

(Aus dem Pathologischen Institut der Universität Basel
[Vorstand Prof. Dr. Werner Gerlach].)

Der Elementnachweis im Gewebe.

X. Mitteilung.

Die quantitative Bestimmung von Metallen im biologischen Material mittelst Emissionsspektralanalyse.

Von
K. Ruthardt.

Mit 3 Abbildungen und 3 Tabellen.

(Eingegangen am 30. Oktober 1934.)

In einigen früheren Arbeiten wurde von *We. Gerlach* und *K. Ruthardt* die quantitative Bestimmung von Au, Cu und Mn angegeben. Dabei wurde folgende Methode eingehalten. Der zu analysierenden Probe wurde mittelst einer Mikropipette 0,1 ccm einer Vergleichslösung, z. B. Silbernitrat bei der Bestimmung von Kupfer, hinzugefügt. Vorher wurde die Probe, meist 0,5 g, durch kochenden absoluten Alkohol und anschließendes leichtes Trocknen teilweise entwässert, so daß sie zur Aufnahme der Vergleichslösung geeignet war. War die Vergleichslösung von der Probe aufgezogen, so wurde das Präparat bei 100—150° vollständig getrocknet, kurz in eine Schwefelwasserstoffatmosphäre gebracht und dann im Hochfrequenzfunken vollständig verbrannt. Die Intensitäten der Linien des unbekannten Metalles wurden nun unter der Lupe mit denen der Hilfssubstanz, also die Silberlinien im Falle des Kupfers mit denen des Cu verglichen. Auf Grund von Eichplatten, die verschiedene Cu-Mengen bei der gleichen Ag-Menge enthielten, konnte dann der Metallgehalt ermittelt werden. Wie durch vergleichende chemische Untersuchungen gezeigt wurde, waren die Resultate recht gut. Die Methode bewährte sich in der Folge in einer Reihe von Serienuntersuchungen, über die in diesem Archiv von *W. Gerlach* berichtet wird, sehr zufriedenstellend.

Trotzdem hafteten diesem Verfahren noch einige Mängel an, allerdings nicht in der verlangten Genauigkeit und Zuverlässigkeit, sondern in den Grenzen, die der Methode gesetzt waren. Da nur Schwärzungsgrade der photographischen Platte, die nicht allzu verschieden sind, unter der Lupe mit einiger Sicherheit verglichen werden können, bot eine einzige Hilfslösung nur Vergleichsmöglichkeiten für ein gewisses, beschränktes Konzentrationsintervall. Unterhalb der betreffenden Menge waren die Linien der zu bestimmenden Substanz zu schwach, oberhalb zu stark, um den Intensitätsvergleich mit Linien der Hilfssubstanz durchführen zu können; denn deren Intensität war wegen

der stets gleichbleibenden Menge nur geringen Schwankungen unterworfen. Der Vergleich und damit das Analysenresultat wurde desto genauer, je geringer die Intensitätsunterschiede waren, die man zu vergleichen hatte. Vorrallen Dingen konnte Intensitätsgleichheit am sichersten okular festgestellt werden. Weiter mußten die Linien von Analysen- und Hilfssubstanz benachbart liegen, um den Intensitätsvergleich zu erleichtern. Dadurch wurde die Zahl der Vergleichspaare, besonders bei linienarmen Elementen, meist nicht sehr groß. Sie betrug beim Gold 2, beim Kupfer 4, bei Mangan 9. Es war dadurch erforderlich, wenn man die Mengen aller praktisch vorkommenden Fälle mit der quantitativen Bestimmung erfassen wollte, für Gold und Kupfer je 3 Vergleichslösungen von steigender Konzentration zu verwenden. Im Falle des Kupfers genügten z. B. 0,03-, 0,3- und 3%ige Silbernitratlösungen. Dies hatte den Nachteil, daß man Gefahr lief, bei der Spektralaufnahme nicht gleich die für den Vergleich günstige Konzentration der Hilfslösung zu wählen, es sei denn, man machte zuvor eine qualitative Übersichtsaufnahme. In praxi wurden zuerst alle Analysen mit Lösung 3, der schwächsten Vergleichslösung, ausgeführt, und die Fälle, die wegen zu hohen Gehaltes an dem zu prüfenden Stoff mit Lösung 3 kein Ergebnis lieferten, mit Lösung 2 bzw. 1 wiederholt. Es ist klar, daß man in Schwierigkeiten kam, wenn nur sehr wenig Material, z. B. unter 0,5 g, vorhanden war, so daß keine 2 Aufnahmen möglich waren.

