

SUMMARY

Benzoylation and acetylation of 2-methyl-fluorene according to FRIEDEL-CRAFTS in carbon disulfide with aluminium chloride yielded the corresponding 7-acylderivatives. By oxydation the benzoyl derivative gave 7-benzoyl-9-oxo-fluorene-2-carboxylic acid, which was decarboxylated to the known 2-benzoyl-9-oxo-fluorene. By reduction according to CLEMMENSEN the acetyl derivative gave 2-methyl-7-ethyl-fluorene.

Institut de chimie inorganique et analytique
Université de Fribourg (Suisse)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] 1ère communication: L. CHARDONNENS & R. DOUSSE, *Helv.* 50, 321 (1967).
 [2] M. FORTNER, *Mh. Chem.* 23, 921, 926 (1902); 25, 443 (1904); A. DANSI & A. SEMPRONJ, *Gazz. chim. ital.* 64, 218 (1934).
 [3] E. D. BERGMANN, G. BERTHIER, Y. HIRSHBERG, E. LOEWENTHAL, B. PULLMAN & A. PULLMAN, *Bull. Soc. chim. France*, 1951, 679.
 [4] *Organic Syntheses*, Collective Volume III, 420 (1955).

142. Die Bestimmung von Nanogramm-Mengen Quecksilber aus Lösungen durch ein flammenloses atomares Absorptionsverfahren

von H. Brandenberger und H. Bader

(6. V. 67)

Trotzdem das Prinzip der atomaren Absorptionsanalyse schon seit KIRCHHOFF und BUNSEN bekannt ist [1], wurden seine Vorteile als Analysenverfahren für das chemische Laboratorium erst vor einem Jahrzehnt erkannt [2]. Seither aber hat sich die Methode zu einem der wichtigsten, selektivsten und empfindlichsten Verfahren in der anorganischen Analytik entwickelt, das heute bereits für die Bestimmung von über 60 Elementen angewandt werden kann (s. z. B. [3]).

In dieser Technik muss eine verdünnte atomare Population photometrisch so analysiert werden wie in der molekularen Absorptionsspektrophotometrie eine verdünnte Lösung von Molekeln. Um die gewünschte Atom-Population zu erzeugen, ist bisher in den meisten Anwendungsverfahren das Versprühen von Lösungen anorganischer oder organischer Verbindungen in eine Flamme verwendet worden. Letztere hat die Funktion, durch Verdampfung der Lösung und Dissoziation deren Inhaltstoffe das zu bestimmende Element in atomarer Form freizusetzen; ausserdem bildet sie den «Behälter» oder die «Absorptionszelle» für die atomare Population.

Schon immer ist erkannt worden, dass die Flamme keine ideale «Absorptionszelle» für die atomare Analyse darstellt, und andere Lösungen sind vorgeschlagen und teilweise auch – allerdings bisher noch nie kommerziell – realisiert worden. An dieser Stelle möchten wir lediglich die «sputtering chamber» von WALSH [4] sowie die Möglichkeit der Verdampfung des Analysengutes in einem Hochtemperaturofen (KING-Ofen oder entsprechende Modifikationen [5]) oder in einem elektrischen Funken [6] erwähnen. Auch das bekannte Quecksilberdampf-Messgerät nach KRÜGER [7] ist ein flammenloses atomares Absorptionsphotometer. Es benützt die Tatsache, dass Queck-

silber das einzige Element ist, welches sowohl beträchtlichen atomaren Dampfdruck schon bei Raumtemperatur als auch eine Absorptionslinie im leicht zugänglichen Quarz-UV. besitzt¹⁾. Mit Hilfe dieses Gerätes konnte LINDSTRÖM [9] Quecksilber aus Lösungen noch in Nanogramm-Mengen erfassen. Er zerstäubte die Lösungen in einem Direktzerstäuber und leitete die entstehenden Flammengase durch ein System von Kondensatoren und Filtern in ein KRÜGER-Quecksilberdampfmetrier. Dabei erreichte er die hohe Empfindlichkeit von 0,001 ppm, was über 1000mal besser ist als die mit gewöhnlicher atomarer Flammenabsorptionsanalyse für Quecksilber erhaltenen Werte. LINDSTRÖM hat sein Verfahren mit Erfolg auch für die Erfassung von Quecksilber-Spuren im Urin eingesetzt. Der Nachteil der Methode liegt darin, dass sie eine Apparatur benötigt, die ausschliesslich für die Quecksilber-Bestimmung verwendet werden kann.

