

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.

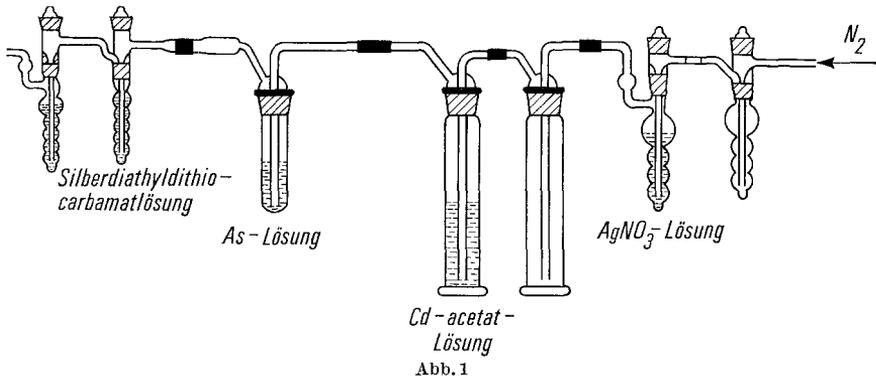
Dr. phil. nat. G. HAUCK
 Institut für gerichtliche Medizin der Universität
 78 Freiburg i. Br., Albertstraße 9

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.

Zu diesem Zweck wurden nach jeder Analyse die Impulszahlen in den einzelnen Teilen der verwendeten Glasgeräte geprüft¹.

Die bei der Untersuchung benutzte Bestimmungsapparatur besteht aus drei hintereinander geschalteten Einheiten:

1. zwei Absorptionsgefäßen, in denen sich die Silberdiäthylthiocarbamat-Lsg. in Pyridin befindetet,

Veraschungsapparatur mit Rückflusskühler

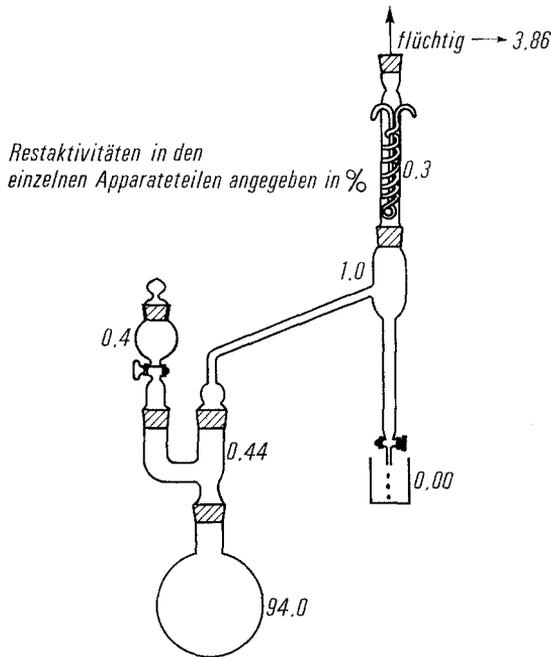


Abb. 2

2. einem Gefäß, das zur Arsenwasserstoff-Entwicklung dient,
3. einer Reihe von Gaswaschflaschen.

Um den gebildeten Arsenwasserstoff möglichst vollständig in die Absorptionsgefäße zu überführen, wird die gesamte Apparatur mit Stickstoffgas durchspült.

Ein kleiner Bausch Bleiacetatwatte im Überleitungsrohr verhindert den Übertritt von Schwefelwasserstoffspuren, die unter Umständen bei

¹ Wir danken Herrn Dozent Dr. HEINRICH, Physiologisch-chemisches Institut der Universität Hamburg, für seine Hilfe und Beratung bei der Durchführung der Aktivitätsmessungen. Ebenso sind wir den Herren BAHDE und HESSE des Isotopenlaboratoriums der Langnese Werke zu Dank verpflichtet, bei denen wir zusätzliche Kontrollmessungen durchführten.

Anwesenheit von reduzierbaren Schwefelverbindungen in der Analysenlösung entstehen können.

Das biologische Probenmaterial wurde mit Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure und Perhydrol in einem einfachen Kjehldalkolben in der üblichen Art und Weise naß verascht. Dabei traten Arsenverluste (Aktivitätsverluste) von durchschnittlich 6,0% auf. Eine Abhängigkeit von der zugesetzten Arsenmenge wurde nicht beobachtet.

Diese Verluste beruhen wahrscheinlich auf der leichten Flüchtigkeit einiger Arsenverbindungen. Es wurde daher versucht, durch Veraschung am Rückflußkühler die Ergebnisse zu verbessern [1]. Die Abb. 2 zeigt, wie sich die Aktivität in den einzelnen Teilen des Apparates nach durchgeführter Veraschung verteilt (Zahlen in Prozenten). Im Destillat selbst läßt sich As^{74} nicht nachweisen, in der übrigen Apparatur finden sich 2,1%.