Noch ein anderer Umstand verlangte, das Anwendungsbereich der Methode zu erweitern. Bis jetzt hatten wir für jedes Element ein besonderes Hilfsmetall. Im Laufe unserer systematischen Untersuchungen zeigte sich jedoch die Notwendigkeit, in einer Aufnahme verschiedene Metalle zugleich zu bestimmen, z. B. Fe und Cu, dann Au und Cu, ferner Ag und Cu. Das war bis jetzt nicht möglich, und besonders die Bestimmung von Kupfer und Silber nebeneinander war ganz ausgeschlossen, da wir ja Silber als Vergleichselement bei der Bestimmung von Kupfer benötzten. So mußten wir eine Vergleichssubstanz suchen, die es erlaubte, mehrere Metalle in derselben Aufnahme nebeneinander zu bestimmen. Ferner mußte die Hilfslösung so beschaffen sein, daß die quantitative Bestimmung der in Frage kommenden Metalle in allen praktisch zu erwartenden Mengen ausgeführt werden konnte, daß man nicht mehr verschiedene konzentrierte Hilfslösungen für ein und dasselbe Metall brauchte. An das Hilfselement, das unseren Wünschen gerecht wurde, waren also von vornherein verschiedene physikalische und chemische Forderungen geknüpft. Es mußte vor allen Dingen sehr linienreich sein und in den verschiedensten Wellenbezirken Linien besitzen, in denen die „letzten Linien“ der zu bestimmenden Elemente liegen. Wir führten zwar zum Intensitätsvergleich eine photometrische Methode ein, doch war es auch hier sehr nützlich, wenn die zu vergleichenden Linien nicht zu weit entfernt waren. Es war günstig, wenn die Untergrundschwärzung

möglichst die gleiche war. Das Hilfselement mußte ferner Linien von sehr verschiedener Intensität besitzen, damit Vergleichslinien für die verschiedensten Konzentrationsstufen zur Verfügung stehen. Es mußten also auch seine schwächeren Linien auf der photographischen Platte auftreten. Damit nun dies der Fall ist, muß das Element in verhältnismäßig großer Konzentration vorhanden sein. Da wir aus praktischen Gründen nicht mehr als 0,1 ccm der Vergleichslösung verwenden wollten — größere Flüssigkeitsmengen ließen sich auf einem Organstück von 0,5 g Formolgewicht nicht gut unterbringen —, so mußten wir eine sehr leicht lösliche Verbindung wählen. Von verschiedenen Elementen, die wir

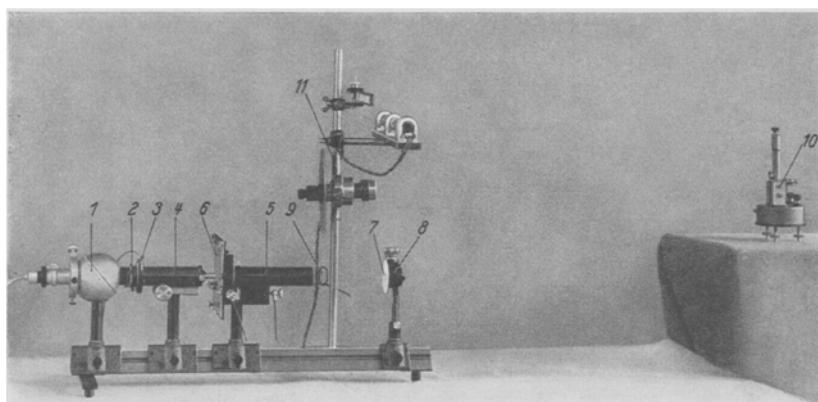


Abb. 1. Spektrallinienphotometer.