Wir haben nun ein Verfahren ausgearbeitet, das gestattet, Quecksilber aus Lösungen so in einen kühlen atomaren Dampf zu verwandeln, dass dieser mit jedem kommerziellen Spektrophotometer für atomare Absorption ausgemessen werden kann. In diesem Verfahren wird das in Lösung befindliche Quecksilber auf einer Kupferspirale amalgamiert, diese Spirale am Eingang eines im Strahlengang eines atomaren Spektrophotometers befindlichen Absorptionsrohres durch Anlegen einer elektrischen Spannung zum Glühen gebracht, das dabei als Dampf freigesetzte Quecksilber mit Hilfe eines am andern Ende des Absorptionsrohres angelegten Vakuums durch das Rohr gesaugt und die während des Durchtrittes der Quecksilberdampf Wolke durch den Strahlengang einer Quecksilberdampf Lampe erfolgende Lichtschwächung als Funktion der Zeit spektrophotometrisch erfasst und graphisch registriert.

Die *Abscheidung von Metallen* wie Silber, Quecksilber, Arsen, Antimon und Wismut auf Kupfer wird auch heute noch in Form des REINSCH-Testes [10] für den qualitativen Nachweis dieser Elemente in biologischem Material empfohlen (s. z.B. [11]). Dabei erhitzt man das Analysengut in salzsaurer Lösung in Gegenwart eines Kupferbleches. Die ersterwähnten 2 Metalle liefern einen metallisch glänzenden, die andern einen schwarzen Belag auf dem Kupfer. Mit diesem einfachen Test sind noch wenige μg Quecksilber nachweisbar. DAL CORTIVO *et al.* [12] scheiden Quecksilber aus Lösungen auf Kupferstaub ab und analysieren diesen emissionspektrographisch. $0,5 \mu\text{g}$ Quecksilber lassen sich so noch erkennen. Wir haben uns für eine Amalgamierung auf einer Kupferdraht-Spirale von 0,1 mm Durchmesser entschlossen, um das Quecksilber anschliessend durch OHMsche Erwärmung leicht als Dampf freisetzen zu können. Diese Amalgamierung kann spontan erfolgen oder elektrolytisch gefördert werden. Liegt die Quecksilber-Konzentration der zu analysierenden Lösung über 10 ppm, so lässt sich die spontane Abscheidung von Auge erfolgen. Im uns interessierenden ppb-Bereich jedoch verläuft sie zu langsam. Um 100 ng Quecksilber quantitativ abzuscheiden, würden 150 bis 200 min benötigt (Fig. 1). Durch Anlegen einer Gleichspannung von 3 V lässt sich die zur Amalgamierung notwendige Zeit auf einen Zehntel reduzieren.

Die *Verdampfung des abgeschiedenen Quecksilbers* erfolgt am besten, indem man die Kupferspirale in einem Seitenarm eines Absorptionsrohres durch Anlegung einer

¹⁾ Die 1849-A-Linie im kurzwelligen UV. ist allerdings bedeutend intensiver als die analytisch meist verwendete 2537-A-Linie im Quarz-UV. [8].

Spannung von 5 V zum Glühen bringt. Die Dimensionen des Absorptionsrohres richten sich selbstverständlich nach dem Spektrophotometer, in dessen Strahlengang es eingliedert werden soll. Für das von uns verwendete atomare Absorptionsspektrophotometer 303 der Firma PERKIN ELMER eignet sich das in Fig. 2 skizzierte Absorptionsgefäß²⁾. Rohr und Seitenansätze sind aus Glas, die beiden Rohrenden durch aufge kittete Scheiben aus synthetischem Quarz (Synthoquarz) verschlossen. Fig. 3 zeigt die Halterung der Kupferspirale A im Stopfen C, welcher zugleich der Einführung in den Trichter T des Absorptionsrohres dient.

