

Arh. hig. rada, 21 (1970) 271.

OPTIČKE METODE U DETEKCIJI OTROVA

K. WEBER

Zavod za sudsku medicinu i kriminalistiku Medicinskog fakulteta, Zagreb

(Primljeno 23. XI 1970)

Navedene su i kritički osvjetljene optičke laboratorijske metode koje mogu uspješno poslužiti za detekciju i kvantitativno određivanje otrova. To su naročito spektrografske, spektrofotometrijske i luminometrijske metode analitičkog rada.

Emisijska spektrografija može se preporučiti za dokazivanje otrovnih elemenata u uzorcima nepoznatog sastava. Za kvantitativnu analizu elemenata bolje odgovara atomska apsorpciometrija, naročito uz primjenu užarenog grafitnog valjka kao nosača uzorka.

Za kvantitativno određivanje otrovnih spojeva često se upotrebljavaju apsorpciometrijske metode pomoću suvremenih spektrofotometara kao i metode fluorescencije i kemiluminiscencije. Izravna primjena spektrofotometrijskih mjerenja na objektima analize redovito pokazuje suviše niske osjetljivosti postupka. Optičkim postupcima koji su povezani s *katalitičkim* kemijskim utjecajima otrova pripada, naprotiv, često ekstremno visoka osjetljivost. Kao primjeri za takve postupke mogu se navesti kvantitativne analize organofosfornih insekticida i nervnih otrova pomoću kemiluminiscencije, analize istih otrova kao i karbamatnih insekticida mjerenjima fluorescencije oksidacijskih produkata indola, te spektrofotometrijske analize karbamatnih i organofosfornih otrova primjenom katalitičke oksidacije *o*-dianizidina i benzidina. Za takve analize izrađeni su specijalni postupci, koji su jednostavni i brzi u izvedbi, a vrlo je važno da obuhvaćaju samo još *aktivni*, nepromijenjeni dio otrova u uzorku analize. Zanimljivo je da ditiokarbamatnim insekticidima pripada jaka moć redukcije, koja također može poslužiti kao temelj analitičkih postupaka optičkim mjerenjima.

Optički mjerni postupci suvremenim aparatima sve se više uspješno upotrebljavaju u kemiji za izvedbu kvalitativnih i kvantitativnih analiza elemenata i spojeva. To, dakako, vrijedi i za detekciju i određivanje otrova u atmosferi, u vodi i živežnim namirnicama, u sredstvima uživanja, na predmetima svakodnevne upotrebe, na sredstvima rada, u lije-

Referat je održan na IV kongresu Evropskog udruženja Centara za kontrolu otrovanja, Baško Polje, 6-9. IX 1970.

kovima i – nolens volens – u biološkom materijalu otrovanih osoba, kao što su mokraćna, krv, serum, želučani sadržaj, stolica, punktati i organi umrlih osoba. Svi ovi navedeni i drugi predmeti predstavljaju objekte toksikoloških analiza, a optičkim mjernim metodama u izvedbi takvih analiza pripada zasebno značenje zbog toga jer uz moderne aparature ove metode detekcije imaju visoku osjetljivost, a u primjeni su veoma često potpuno specifične i pouzdane i rezultate daju prilično brzo.

Od velikog broja optičkih mjernih postupaka za detekciju i određivanje otrova naročito dolaze u obzir razni oblici emisijskih i apsorpcijskih metoda rada, kao što su emisijska spektralna analiza, plamena fotometrija, spektrofotometrija u ultraljubičastom, vidljivom i infracrvenom području, fluorimetrija, spektrofluorimetrija, luminometrija i dr. U svim se slučajevima, dakako, radi o instrumentalnim metodama. To se, međutim, danas više ne smatra nedostatkom jer optički i elektronički mjerni aparati predstavljaju temeljnu opremu toksikoloških ustanova.