probierten, genügte unseren Ansprüchen *Kobalt* am besten, das wir in der Form seines Nitrates gebrauchten. Kobalt hatte ferner noch den Vorteil, daß es medizinisch kaum große Bedeutung besitzt, so daß Analysen auf Co wohl sehr selten vorkommen. Außerdem ist Kobaltnitrat sehr leicht mit großer Reinheit zu bekommen. Auf die Reinheit ist sehr zu achten. Das Salz muß frei sein von all den Metallen, die analysiert werden. Dies wurde zuvor spektralanalytisch festgestellt. Eine vollständige Reinheit ist dabei nicht einmal erforderlich. Die Mengen der Verunreinigungen müssen nur so gering sein, daß sie in den 0,1 ccm, die verwendet werden, nicht festgestellt werden können. Wir arbeiteten nun zunächst mit einer bei Zimmertemperatur gesättigten Kobaltnitratlösung. Es zeigte sich jedoch, daß bei diesen Mengen bei 3247 Å° und 2676 Å° ganz schwache Co-Linien auftraten, die eine quantitative Bestimmung von Kupfer bei einem Gehalt zwischen 0,1 und 1 Gamma sowie eine Goldbestimmung bis herauf zu 5 Gamma unmöglich machten. Um diese störenden Kobaltspektren mit aller Sicherheit zum Verschwinden auf der photographischen Platte zu bringen, wurde die Kobaltnitratlösung im Verhältnis 1:100 verdünnt. Dabei zeigte es sich, daß nun

die stärkste, für die Cu-Analyse in Frage kommende Kobaltslinie, 3453 A^0 , eine Intensität besitzt, die eine Kupferanalyse nur noch bis zu einer Konzentration von etwa 50 Gamma erlaubte. Dies reichte aber für manche praktische Fälle (fetale Leber, Wilson-Leber, Tierversuche) nicht aus. Eine sehr intensive Linie in der Gegend der Kupferlinien besitzt nun Lithium bei 3233 A^0 . Durch Sättigen der verdünnten Kobaltnitratlösung mit Lithiumnitrat bei Zimmertemperatur gelang es, diese Lithiumlinie so stark zu erhalten, daß eine Kupferanalyse bis zu einer Konzentration von 500 Gamma pro 1 g Frischsubstanz möglich ist. Diese so hergestellte Lösung erwies sich für alle bis jetzt von uns untersuchten Metalle brauchbar. Es sind dies Ag, Au, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb. Auf weitere Metalle, z. B. Zn, ebenso auf P und Si kann sie angewandt werden. In folgender Tabelle seien nun die Linien angegeben, die zur Analyse der einzelnen Metalle in Frage kommen und von uns benutzt werden.

Für die Analyse von Au.

Au-Linien	Co-Linien
von 1—10 Gamma 2676,0	2663,5, 2648,6
von 10—100 „ 2676,0, 2428,0	2587,2, 2580,3, 2437,5, 2436,0, 2432,2, 2424,9
bei über 300 „ 3029,2	3061,8, 3044,0

Für die Analyse von Ag und Cu.

Ag-Linien	Cu-Linien	Co-Linien
von 0,1—1 Gamma 3280,7, 3383,9	3247,5, 3274,0	3395,4, 3385,2, 3388,2
„ 1—50 „ 3280,7, 3383,9	3247,5, 3274,0	3395,4, 3405,1, 3409,2, 3412,3—6, 3417,1, 3449,2—4, 34,53,5, 3462,8
über 50 Gamma 3280,7 3383,9	3247,5, 3274,0	Li-Linie 3232,7

Für die Analyse von Fe.

Fe-Linien	Co-Linien
Gruppe von 3000—3050	3061,8, 3044,0
fernere Gruppe bei 2600	2580,3, 2587,2
„ „ 2530	2521,4

Für die Analyse von Hg.

Hg-Linie	Co-Linien
2536,5	2532,6, 2530,7, 2545—46, 2559,4, 2564,04

Für die Analyse von Mn.

Mn-Linien	Co-Linien
von 1—15 Gamma 2576,1, 2593,7, 2605,7	2580,3, 2587,2
„ 15—100 „ 2933,1, 2939,3, 2949,2	3044,0

Für die Analyse von Pb.

Pb-Linien	Co-Linien
4057,8, 3683,4	4121,3, 4092,4, (für 3 bis 6 Gamma Pb) 3995,3, 3502,3, 3509,8, 3518,3, 3523,4, 3529,8.