Zur Bestimmung des freigesetzten Quecksilberdampfes eignen sich zwei Methoden, eine statische und eine dynamische. Bei der ersteren wird das Absorptionsrohr evakuiert, das Quecksilber freigesetzt und als Mass der Dampfkonzentration im Rohr die

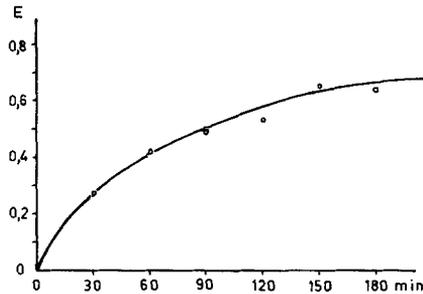


Fig. 1. Spontane Amalgamierung von 135 ng Hg aus 0,1 N HNO_3 auf einer Kupferdrahtspirale

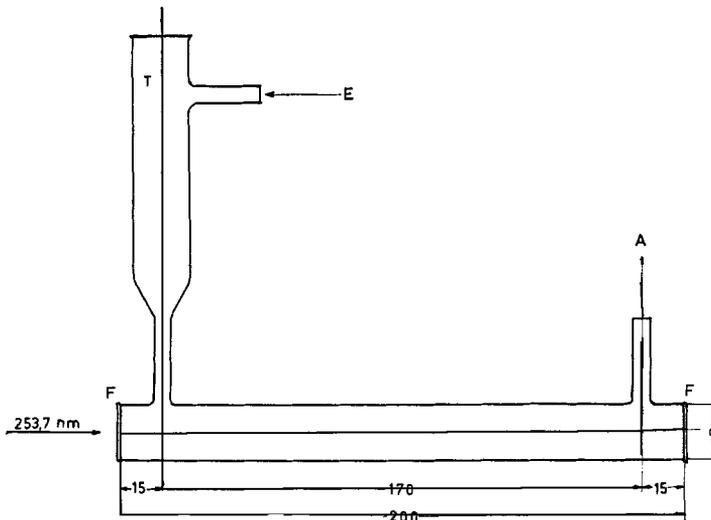


Fig. 2. Absorptionsgefäß zur Aufnahme der Hg-Dampfvolke

- T = Trichter zur Einführung der Kupferdrahtspirale
 - E = Einlass-Stutzen für Luft
 - A = Absaug-Stutzen für Luft
 - F = Quartz-Fenster mit Durchmesser D
- Masse in mm

²⁾ Hersteller: Gebr. MÖLLER, Glasbläserei, Gubelstrasse 37, 8050 Zürich.

Schwächung des durchtretenden Quecksilberlichtes bestimmt. Bei der zweiten Methode lässt man einen konstanten Gasfluss durch das Absorptionsrohr streichen, welcher die im Zufuhrstutzen freigesetzte Quecksilberdampf Wolke durch das Absorptionsrohr zieht. Dabei wird die Lichtabsorption als Funktion der Zeit graphisch festgehalten. Bisher haben wir uns erst mit der dynamischen Messtechnik näher befasst, über die statische soll später berichtet werden.

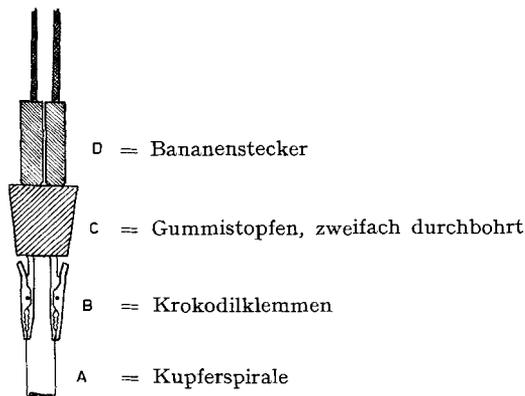


Fig. 3. Halterung der Kupferdrahtspirale

Der Durchmesser des Absorptionsrohres sowie die Geschwindigkeit des Gasstromes im Rohr sind für die Höhe der Absorptionswerte von entscheidender Bedeutung. Fig. 4 zeigt, dass wir mit einer mittleren Verweilzeit von 4,6 s die besten Resultate erreichten. Der Einfluss des Rohrdurchmessers ist in Tabelle I festgehalten. Eine untere Begrenzung des Durchmessers ist durch den ca. 16 mm breiten Lichtstrahl in der Meßstrecke gegeben. Zwei vergleichende Messungen mit 18 und 20 mm breiten Absorptionsrohren sind in Fig. 5 festgehalten.