Smatra se da se za sigurnu detekciju i kvalitativno dokazivanje otrovnih *elemenata* – naročito kovina – još uvijek vrlo uspješno upotrebljava klasična fotografska spektralna emisijska analiza (spektrografija). Ta metoda je, naime, potpuno specifična, dosta je osjetljiva i – što je važno – jednom spektrografskom snimkom obuhvaća sve otrovne elemente koji praktički uopće dolaze u obzir. Ona je često izvediva i bez naročite prethodne kemijske obrade uzorka, tj. biološkog ili drugog materijala. Ta metoda služi za detekciju elemenata, npr.: Cu, Pb, Tl, As i sl., u graničnom koncentracijskom rasponu od 10^{-2} do 10^{-4} % u uzorku analize (1). Granična koncentracija detekcije zavisi, prije svega, od optičkih svojstava spektrografa, od njegove disperzije i svjetlosne jačine. Za toksikološke analize mogu se preporučiti spektrografi s prizmama od kvarca srednje disperzije i veće svjetlosne jačine. Kao izvor svjetla uzima se kondenzirana električna iskra s ugljenim elektrodama. Rijetko će biti potrebno raditi s električnim lukom jer taj izvor svjetla služi za traženje tragova kojima samo rijetko pripada toksikološko značenje.

Za izvedbu kvantitativnih toksikoloških analiza danas ćemo prihvatiti spektrografsku emisijsku metodu samo rijetko. Prije svega zbog toga jer su razrađene druge optičke metode za određivanje elemenata, koje bolje odgovaraju. To su plamena emisijska fotometrija i atomska apsorpcijska spektrofotometrija. Ovi postupci kvantitativne analize zahtijevaju vrlo malo vremena za izvedbu, često nikakvu ili vrlo jednostavnu kemijsku obradu uzorka, a i veoma su visoke osjetljivosti. Plamenom emisijskom analizom mogu se npr. određivati ove granične koncentracije: Cu 0,1, Cr 0,3, Mn 0,02 i Pb 12 ppm (2), a atomskom apsorpcijom: As 1,0, Hg 0,05, Mn 0,01, Zn 0,005, Cu 0,005 i Tl 10 ppm (3). Za ove dvije varijante plamene optičke kvantitativne analize konstruirani su veoma spretni aparati, koji omogućuju i brzu izvedbu većih serija analiza. Najnovija modifikacija atomske apsorpcije je rad cjevastom kivetom od užarenog grafita.

U aparaturi za izvedbu analiza po ovoj metodi zamijenjen je plamen kao nosilac uzorka valjkastom kivetom od grafita, koja se može postepeno ugrijati električnom strujom do 2700°C. Tekući ili kruti uzorak za analizu stavlja se u grafitnu kivetu pri sobnoj temperaturi, pa se temperatura postepeno povisuje. Tako se uzorak najprije osuši, mineralizira i ishlapi (atomizira) u atmosferi argona ili dušika. Kada je postignuta atomizacija, izmjeri se apsorpcija za određenu dužinu vala u plinovitom uzorku određene debljine sloja. Kiveta se pročisti strujom inertnog plina, vodenim hlađenjem ohladi se na sobnu temperaturu, pa nakon toga može poslužiti za analizu slijedećeg uzorka. Svaka analiza traje samo nekoliko minuta i daje, nakon odgovarajućeg baždarenja fotometra, pouzdane i točne rezultate za veoma niske količine elemenata (4, 5, 6). Apsolutne količine za graničnu detekciju kovina ovom metodom su: As i Hg 1.10^{-8} g, Cu, Pb i Tl 1.10^{-10} g i Zn 2.10^{-12} g.

Zanimljivo je da ova ukratko prikazana metoda određivanja elementa atomskom apsorpciometrijom može vrlo dobro poslužiti za ispitivanje zagađenosti zraka, vode, namirnica i drugog materijala olovom, odnosno olovnim spojevima. Općenito je poznato da se olovni tetraetil upotrebljava kao antidetonator pogonskog benzina za eksplozivne motore. Taj antidetonator povećava tzv. oktanski broj benzina i time poboljšava rad automobilskih i drugih motora. Međutim, pri izgaranju benzina u motoru olovo prelazi, pretežno u obliku aerosola olovnog oksida, u ispušne plinove motora i tako zagađuje zrak i okolinu mjesta s velikim automobilskim prometom. Udisanjem olovom zagađenog zraka diže se postepeno nivo olova u krvi eksponiranih osoba i može lako dovesti do kroničnog otrovanja. Ta je opasnost naročito velika zbog toga što količina olova koja se na taj način ispušta u zrak iznosi u većim gradovima i njihovoj okolini i nekoliko tona godišnje. Smatra se da za kontrolu zagađenosti zraka olovom kao i za određivanje olova u krvi pučanstva od svih suvremenih analitičkih metoda možda najbolje odgovara atomska apsorpciometrija uz primjenu užarenog grafitnog valjka kao nosioca uzorka.