Der hierbei entstehende Linienreichtum mag am Anfang etwas abschreckend wirken, doch kann man sich mit einiger Übung leicht in die Methode einarbeiten und das Spektrum mit derselben Sicherheit gebrauchen, wie früher die wenigen Vergleichslinien. Es sei besonders betont, daß verschiedene an sich geeignete Co-Linien weggelassen wurden, weil sie mit Eisenlinien zusammenfallen. So z. B. Co 3466; Co 3582 u. a. Dadurch könnten selbstverständlich falsche Co-Intensitäten und somit Fehler vorgetäuscht werden. Bei den hier angegebenen Co-Linien treten solche Störungen nicht auf. Es finden sich zwar auch Eisenlinien, die mit einigen der angegebenen Linien theoretisch zusammenfallen, doch treten sie im Hochfrequenzfunken auch bei den eisenreichsten Organen, wie Milz und Lunge, nicht auf. Dies wurde genau geprüft. Die Vorbereitung der Organe war dieselbe, wie in den früheren Abhandlungen mitgeteilt wurde. Dagegen wurde die Auswertung, wie schon erwähnt, durch die Verwendung eines Photometers erweitert. Während wir früher die Intensitätsvergleiche unter der Lupe schätzten, werden jetzt die Schwärzungen gemessen. Wir verwenden hierzu das Spektrallinien-Photometer der Firma Zeiß, das sich sehr bewährte. Da dieses Photometer noch nicht allzu lange auf dem Markt ist, sei hier eine kurze Beschreibung desselben gegeben (Abb. 1). Der Leuchtkörper (1), eine Nitralampe von 6 Volt und 5 Ampère wird durch einen Kondensor in das Beleuchtungsobjektiv (4) abgebildet. Dieses entwirft auf der zu photometrierenden Platte ein gleichmäßiges, intensiv beleuchtetes Feld. Zum Befestigen der Platte dient der Halter (6), der horizontal und vertikal bewegt werden kann. Er ermöglicht es dadurch, sämtliche Spektrallinien in den Strahlengang zu bringen. Durch das Objektiv (5) wird die Plattenebene scharf auf der Vorderseite der Photozelle (7) einer Selensperrsichtzelle (8) abgebildet. Durch den Spalt (9) gelangt das Licht in das Innere der Zelle und erzeugt dort den Photostrom, der mit einem Galvanometer gemessen wird. Wird nun eine Spektrallinie in den Strahlengang gebracht, so trifft infolge der Linienschwärzung weniger Licht in die Zelle, der Photostrom sinkt. Man hat also in dem Photostrom ein Maß für die Linienschwärzung bekommen. Die Messung selbst gestaltet sich nunmehr folgendermaßen. Es werden mittels einer Skala und Spiegelablesung die Galvanometerausschläge der Co-Linien gemessen und ebenso die durch die Linien des zu bestimmenden Elementes verursachten. Bei beiden Linien wird die benachbarte Untergrundschwärzung gemessen und von der Linie abgezogen, um die eigentliche Schwärzung zu bekommen. Dann wird das Verhältnis der Galvanometerausschläge der Linie des unbekannten Elementes zu den Galvanometerausschlägen der Co-Linien gebildet. Zunächst werden auf diese Weise Eichplatten photometriert und das Linienverhältnis bei aufsteigendem Gehalt des unbekannten Elementes gemessen. Dann werden die erhaltenen Intensitätsverhältnisse in Abhängigkeit von der Konzen-

tration graphisch aufgetragen und dadurch die Eichkurven erhalten. Um eine Analyse zu machen, braucht man nun nur im Spektrum der Probe das betreffende Intensitätsverhältnis zu ermitteln, dann kann man aus den Eichkurven die dazu gehörige Konzentration ablesen. Es seien noch einige prinzipielle Bemerkungen zur photometrischen Messung erlaubt.

Eine Eichung des Photometers mit einem Schwärzungskeil ist nicht notwendig, da es sich nur um Relativmessungen handelt. Dagegen ist darauf zu achten, daß die Aufnahmen der Analysensubstanz und der Eichplatte in entsprechenden Teilen der Schwärzungskurve der photographischen Platte liegen. Die Schwärzungskurve gibt bekanntlich die Abhängigkeit der Schwärzung S definiert als

$$\log \frac{J}{J_0} \quad (J = \text{Gesamtlichtmenge}, J_0 = \text{von der Platte hindurchgelassenes Licht})$$

von der Belichtungszeit an. Die Kurve ist von der Art der in Abb. 2 gezeigten. Ihre Form, besonders ihre Neigung, hängt von den verschiedensten Bedingungen ab (Plattensorte, Entwicklungsdauer usw.). Immer aber zeigt sie einen mehr oder weniger großen geradlinigen Teil. Man wird nun die Belichtungszeit so wählen, daß man im geraden Teil der Schwärzungskurve arbeitet und durch die Wahl der äußereren Bedingungen darauf achten,

