkurve. Sie wurde mit dem Kristalloflex IV in verstärkter Ausführung der Firma Siemens erhalten. Verwendet wurde die Wolframröhre bei 45 kV und 44 mA. Blutproben von jeweils 10 g wurden im Vakuumtrockenschrank getrocknet, pulvriert und zu Tabletten gepréßt. Die Röntgenfluorescenz der Tabletten wurde bei der $\text{Pb L}_{\beta\ 1,2}$ -Linie unter Verwendung eines LiF-Kristalles, der Blenden a, 2, 2 und des Sollerspaltes 0,15° mit dem GM-Zählrohr bei 28,56° gemessen, die Streustrahlung bei 29,56° in gleicher Weise ermittelt und für die Eichkurve die Differenz gegen die Konzentration aufgetragen. Es können noch 0,5 μg Pb pro 10 g Blut erfaßt werden.

An unserem Institut werden jährlich etwa 70 Bleibestimmungen in Bluten durchgeführt. Es erscheint deshalb nicht abwegig, den Zeitaufwand zu betrachten. Bisher haben wir die Dithizon-Methode⁴ angewandt. Zum Mineralisieren verwendeten wir eine kleine Apparatur, die in der Abb. 2 gezeigt ist. Mit diesem Gerät haben wir erreicht, daß zum Mineralisieren von 10 g Blut 10 ml Salpetersäure und 2 ml Schwefelsäure ausreichen und daß nicht zu befürchten ist, daß flüchtige Stoffe wie As oder Hg verlorengehen. Der Arbeits- und Zeitaufwand geht aus der Gegenüberstellung zwischen Dithizon-Methode und Röntgenfluorescenz in der Tabelle hervor. Bei der Röntgenfluorescenz ist sowohl der Zeitaufwand als auch der Arbeitsaufwand bedeutend geringer.

Tabelle. Zeitaufwand bei Dithizon-Methode und Röntgenfluorescenzanalyse

	Dithizonmethode		Röntgenfluorescenz	
	Arbeits- aufwand	Zeit- aufwand	Arbeits- aufwand	Zeit- aufwand
Mineralisieren	15 min	24 Std	—	—
Trocknen	—	—	5 min	2 Std
Pulvern und Pressen	—	—	20 min	20 min
Ausschütteln	100 min	100 min	—	—
Messen	5 min	5 min	10 min	100 min
Gesamt	120 min	> 1 Tag	35 min	4 Std

Ich glaube gezeigt zu haben, daß mit der Röntgenfluorescenzanalyse Spuren von Schwermetallen in biologischem Material bestimmt werden können und daß sowohl der Arbeitsaufwand als auch die gesamte Analysendauer geringer als bei einem naßchemischen Verfahren sind. Über die Genauigkeit der Röntgenfluorescenzanalyse bei Spurenuntersuchungen wird zu einem späteren Zeitpunkt berichtet.

Literatur

¹ FISCHER, HELLMUTH: Angew. Chem. **42**, 1025 (1929).

² WEINIG, E., G. NEUGEBAUER u. I. NEUGEBAUER: Arch. Hyg. (Berl.) **139**, 551 (1955).

³ PFEILSTICKER, K.: Mikrochim. Acta **319** (1956).

⁴ Gering variiert nach P. A. CLIFFORD and H. J. WICHMANN, J. Ass. Agricult. Chemists **19**, 130 (1936), jedoch mit nasser Veraschung; vgl. Gg. IWANTSCHOFF, Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse, Weinheim/Bergstr. 1958.

Dr. G. HAUCK, 78 Freiburg i. Br., Albertstr. 9,
Institut für gerichtliche Medizin der Universität

KOLL (München): Zur Spezifität von Blausäurebefunden im Mageninhalt.