Dies bedeutet, daß ca. $\frac{1}{3}$ des flüchtigen Arsens sich an den kälteren Teilen der Apparatur niedergeschlagen hat, während $\frac{2}{3}$ aus der Apparatur entwichen sind.

Durch sorgfältige Einhaltung folgender Bedingungen kann der As-Verlust auf 4—5% reduziert werden:

1. Es muß dauernd ein Überschuß an Oxydationsmitteln während der Veraschung durch fortlaufendes Zutropfen von HNO_3 bzw. Perhydrol vorhanden sein.

2. Eine Verkohlung im Veraschungsgefäß ist unbedingt zu vermeiden.

Diese Ergebnisse stehen in einem gewissen Gegensatz zu den Arbeiten von DUBOIS/MONKMAN [3] und anderen, die bei ihren Untersuchungen während der Naßveraschung keine wesentlichen Verluste beobachteten.

Zur Wasserstoffentwicklung wurden anfangs drei verkupferte Zinkgranalien benutzt. Ein direkter Zusatz von Kupfer(II)-sulfat-Lsg., wie er z. T. in älteren Arbeiten vorgeschlagen wird, zieht erhebliche As-Verluste nach sich, da bereits geringe Mengen von Kupfer-II-ionen die Arsenwasserstoffentwicklung beträchtlich stören [2].

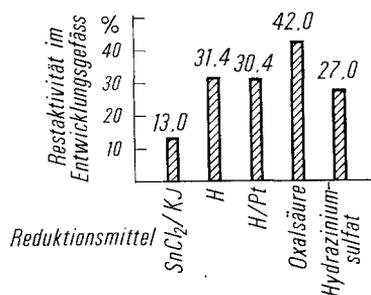


Abb. 3

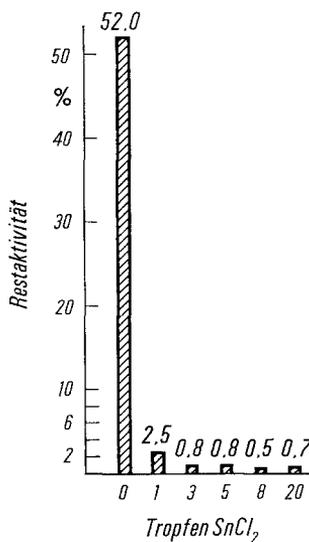


Abb. 4

Als Reduktionsmittel wurden der Aschelösung (mit Aqua bidest. auf 25 ml aufgefüllt) 8 Tropfen salzsaure Zinn-II-chlorid-Lsg. (10 g SnCl_2 in 25 ml konz. HCl gelöst) und 2 ml Kaliumjodid-Lsg. (7,5 KJ in 50 ml Aqua bidest. gelöst) zugesetzt.

Unter diesen Bedingungen zeigte sich, daß nach Ablauf der Reaktion im Entwicklungsgefäß Aktivitäten von 2,8—14,8% zurückblieben, ohne daß die Ursache dieser differierenden Ergebnisse erkennbar war. Eine erwartete Abhängigkeit der Restaktivität von der jeweils vorliegenden Arsenmenge war nicht festzustellen.

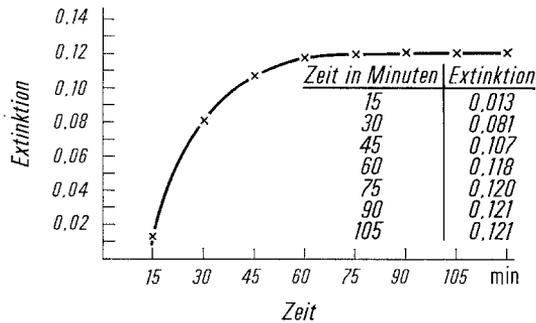


Abb. 5

Aufgrund dieser unbefriedigenden Ergebnisse wurde versucht, die günstigsten Bedingungen für die Wasserstoffentwicklung und damit der AsH_3 -Bildung unter verschiedenen Variationen zu finden.