daß man immer mit der gleichen Schwärzungskurve arbeitet. Dies würde nun für unseren Fall viel zu umständlich, ja beinahe unmöglich sein; denn wir können ja die Belichtungszeit nicht variieren, sondern müssen die Probe vollständig im Funken verbrennen, damit alles in die Funkenbahn gelangt. Dadurch ist uns die Belichtungszeit, die für die Schwärzung verantwortlich ist, vorgeschrrieben. Hat man nun eine sehr kleine Probe, so werden die Linien nicht besonders stark und ihre Intensität reicht vielleicht nicht aus, um in den günstigen geradlinigen Teil der Schwärzungskurve zu gelangen. Schwärzungen aber, die in verschiedenen Gebieten der Schwärzungskurve liegen, können wir nur mit einem sehr großen Fehler miteinander vergleichen. Als Kontrolle, ob wir bei entsprechenden Schwärzungen arbeiten, wird nun das Verhältnis zweier in der Intensität verschiedener Co-Linien gewählt. Es ist also darauf zu achten, daß ihr Intensitätsverhältnis in der Analysenaufnahme dasselbe ist, wie in der Eichaufnahme. Wir eichen also damit gewissermaßen das Photometer. Es ist klar, daß man auch zwei Linien der zu prüfenden Substanz dazu verwenden kann. Die Vorarbeit für ein rasches und sicheres Arbeiten ist also die, möglichst viele Eichaufnahmen zu machen, um Eichpunkte auch für verschiedene Belichtungsstärken zu bekommen. In der Regel werden bei mittleren

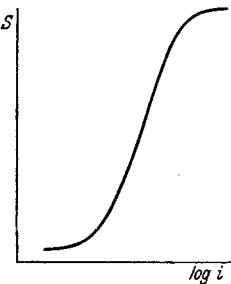


Abb. 2.
Schwärzungskurve.

Konzentrationen die Intensitäten in der gleichen Größenordnung liegen, doch hat man bei sehr kleinen Konzentrationen sowie bei sehr großen den erwähnten Umständen Rechnung zu tragen. Bei zu erwartenden großen Konzentrationen kann die Schwärzung dadurch verringert werden, daß man den Abstand der Funkenstrecke vom Spalt des Spektrographen vergrößert. Immer hat sich jedoch als großer Vorteil erwiesen, für möglichst viele Konzentrationsstufen intensitätsgleiche Paare zu suchen; denn eine einmal bestehende Gleichheit bleibt unabhängig von der Größe der Schwärzung bestehen. Daß diese Gleichheit bei mittleren Intensitäten, also auf dem geraden Teil der Schwärzungskurve gefunden werden muß, und nicht bei extremen Schwärzungen, ist nach dem eben Gesagten selbstverständlich.

In den folgenden Tabellen wird im Falle des Kupfers gezeigt, wie solche Eichkurven aufgestellt werden.

Tabelle 1. Verhältnis der Kupferlinie 3274 zu den verschiedenen Kobaltspektren bei aufsteigenden Kupferkonzentrationen.

Tabelle 2. Verhältnis der Kupferlinie 3247 zu den verschiedenen Kobaltspektren bei aufsteigenden Kupferkonzentrationen.

Die nun folgende Tabelle 3 gibt das Verhältnis der beiden Kupferlinien 3247, 3274 bei den einzelnen Konzentrationen der vorhergehenden Tabellen an.

Tabelle 3.

Gamma Cu	3385	3388	3395	3405	3409	3412	3417	3449	3453	3462	3233
0,1	1,89	1,89									
0,3	1,88	1,87									
0,6	1,7	1,7									
1											
2					1,15	1,2	1,09		1,08	1,29	1,10
4						1,14	1,13		1,09	1,22	1,09
6							1,15		1,09		1,13
10									1,21		
30										1,28	
60											1,17
100											1,15
											1,1

Es ist notwendig, daß die zur Analyse verwendeten Paare unabhängig von irgendwelchen Schwankungen der elektrischen Entladung sind. An und für sich wird ja bei organischem Material immer mit dem Hochfrequenzfunken gearbeitet, wobei an der elektrischen Apparatur keine großen Änderungen vorgenommen werden. Immerhin kann sich die Entladung durch die Natur des Organs, vor allen Dingen durch den Grad der Trockenheit — feuchte Organe geben ein bogenähnliches, trockene ein mehr funkenähnliches Spektrum — ändern. Es wurde gefunden, daß die verwendeten Paare hiervon unabhängig sind. Die jeweiligen Eichpunkte der Kurven wurden öfters unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen, so daß z. B. die oben angegebenen Intensitätsverhältnisse einen Mittelwert aus mindestens 5 Bestimmungen darstellen. Im übrigen aber sei, wie schon früher, bemerkt, daß die Organe nach dem Aufbringen der Vergleichslösung zuerst vollständig getrocknet werden.

