

G. HAUCK (Freiburg): Der gaschromatographische Nachweis von Lösungsmitteln.

Vergiftungen mit Lösungsmitteln sind keineswegs selten, wenn auch erfreulicherweise wenige Fälle tödlich enden. In der letzten Zeit mußten wir häufiger derartige Vergiftungen untersuchen, die meist durch unbeabsichtigtes Trinken von Lösungsmitteln, Farben, Lacken, Verdünnungsmitteln und Fleckenentfernern zustande gekommen waren. Es ist zu erwarten, daß mit der weiteren Verbreitung der „do it yourself“-Bewegung noch mehr Lösungsmittel in die Haushalte gelangen und damit die Zahl der unbeabsichtigten Vergiftungen mit diesen Industrieprodukten, besonders durch Kinder, noch weiter ansteigt. Wir haben uns deshalb mit dem schnellen Nachweis von Vergiftungen durch Lösungsmittel beschäftigt. Das Mittel der Wahl zur Untersuchung derartiger Stoffe ist die Gaschromatographie. Sie gestattet im allgemeinen eine schnelle und sichere Identifizierung und quantitative Bestimmung auch kleinster Mengen leicht flüchtiger Substanzen. Gerade diese sind die toxikologisch wichtigen Bestandteile der gebräuchlichen Lösungsmittel.

In den Arbeiten von WEINIG u. Mitarb. [1] und von MACHATA [2] wurden die Grundlagen und die Anwendungen der Gaschromatographie für die forensische Toxikologie dargelegt, so daß hier darauf verzichtet werden kann, das Prinzip dieser Untersuchungsmethode zu erläutern. Es sei lediglich darauf hingewiesen, daß die Gaschromatographie wie alle chromatographischen Verfahren eine vergleichende Untersuchung ist. Im Prinzip wird dabei festgestellt, nach welcher Zeit die Substanz die Säule verläßt und diese Retentionszeit wird mit empirisch ermittelten Werten verglichen. Dieser Vergleich ist aber nur dann möglich, wenn die Untersuchungsbedingungen bei der fraglichen Probe und den Vergleichswerten genau gleich sind. Diese Voraussetzung ist nur in seltenen Fällen erfüllt. Kleine Abweichungen in den Gerätekonzstanten, besonders der Trägergasgeschwindigkeit und der Temperatur, können dadurch eliminiert werden, daß man nicht die absoluten Retentionszeiten vergleicht. Vielmehr bezieht man sich auf eine bei allen Untersuchungen mitlaufende Vergleichssubstanz und gelangt damit zu einer relativen Retentionszeit. Diese ist, wie gesagt, von kleinen Schwankungen in den Untersuchungsbedingungen unabhängig. Nach unseren Erfahrungen spielt auch die Füllung der Vorsäule, die von MACHATA [3] in die forensische Toxikologie eingeführt wurde und die wir mit gutem Erfolg angewandt haben, eine gewisse Rolle. Die darin zurückgehaltenen festen Stoffe können nämlich eingespritzte und verdampfte Lösungsmittel absorbieren und so zu einer Verschiebung der absoluten Retentionszeit führen. Diese ist abhängig von der Menge und der Art der in der Vorsäule zurückgehaltenen Feststoffe, also der Vorgeschichte der Füllung. Als Gerät stand uns ein Fraktometer 116 E

von Perkin-Elmer zur Verfügung. Die Vorsäule wurde bei 95°C betrieben. Als Trägergas verwendeten wir Stickstoff mit einer Trägergasgeschwindigkeit von 18 ml/min. Wegen der hohen Empfindlichkeit benutzten wir als Detektor einen Flammenionisationsdetektor, der mit einem Strömungsteiler 1:6,5 an den Ausgang der Säule angeschlossen war. Bei den Untersuchungen, über die hier berichtet wird, registrierten wir die Chromatogramme bei der K-Säule mit 0,5 cm/min, bei der A-Säule mit 1 cm/min. Die eingespritzte Menge betrug in jedem Falle 0,2 µl. Die verwendeten Substanzen sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Zahlen geben jeweils die Nummer des Peaks an.