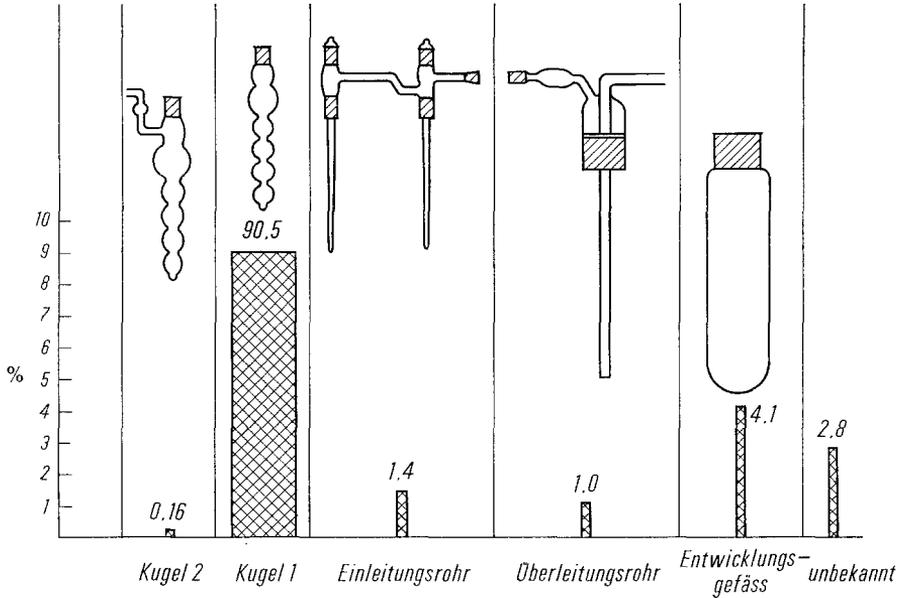
Bei Anwendung verschiedener Reduktionsmittel wurden mit der Kombination Zinn-II-chlorid/Kaliumjodid die besten Resultate erzielt (s. Abb. 3).

Die Untersuchung der nach Ablauf der Gasentwicklung im Gefäß zurückbleibenden Lösung ergab, daß 50—90% der Restaktivität in dem gebildeten Zinnschwamm lokalisiert waren. In einer folgenden Versuchsserie wurde daher der Einfluß der zugegebenen Zinn-II-chloridmenge überprüft (s. Abb. 4).

Es zeigte sich, daß die im Entwicklungsgefäß verbleibende Restaktivität auch bei wechselndem Zinn-II-chlorid-Zusatz erheblich geringer ist, als wenn dieser Zusatz weggelassen wird. Daraus ergibt sich, daß weniger eine bestimmte Zinn-II-chloridmenge, als die Anwesenheit von Sn-Ionen überhaupt erforderlich ist, um eine optimale AsH_3 -Entwicklung zu gewährleisten.

Zusätzlich wurde weiterhin festgestellt, daß nicht nur die Zinn-II-chlorid-Zugabe, sondern auch der Zinkzusatz selbst, sowohl mengenmäßig als auch in seiner äußeren Form, die Analysenergebnisse wesentlich beeinflusst. Die besten Resultate werden erhalten, wenn anstatt der

üblicherweise benutzten Zinkgranalien 2 g verkupferte und zerkleinerte Zinkspäne verwendet werden. Zinkstaub eignet sich weniger, da dann die Wasserstoffentwicklung zu heftig ist. Anscheinend ist eine bestimmte



Verteilung der Aktivität in der Apparatur zur Arsenbestimmung

Abb. 6

Intensität der Wasserstoffentwicklung von besonderem Einfluß auf die Bildung von AsH_3 . Die Restaktivität im Entwicklungsgefäß liegt unter diesen Bedingungen bei etwa 1%.

Einige weitere Versuchsserien betrafen die AsH_3 -Absorption in der Silberdiäthylthiocarbamat-Lsg. einschließlich der nachfolgenden Extinktionsmessung im Photometer.

Die Arsenwasserstoffentwicklung ist unter den vorgenannten Bedingungen nach 75–90 min beendet. Das Extinktionsmaximum ist dann erreicht (s. Abb. 5).

Abb. 6 veranschaulicht die Aktivitätsverteilung in den einzelnen Teilen der Apparatur. In dem dargestellten

Tabelle. Extinktionen im 1. und 2. Kugelgefäß in Abhängigkeit von der zugesetzten Arsenmenge [optimale Bedingungen: 2 g Zn-Späne, 8 Tr. Sn Cl_2]

γ As	1. Kugel	2. Kugel	Summe
0,05	0,012	—	0,012
0,10	0,044	0,004	0,048
0,50	0,089	0,003	0,092
1,00	0,140	0,005	0,145
5,00	0,552	0,037	0,589
10,00	1,073	0,069	1,142
12,00	13,00	0,071	1,371
14,00	1,427	0,072	1,499
15,00	1,437	0,075	1,512

Beispiel, durchgeführt mit einer chemisch nicht faßbaren Menge As^{74} , gelangten über 90% des Arsens bzw. der Aktivität in das erste Kugelgefäß und wurden dort absorbiert, im zweiten Kugelgefäß wurden nur geringste Impulszahlen gemessen. Die Aktivität in den Gaseinleitungsrohren erklärt sich durch ihr Eintauchen in die Silber- bzw. Aschelösung.