Noch ein Wort über den Untergrund. Bei der Bestimmung von Au, Fe, Mn und Hg ist er bei den verwendeten Co-Linien und denen der in Frage kommenden Metalle durchweg derselbe, so daß eine bis zwei Untergrundmessungen genügen. Ähnlich ist es bei der Bestimmung von Ag und Cu, sofern ein Spektrograph von genügend großer Dispersion verwendet wurde. Er ist zwar in der Gegend von 3400 etwas stärker als bei 3250. Wir haben jedoch hier immer auf den Plattenschleier bezogen. Dies ist strenggenommen nicht ganz richtig, aber es kommt dem visuellen Vergleich am nächsten. Und da wir es bei Eichplatten und Analysenplatten gleich gemacht haben, ist ein Fehler dadurch nicht möglich. Wir haben gerade bei diesen Analysen gefunden, daß die photometrisch gefundenen Werte mit den okular geschätzten gut übereinstimmen. Besonders leicht gestaltete sich dieser Vergleich bei Au,

Fe und Mn, weil hier die verschiedenen Linien sehr nahe beieinander liegen.

Kaum möglich ist ein Vergleich unter der Lupe bei der Bestimmung des Bleies. Hier liegen die zur Analyse verwendeten Kobaltlinien und die Bleilinien in Untergrundgebieten, die ziemlich stark verschieden sind. Oft ist auch der Untergrund zu beiden Seiten der Linien nicht ganz der gleiche. Es ist notwendig, sich für die Bleianalyse sorgfältig einzuarbeiten und für die einzelne Linie den Untergrund zu messen. Während bei den anderen Elementen das Analysenergebnis gewöhnlich durch Vergleich von einer Linie mit zwei Co-Linien oder umgekehrt gewonnen werden konnte, ist es im Falle des Bleies notwendig, möglichst alle Linien zu photometrieren. Der Mehraufwand an Zeit hierfür ist ganz gering. Fällt dann je ein Resultat aus der Reihe, so wird sich dies meist durch eine Anomalie der Untergrundschwärzung erklären. Doch ist auch dieser Fall sehr selten, da der Untergrund in der weitaus größten Zahl der Fälle ganz gleiche Struktur hat. Im Falle des Pb leistet eine photographische Registrierung der Galvanometerausschläge besonders gute Dienste. Man bildet zu diesem Zweck auf dem Spiegel des Galvanometers den Draht einer Einfadenlampe ab und reflektiert ihn auf den Film einer Registriertrommel. Die Ausschläge können dann auf dem Film gemessen werden. Man bekommt auf diese Weise zugleich einen guten Gesamtüberblick über die verschiedenen Paare.

Auch über das Quecksilber sei eine besondere Bemerkung gemacht. Seine geeignete Analyselinie liegt bei 2536,5, also sehr nahe bei den stets vorhandenen Phosphorlinien und einer Eisenlinie 2537,1, die in eisenhaltigen Geweben, wie Milz und Lunge meist auch auftritt. Um die Hg-Linie photometrieren und überhaupt einwandfrei erkennen zu können, muß die normale Spaltbreite von etwa $30\text{ }\mu$ so weit verringert werden, daß die Gesamtintensität gerade noch erhalten bleibt. Bei dem verwendeten Leiss-Spektrographen war dies bei einer Spaltbreite von etwa $18\text{ }\mu$ der Fall. Man erkennt dann beim Photometrieren sehr leicht den durch die Hg-Linie hervorgerufenen Galvanometerausschlag, zwischen dem der Fe- und P-Linie. Bei sehr eisenreicher Milz wird übrigens das Verhältnis Hg/Co etwas nach höheren Hg-Werten verschoben, wahrscheinlich durch eine leichte Überstrahlung von der Eisenlinie. Umgerechnet auf die Hg-Werte macht es etwa einen Betrag von 25% aus. Diesem Umstand ist Rechnung zu tragen und man stellt sich aus diesem Grund verschiedene Eichplatten mit eisenarmer und eisenreicher Substanz her.