Die universell verwendbare K-Säule zeigte (Abb. 1) bei 60°C eine gute Trennung von Äther (Peak 1), Isopropylchlorid (Peak 2) und Cyclohexan (Peak 3). So sind insbesondere Methylformiat und Cyclohexan (Peak 4 und 5), Aceton, Äthylformiat und Methylacetat (Peak 7, 8 und 9) und eigentlich alle weiteren Substanzen bis auf Isobutylformiat (Peak 22) und Trichloräthylen (Peak 23) nur mangelhaft oder gar nicht getrennt. Wie aus der Untersuchung von Mischungen hervorgeht, die nicht alle diese Substanzen enthalten, ist dies nicht auf die schlechte Trennwirkung der Säule zurückzuführen (Abb. 1 unten). Die Sphärogramme von

Mischungen, die ausreichend getrennt wurden, zeigen nämlich im wesentlichen symmetrische Peaks, was ein Zeichen für richtig gewählte Gerätebedingungen und gute Trennwirkung der Säule ist.

Aus theoretischen Überlegungen [4, 5] ist zu erwarten, daß bei tieferer Temperatur die Trennleistung der Säule verbessert wird und daß damit nahe beieinanderliegende Peaks aufgelöst werden. Die Abb. 2 zeigt Sphärogramme, die mit der K-Säule bei 48°C erhalten wurden. Für eine Reihe von Substanzen hat sich diese theoretische Voraussage bestätigt. So sind hier z. B. Tetrahydrofuran (Peak 10) und Tetrachlorkohlenstoff (Peak 11) getrennt. Auch Methyläthylketon (Peak 15) ist nun von dem Peak 16, Methanol, abgesetzt. Es zeigt sich jedoch, daß auch mit der K-Säule bei 48°C nicht alle untersuchten Substanzen mit der für forensische Untersuchungen notwendigen Sicherheit voneinander unterschieden

Tabelle. *Untersuchte Substanzen*

Nr. des Peaks	Substanz
1	Äther
2	Isopropylchlorid
3	Cyclohexan
4	Methylformiat
5	Methylcyclohexan
6	Dimethylacetal
7	Aceton
8	Äthylformiat
9	Methylacetat
10	Tetrahydrofuran
11	Tetrachlorkohlenstoff
12	1,1,1,-Trichloräthan
13	Äthylacetat
14	Acetat
15	Methyläthylketon
16	Methanol
17	tert. Butanol
18	Methylchlorid
19	Isopropanol
20	Benzol
21	Äthanol
22	Isobutylformiat
23	Trichloräthylen

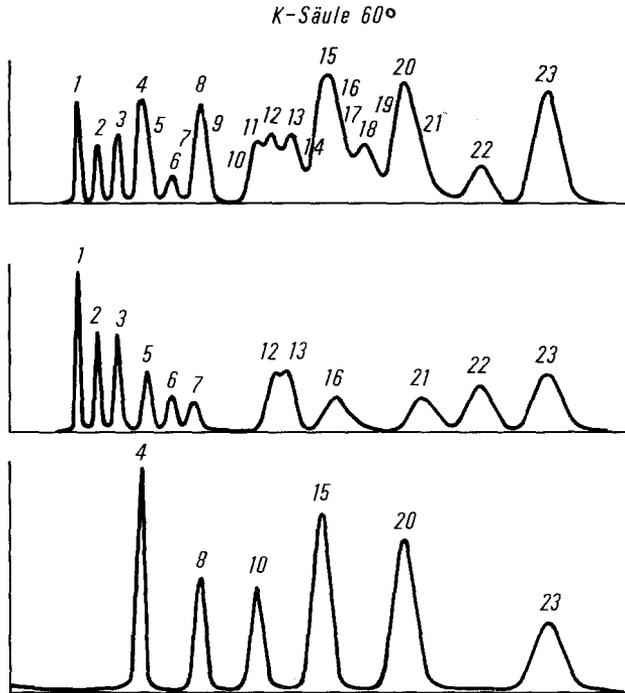


Abb. 1. K-Säule: 60° C. Untersuchungsbedingungen: s. Text. Nummern der Peaks: s. Tabelle