Nicht ermittelt werden konnten 2,8% der Gesamtaktivität (s. Abb. 6). Möglicherweise ist diese As^{74} -Menge durch undichte Schliffverbindungen

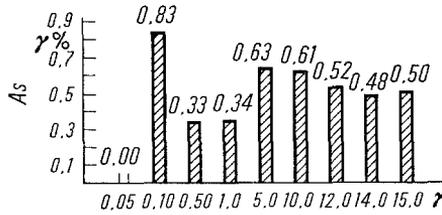


Abb. 7

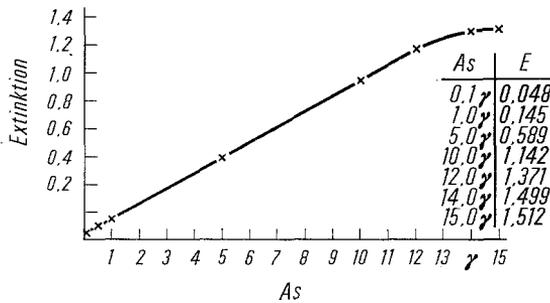


Abb. 8

entwichen. Es ist also unbedingt darauf zu achten, daß die verschiedenen Schliffverbindungen absolut dicht schließen. Am besten gelingt das, wenn konz. Schwefelsäure mit einem Glasstab auf den Schlifftrand gestrichen wird. Unterläßt man dies, so treten immer wieder größere und differierende Aktivitäts- bzw. Arsenverluste auf.

Mit steigenden Arsenmengen gelangt ein immer größer werdender Anteil des Arsenwasserstoffes in das zweite Kugelgefäß und wird erst dort absorbiert, so daß dann auch hier eine meßbare Extinktion entsteht. Die beiden Extinktionen werden in einem solchen Falle getrennt gemessen und addiert. Es resultiert eine völlig einwandfreie Eichkurve (Abb. 8).

In ähnlicher Weise wurde mit As^{74} die Brauchbarkeit und Reproduzierbarkeit der Gutzeitschen, der modifizierten Marshschen und der Testfleckenmethode überprüft.

Es zeigte sich, daß die Ergebnisse hier erheblich mehr differierten, als dies bei der Methode nach VAŠÁK und ŠEDIVEC beobachtet wurde.

Alle diese Versuche weisen darauf hin, daß es unter sorgfältiger Einhaltung der genannten Versuchsbedingungen mit Hilfe der modifizierten As-Bestimmungsmethode nach VAŠÁK und ŠEDIVEC möglich ist, noch Arsenmengen bis hinunter zu 0,1 Mikrogramm im biologischen Material sicher und reproduzierbar zu bestimmen.

Zusammenfassung

Überprüfung der Analysenmethode von VAŠÁK-ŠEDIVEC zur Arsenbestimmung im biologischen Material mit As⁷⁴. Bei genauer Einhaltung bestimmter Analysenbedingungen, die in zahlreichen Versuchen ermittelt wurden, belaufen sich die Arsenverluste, auch bei Anwesenheit sehr kleiner As-Mengen (ca. 0,1 µg und weniger) auf annähernd 5—6%. Vergleichende Versuche mit anderen entsprechenden Analysemethoden (Gutzeit, Marsh, Testflecken usw.) führen zu wesentlich schlechteren Ergebnissen.

Summary

The methods of VAŠÁK-ŠEDIVEC for the measurement of As in biological samples is controlled by addition of As⁷⁴. Under meticulous observation of certain analytic conditions, which had been found out in many experiments, the loss of As in this modified analytic method amounts to about 4—6%; even when only 0,1 µg As is present. Comparative tests of other corresponding methods (Gutzeit, Marsh, Testspot) lead to less exact results.

Literatur

- [1] GROSS, B.: Über eine apparative Anordnung zur feuchten Veraschung organischen Materials. *Ärztl. Lab.* **3**, 134—136 (1957).
- [2] MEYER, J.: Bestimmung von geringen Mengen Arsen in Kupfer und Kupfer-salzen. *Z. analyt. Chem.* **210**, 84—89 (1965).
- [3] MONKMANN, J.L., and L. DUBOIS: Arsenic Digestion losses in the preparation of biological samples. *Amer. industr. Hyg. Ass. J.* **23**, 327—329 (1962).
- [4] VAŠÁK, V., u. V. ŠEDIVEC: Kolorimetrické stanovení arseno. *Chem. Listy* **46**, 341—344 (1952).

Dr. med. Dr. rer. nat. W. ARNOLD
Wissenschaftlicher Rat
Chemisch-toxikologische Abteilung im
Institut für gerichtliche Medizin und Kriminalistik
der Universität
2 Hamburg-Lokstedt, Butenfeld 34