Die Genauigkeit der Analyse beträgt etwa $\pm 15\text{--}25\%$. Dabei sind auch die maximalen Abweichungen eingeschlossen. Bei niederen Konzentrationen unter 1 Gamma beträgt die Fehlergrenze bis zu 30%. Doch ist dies wohl in den meisten Fällen völlig ausreichend. Bei Pb

und Hg neigt die Fehlergrenze durch die erwähnten Umstände etwas auf die höhere Seite der angegebenen Werte. Bei sehr großen Konzentrationen, etwa bei 1 mg (gespeicherten Tieren) ist es, wie schon erwähnt, notwendig, den Abstand zwischen Funke und Spektralapparat auf das Doppelte oder Dreifache zu vergrößern, da sonst wegen zu großer Schwärzung die Genauigkeit leidet. Eine größere Streuung als 30% haben wir weder bei den Eichplatten, noch bei den Analysenplatten gefunden. Dabei wurde jeder Eichpunkt aus mindestens 4 Aufnahmen der betreffenden Konzentrationsstufe ermittelt. Als Kontrolle für die Analyse dienten einmal die Werte aus den verschiedenen Vergleichspaaren, die ihrerseits wieder aus verschiedenen Aufnahmen von Proben aus demselben Material gewonnen wurden. Im Falle des Cu wurden die Ergebnisse mit solchen verglichen, die nach der Behandlung mit Silber gefunden waren. Die Übereinstimmung war innerhalb der Fehlergrenzen eine sehr gute. Angaben über die Genauigkeit chemischer Metallanalysen, sofern solche bei so geringen Konzentrationen an wenig Ausgangsmaterial überhaupt möglich sind, liegen nur wenige vor. Meist sind sie

bei diesen geringen Werten ungenauer. Auf alle Fälle aber gibt es wohl keine Methode, die mit derselben Raschheit die verschiedensten Metalle quantitativ an einem Organstück bestimmen lässt. Durch die Anwendung des Photometers wird die Arbeitsdauer nur unwesentlich verlängert. Wenn die Eichplatten einmal hergestellt sind, lassen sich im Tage bequem 10—15 Analysen ausführen.

Die elektrische Anordnung war im wesentlichen die von *Wa. und We. Gerlach*. Da jedoch kleinere Änderungen vorgenommen wurden, seien diese kurz erwähnt¹. Die Schaltung gibt die Abb. 3.

Die Kapazität C besteht aus einer Minosflasche von etwa 4000 cm. Der Abstand der beiden Zinkplatten beträgt 2—4 mm. Die Primärspule der Hochfrequenzfunkenstrecke besteht aus 12—16 Windungen von 35 cm Durchmesser eines blanken Kupferdrahtes, die Sekundärspule aus 80—120 Windungen von 25 cm Durchmesser eines 1 mm dicken umspinnenden Kupferdrahtes. Die Windungen der Sekundärspule liegen eng aneinander, während der Windungsabstand der Primärspule so gehalten ist, daß die Sekundärspule nahezu vollständig umschlossen wird. Die Windungszahlen der beiden Spulen können durch

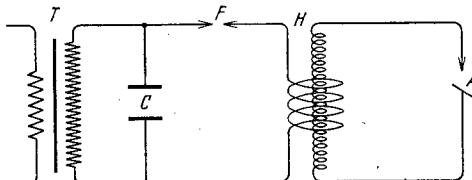


Abb. 3. Schaltschema.
T Transformator, C Kapazität, F Funkenstrecke,
H Hochfrequenztransformator,
A Analysenfunkenstrecke.

¹ Eine ausführliche Arbeit über Erfahrungen mit dem Hochfrequenzfunken ist in der „Metallwirtschaft“ Nr. 49, 1934 erschienen.