Tabelle I. Einfluss des Durchmessers D des Absorptionsrohres auf die spezifische Empfindlichkeit

D , mm	56	28	20	18
$\pi(D/2)^2$, mm ²	2460	615	314	254
ng Hg/0,1 E	200	54	20	18

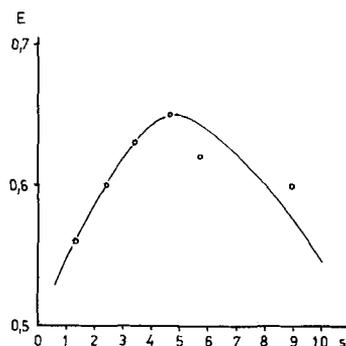


Fig. 4. Einfluss der Verweilzeit auf die Extinktionshöhe bei der Bestimmung von 135 ng Hg

Die bisherigen optischen Messungen wurden bei 253,7 nm durchgeführt, bei den Bedingungen, die auch bei der atomaren Flammen-Absorptionsanalyse von Quecksilber in Anwendung kommen (s. exp. Teil). Die Messwerte in Fig. 4 und 5 sowie in Tabelle I wurden ohne das in der atomaren Absorptionsanalyse übliche Verfahren der Skalendehnung ermittelt. Eine Ordinatendehnung ist jedoch möglich und führt zu einer *Nachweisempfindlichkeit* von 0,2 ng Quecksilber. Einen Überblick über die quantitativen Möglichkeiten mit und ohne Skalendehnung gibt Tabelle II. Gegen-

Tabelle II. *Messbereiche und Nachweisgrenzen ohne und mit Dehnung der Absorptionsskala*

Skalendehnung	ng Hg für 1% des Vollausschlages	Messbereich in ng Hg	Nachweisgrenze ng Hg	Reproduzierbarkeit %
ohne	2	2–200	2	± 3
10-fach	0,1	0,2–10	0,2	± 10

über dem atomaren Flammen-Absorptionsverfahren ist die Nachweisempfindlichkeit unserer Methode ca. 10000mal verbessert. Ihr linearer Bereich erstreckt sich über rund drei Zehnerpotenzen (0,2 bis 200 ng). Fig. 6 zeigt eine Eichkurve für die Erfassung von Quecksilbermengen zwischen 10 und 200 ng, mit logarithmisch registrierendem Schreiber ohne Ordinatendehnung aufgenommen (Extinktionswerte). Fig. 7 zeigt eine Eichkurve für Quecksilbermengen unter 10 ng, mit zehnfacher Dehnung der Absorptionsskala linear registriert. Bei den mit unserem Messvorgehen erhaltenen scharfen Spitzen können deren Höhen für die quantitative Auswertung herangezogen werden; eine Bildung der Flächenintegrale, die ja streng genommen als Masse für die Quecksilbermengen verwendet werden sollten, erübrigt sich.

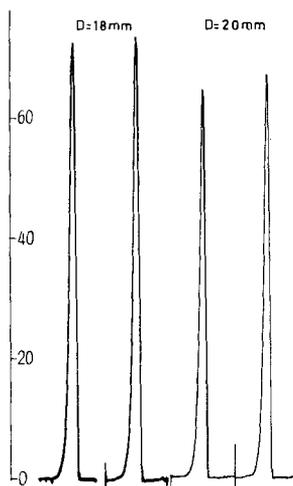


Fig. 5. *Doppelbestimmungen von 132 ng Hg mit Absorptionsrohren von 18 mm (links) und 20 mm Durchmesser (rechts), logarithmisch aufgenommen ohne Ordinatendehnung*

Abzisse = Zeitachse; Ordinate = Extinktionsskala zwischen Grenzwerten $E = 0,000$ und $E = 1,000$, entsprechend Skalenteilung 0 und 100. Mittelwerte der beiden Doppelbestimmungen sind demnach für 18 mm Rohr $E = 0,730$ und für 20 mm Rohr $E = 0,660$.