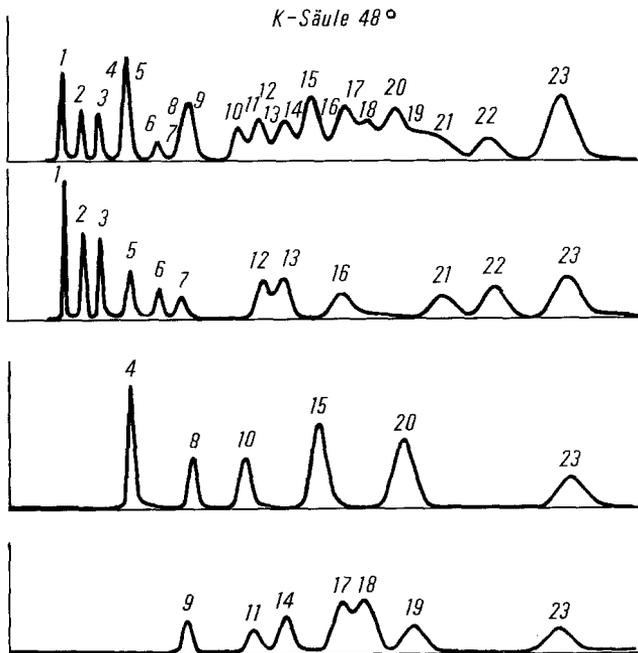


Abb. 2. K-Säule: 48° C. Untersuchungsbedingungen: s. Text. Nummern der Peaks: s. Tabelle

A-Säule 100°

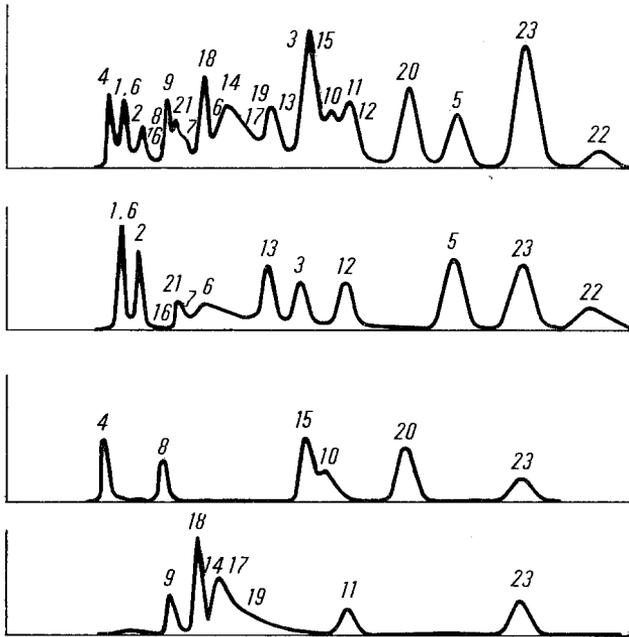


Abb. 3. A-Säule: 100° C. Untersuchungsbedingungen: s. Text. Nummern der Peaks: s. Tabelle

K 60°

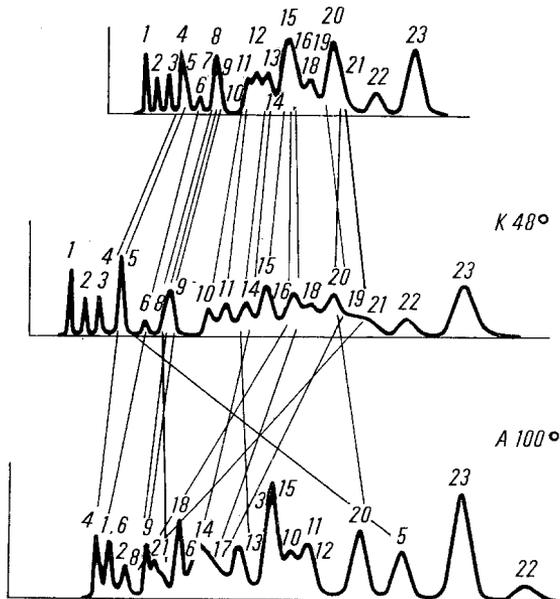


Abb. 4. Vergleich von K-Säule bei 60 und 48° C und A-Säule bei 100° C. Untersuchungsbedingungen: s. Text. Nummern der Peaks: s. Tabelle

werden können, insbesondere wenn sie in Mischungen vorliegen. Mit derartigen Mischungen muß man bei Lösungsmitteln, die in der Farben- und Lackindustrie verwendet werden, immer rechnen. Wir haben deshalb bei unseren Untersuchungen auch die A-Säule bei 100°C benutzt. Wie aus der Abb. 3 hervorgeht, sind die Substanzen nicht besser getrennt als bei der K-Säule. Man sieht jedoch, daß die Reihenfolge der Peaks wesentlich anders ist. Dadurch wird die Aussagekraft der Untersuchung erheblich verbessert. In der Abb. 4 sind die Sphärogramme, die mit einer Mischung aller Substanzen erhalten wurden, für die K-Säule bei 60°C und bei 48°C und für die A-Säule bei 100°C zusammengestellt.