Abzweigungen leicht verändert werden. Wesentlich für eine gute Hochfrequenzentladung ist die Dicke der Glasplatte, die in der Analysenfunkenstrecke verwendet wird; sie soll nicht mehr als 0,5 mm betragen. Die Länge des Funkens in F wurde gegenüber früheren Mitteilungen aus folgendem Grunde verkürzt. Ist nämlich die Funkenlänge in F etwa 8—10 mm, so lädt sich die Kapazität C bis zu höherer Spannung auf, um die Funkenstrecke zu durchschlagen. Entsprechend werden dann beim Funkenübergang auch große Elektrizitätsmengen transportiert. Schalten wir nun sämtliche Primärwindungen von H ein, so schlagen die Funken sehr zahlreich seitlich um die Glasplatte der Analysenfunkenstrecke und führen sehr bald zu ihrer Zerstörung. Um dies zu verhindern, müssen wir Windungen der Primärspule ausschalten, also loser koppeln. Man kann bei einer Funkenlänge in F von 9 mm höchstens 6 Windungen einschalten, ohne daß der schädliche Funkenübergang bei A zu stark wird. Es wird also die Energie des 1. Schwingungskreises durch die lose Kopplung nur sehr mangelhaft ausgenützt. Mißt man die Stromstärke in den beiden Schwingungskreisen bei 9 mm Funkenlänge in F, so haben wir im ersten Kreis eine Stromstärke von etwa 8 Ampère, im Hochfrequenzkreis etwa 150—200 m/Ampère. Dabei werden durch die kräftigen Funken in F die Platten der Elektroden sehr rasch abgenutzt, was zu einer Inkonstanz der Entladung führt. Verkürzen wir dagegen F auf etwa 3 mm, so können wir bei nunmehr niederer Spannung und Stromstärke die beiden Schwingungskreise viel enger koppeln. Wir können alle 16 Windungen der Primärspule einschalten, ohne daß in A die schädlichen seitlichen Funken auftreten. Wir haben dabei im ersten Schwingungskreis eine Stromstärke von etwa 1,5 Ampère, im Hochfrequenzkreis eine solche von 200—220 m/Ampère. Die Hochfrequenzfunken, die man erhält, sind außerdem günstiger. Sie sind lokalisierter und regelmäßiger als im ersten Fall. Dies röhrt vor allen Dingen daher, daß bei großer Funkenlänge in F die Hochfrequenzstöße nach größeren Zeiträumen erfolgen als bei kurzer Funkenstrecke; denn es dauert länger bis die Kapazität immer wieder zur höheren Überschlagsspannung aufgeladen ist. Die Arbeitsweise mit geringerer Spannung bringt weiter noch den Vorteil mit sich, daß weniger Luftlinien und Banden angeregt werden. So wird z. B. die Luftlinie bei 4058, die bei geringen Bleikonzentrationen störend wirkt, viel seltener angeregt. Ferner kann man bei niederer Spannung gut mit nur einer Minosflasche arbeiten, während wir früher zwei Flaschenpaare zu je 8000 cm hintereinander geschaltet haben.

Zusammenfassung.

Es wird eine spektralanalytische Methode gezeigt, mit der es gelingt, in einer einzigen Aufnahme eines Organstückes die verschiedensten Metalle

nebeneinander quantitativ zu bestimmen. Die hierfür verwendete Hilfs-
substanz ist eine mit Lithiumnitrat gesättigte Kobaltnitratlösung.
Die Methode wurde bis jetzt erprobt an der Bestimmung von Ag, Au,
Cu, Fe, Hg, Mn, Pb. Sie läßt sich aber auf weitere Metalle, dann auf
P und Si ausdehnen. Für die Auswertung der Spektrogramme wird ein
Spektrallinienphotometer von Zeiß verwandt, ohne daß dadurch die
Dauer der Analyse wesentlich verlängert wird. Am Schluß folgen noch
einige Angaben über die verwendete Hochfrequenzanordnung.

Durch die großzügige Hilfe des Erziehungsdepartementes Basel
(Reg.-Rat Dr. Hauser) und der Rockefeller Foundation, denen hier
ausdrücklich gedankt sei, ist uns die Anschaffung der notwendigen
Apparaturen ermöglicht worden.

Schrifttum.

Zusammenstellung in: *Wa. u. We. Gerlach:* Die chemische Emissionsspektralanalyse II. Teil. Anwendung in Medizin, Chemie und Mineralogie. Leipzig: Leopold Voß 1933. — Ferner: *We. Gerlach u. Ruthardt:* Der Elementnachweis im Gewebe IX. Mitteilung. Virchows Arch. **292** (1934). — *We. Gerlach:* Untersuchungen über den Kupfergehalt menschlicher (und tierischer) Organe. Virchows Arch. **294** (1934).