Orientierende Versuche zur Verwendung des beschriebenen Verfahrens für die Erfassung von Urin-Quecksilberwerten haben erfreuliche Resultate gezeigt. Anorganisch vorliegendes Material kann direkt aus dem Urin auf dem Kupfer abgeschieden werden, wobei sich der unbequeme und leicht zu Quecksilberverlusten führende Aufschluss umgehen lässt. Inwieweit das für organische Quecksilberverbindungen ebenfalls möglich ist, haben wir allerdings noch nicht kontrolliert. Aber auch in den Fällen, in denen sich ein Aufschluss des biologischen Materials nicht umgehen lassen wird, kann dieser dank der durch die hohe Nachweisempfindlichkeit der Methode bedingten kleinen Einwaage einfacher und schneller durchgeführt werden. Wir hoffen, mit Hilfe unseres neuen Nachweisverfahrens einen besseren Einblick in das Verhalten des Quecksilbers im Organismus zu erhalten als es mit den bisherigen analytischen Möglichkeiten der Fall war.

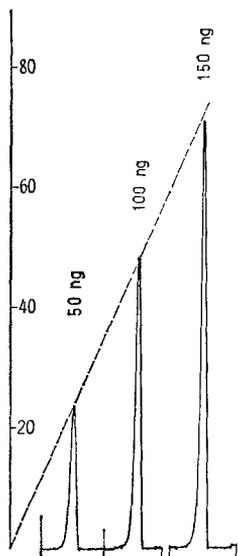


Fig. 6. Kalibrationskurve für Hg-Mengen von 10 bis 200 ng, logarithmisch aufgenommen ohne Dehnung der Absorptionsskala

Abszisse = Zeitachse; Ordinate = Extinktionsskala zwischen Grenzwerten $E = 0,000$ und $E = 1,000$, entsprechend Skalenteilung 0 und 100,

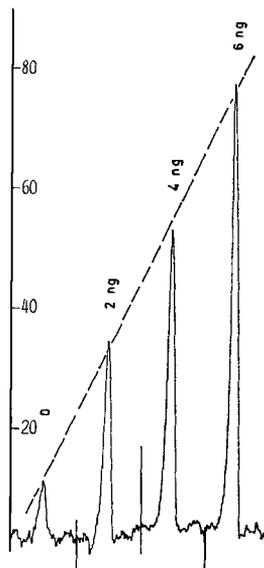


Fig. 7. Kalibrationskurve von Hg-Mengen bis 10 ng, aufgenommen mit 10facher Dehnung der Absorptionsskala

Abszisse = Zeitachse; Ordinate = lineare Absorptionsskala zwischen Grenzwerten von 0% und 10% Absorption (entsprechend Skaleneinteilung 0 und 100). Der erhöhte Nullwert ist durch den Quecksilbergehalt der Salpetersäure bedingt.

Experimentelles: - Ein Cu-Draht von 0,1 mm Durchmesser und 400 mm Länge (aus einer Kabellitze) wird auf einem 4 mm dicken Glasstab zu einer 10–15 mm langen Spirale mit 2 in gleicher Richtung abstehenden, ca. 20 mm langen Enden gewickelt. Als Halter dient ein zweifach durchbohrter Gummistopfen, in dessen Bohrungen je eine Krokodilklemme und ein Bananenstecker mit angeschlossenem Kabel zusammengesteckt werden (Fig. 3). Unmittelbar vor der Verwendung wird die Kupferspirale durch kurzes Eintauchen in 30-proz. Salpetersäure und Abspülen mit destilliertem Wasser gereinigt. Zur elektrolytischen Abscheidung werden die Kupferspirale als Kathode und eine Spirale aus Platindraht von 1,0 mm Durchmesser und 70 mm Länge als Anode verwendet. Als Elektrolysiergefäße benutzen wir 5-ml-PVC-Becher von 20 mm Durch-

messer und 16 mm Höhe. Ein Magnetrührer sorgt für gute Durchmischung. Bei 3 V Elektroden-Spannung (Stromfluss zwischen 10 und 15 mA) genügen 20 Min. zur Abscheidung von Hg-Mengen bis 150 ng aus Lösungen mit 1–20 ppb salzförmigem Hg in 0,1 N HNO₃. Nach beendeter Elektrolyse wird die Kupfer-Spirale mit destilliertem Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aceton gewaschen.