Es zeigt sich nun sehr deutlich, daß die Verwendung einer anderen Säulenfüllung zu einer Änderung der Reihenfolge der Substanzen führt und daß es damit im allgemeinen möglich ist, eine Substanz einwandfrei zu identifizieren. Damit wird es also möglich, unter Verwendung verschiedener Säulen bei verschiedenen Temperaturen selbst komplizierte Mischungen zu trennen und die einzelnen Substanzen mit der für forensische und klinische Fragestellungen genügenden Sicherheit zu bestimmen. Dies bedeutet zwar, daß der Zeitaufwand für solche Untersuchungen länger ist als ursprünglich zu erwarten war. Andererseits gilt die Regel in der Lackchemie aber auch für forensisch-toxikologische Untersuchungen, die besagt:

Wenn ein Chemiker vor wenigen Jahren nach mehreren Tagen erste Ergebnisse bei der Lackuntersuchung hatte, war dies ein Zeichen für seine Tüchtigkeit. Heute muß er bei entsprechender apparativer Ausstattung in wenigen Stunden bereits sichere Ergebnisse haben.

Zusammenfassung

Es wird über die gaschromatographische Identifizierung von 23 in Lösungsmitteln vorkommenden Substanzen berichtet. Bei Benutzung einer Vorsäule zur Abtrennung organischer Feststoffe wird empfohlen, nicht die absolute, sondern die auf eine Standardsubstanz bezogene relative Retentionszeit zu bestimmen. Unter Verwendung mehrerer Säulen und verschiedener Temperaturen können die einzelnen Bestandteile auch komplizierter Gemische getrennt und sicher identifiziert werden.

Summary

Gaschromatographic investigations for identification of 23 solvents are reported. Using a precolumn to delay solid matter it is proposed, to relate the retention time as relative retention time to a standard. The sure identification of the single members of difficult mixtures is demonstrated using several columns at different temperatures.

Literatur

- [1] WEINIG, E., u. L. LAUTENBACH: Arch. Kriminol. **122**, 11 (1958).
- [2] MACHATA, G.: Mikrochim. Acta **1962**, 691.
- [3] MACHATA, G.: Mikrochim. Acta **1964**, 262.
- [4] KAISER, R.: Chromatographie in der Gasphase, Bd. I. Mannheim 1960.
- [5] BAYER, E.: Gaschromatographie. Berlin-Göttingen-Heidelberg 1962.

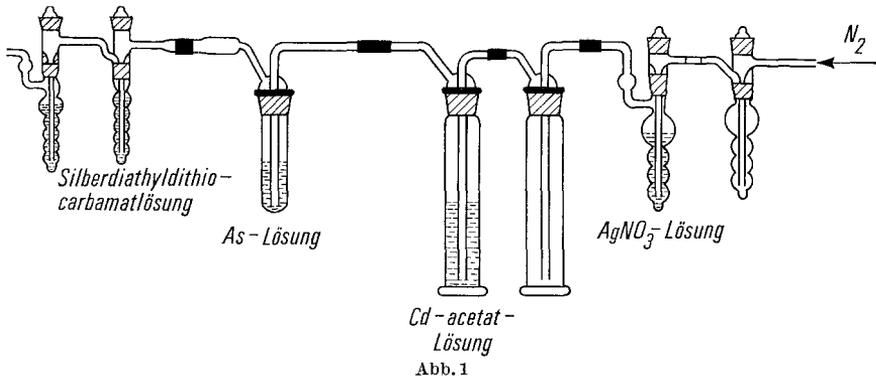
Dr. phil. nat. G. HAUCK
 Institut für gerichtliche Medizin der Universität
 78 Freiburg i. Br., Albertstraße 9

F. BALZEREIT und W. ARNOLD (Hamburg): Magenspülung bei oraler Vergiftung — eine therapeutische Notwendigkeit?

W. ARNOLD und P. SCHRÖDER (Hamburg): Verluste bei der Bestimmung kleinster Arsenmengen und ihre radiochemische Überprüfung.

Eine der empfindlichsten chemischen Methoden der quantitativen Arsenbestimmung in biologischem Material ist die Methode von VAŠÁK

Apparatur zur Arsenbestimmung



und ŠEDIVEC [4]. Sie beruht auf der Bildung eines roten Arsen-Silberdiäthylthiocarbamatkomplexsalzes beim Einleiten von AsH_3 in eine Lösung des Silbersalzes in Pyridin.

Bei der Überprüfung des Analysenverfahrens fanden sich häufig voneinander abweichende Werte, vor allem im Bereich zwischen 0,1 und 1,0 Mikrogramm.

Durch Zusatz des Arsenisotops As^{74} wurde versucht, mögliche Fehlerquellen und damit die günstigsten Analysenbedingungen zu ermitteln.