Zur Freisetzung des Hg wird die Cu-Spirale in den Trichter T des Absorptionsrohres (Fig. 2) eingesetzt und, nachdem dieses in den Strahlengang des atomaren Absorptionsspektrophotometers Modell 303 der Firma PERKIN ELMER eingefügt worden ist, durch Anlegen einer Spannung von 5 V Gleich- oder Wechselstrom zum Glühen gebracht. Das abgeschiedene Hg setzt sich dabei fast momentan als atomarer Dampf frei. Ein durch eine Wasserstrahlpumpe mit Drosselkapillare erzeugter Luftstrom zieht die Hg-Dampf Wolke durch das Absorptionsrohr. Die Geschwindigkeit des Luftstromes ist so geregelt, dass die mittlere Verweilzeit im Absorptionsrohr 4,6 s beträgt. Dabei wird der von einer WESTINGHOUSE-Hg-Dampflampe gelieferte und das Absorptionsrohr in der Längsachse durchtretende Lichtstrahl geschwächt. Diese Schwächung wird in Funktion der Zeit graphisch festgehalten, wozu wir einen 10-mV-SARGENT-Potentiometer-Schreiber SRL benutzen, mit dem man das Signal logarithmisch oder linear registrieren kann, je nachdem man ohne oder mit Dehnung der Absorptionsskala arbeitet. In beiden Fällen ergibt sich somit eine lineare Abhängigkeit der Ausschläge von der Hg-Menge. Die optische Messung erfolgt bei 253,7 nm mit einer optischen Spaltreihe von 2 Å (Position 3). Die Heizung der Hg-Dampflampe wird auf 300 mA eingestellt.

SUMMARY

A flameless atomic absorption method for the determination of small amounts of mercury in solutions is described. The mercury is amalgamated quantitatively on a copper wire and subsequently vaporized in an absorption cell which is placed in the light path of a commercial atomic absorption instrument. The mercury vapor can be quantitatively determined by its absorption of the 253.7 nm mercury line. The method has a detection limit of 0.2 ng and is therefore about 10 000 times more sensitive than atomic absorption analysis using flame atomization.

Chemische Abteilung am
Gerichtlich-medizinischen Institut
der Universität Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. KIRCHHOFF, Pogg. Ann. 109, 275 (1860); s. z. B. auch F. TWYMAN in «Metal Spectroscopy», Charles Griffen, London 1951; O. O. ROSSELAND in «Theoretical Astrophysics», Clarendon Press, Oxford 1936.
- [2] A. WALSH, Spectrochimica Acta 7, 108 (1955); C. T. J. ALKEMADE & J. M. W. MILATZ, J. opt. Soc. Amer. 45, 583 (1955).
- [3] «Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry», Sammlung von Analysenvorschriften der Firma PERKIN-ELMER, Norwalk Conn. 1964, ergänzt 1966; W. T. ELWELL & J. A. F. GIDLEY in «Atomic-Absorption Spectrophotometry», Second Edition, Pergamon Press, Oxford 1966; J. W. ROBINSON in «Atomic Absorption Spectroscopy», Marcel Dekker, Inc., New York 1966; T. S. WEST, Endeavour 26, No. 97, 44 (1967).
- [4] B. J. RUSSEL & A. WALSH, Spectrochim. Acta 10, 883 (1959); B. M. GATEHOUSE & A. WALSH, *ibid.* 16, 602 (1960).
- [5] B. V. L'vov, Spectrochim. Acta 17, 761 (1961).
- [6] J. W. ROBINSON, Analyt. chim. Acta 27, 465 (1962).
- [7] T. T. WOODSON, Rev. sci. Inst. 10, 308 (1939).
- [8] W. I. KAYE, Appl. Spectroscopy 15, 130 (1961).
- [9] O. LINDSTRÖM, Analyt. Chemistry 31, 461 (1959).
- [10] H. REINSCH, J. prakt. Chem. 24, 244 (1841).
- [11] A. S. CURRY in «Poison Detection in Human Organs», C. C. Thomas, Springfield Ill. 1963.
- [12] L. A. DAL CORTIVO *et al.*, J. forens. Sci. 9, 501 (1964).