Treba još spomenuti da se za kvantitativno određivanje kovinskih otrova u biološkom materijalu veoma često primjenjuju spektrofotometrijske metode, koje se zasnivaju na mjerenjima ekstinkcije kompleksnih spojeva (kelata) tih kovina s organskim tvarima, pri određenoj dužini vala svjetla. Ove su metode visoko osjetljive. Reakcija olova s ditizonom daje još pozitivan nalaz za graničnu količinu od 0,04 mikrograma Pb, a granično razrjeđenje za izvedbu analize je 1 : 1250000 (7).

Za kvalitativnu i kvantitativnu analizu otrovnih *spojeva* često se upotrebljava molekularna apsorpciometrijska spektrofotometrija, naročito u ultraljubičastom i vidljivom spektralnom području. Direktna spektrofotometrijska određivanja ekstinkcije, koja je uzrokovana samim kemijski nepromijenjenim otrovima, rijetko dolaze u obzir jer su organski otrovi slabo obojeni i prema tome apsorbiraju, pretežno, samo ultraljubičasto zračenje, a takva apsorpcija je prilično nespecifična, osobito ako

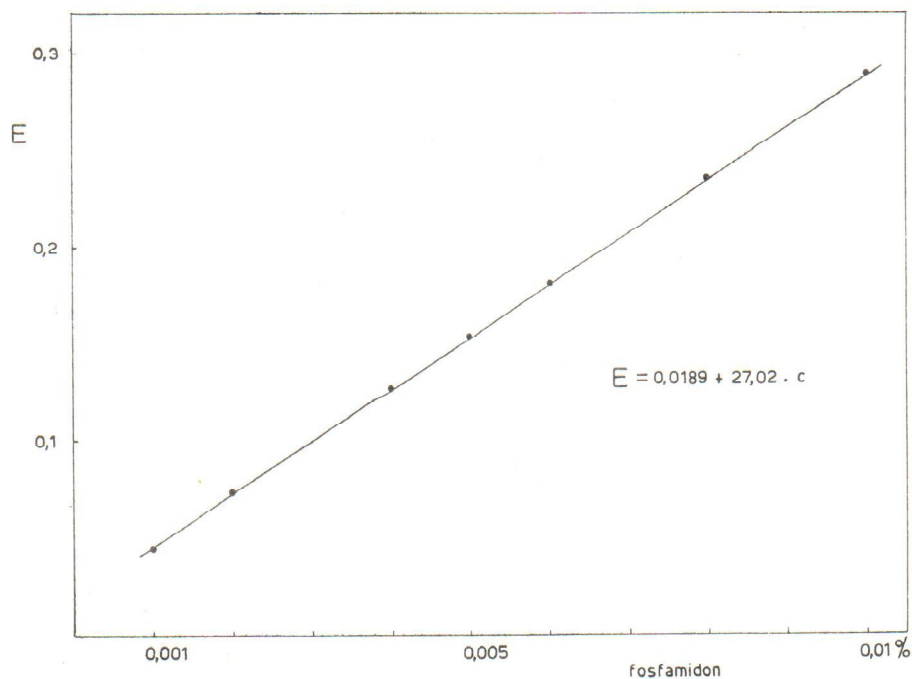
se otrov nalazi u biološkom materijalu. Odgovarajućom kemijskom obradom uzorka nastoji se apsorpcija otrova pomaknuti batokromno u vidljivo ili barem u dugovalno ultraljubičasto spektralno područje, a time se pored specifičnosti apsorpcije i metode analize redovito postizava još i veća osjetljivost za detekciju i određivanje. Takvo povećavanje osjetljivosti i specifičnosti toksikološke analize korištenjem kemijskih promjena u stehiometrijskim odnosima – stvaranjem kompleksa, oksidacijom i sl. – ima, međutim, svoje određene granice. Te su granice uvjetovane naročito vrijednostima molarnih ekstinkcijskih koeficijenata onih tvari u kojih određivanje ekstinkcije služi kao temelj za toksikološke analize. Slaboj apsorpciji svjetla u organskim spojevima odgovaraju vrijednosti molarnih ekstinkcijskih koeficijenata (ϵ) u granicama od 10^2 do 10^3 , a najvećoj apsorpciji od 10^4 do 10^5 . Međutim, nije uvijek lako običnim kemijskim utjecajima dobiti spojeve ekstremno visoke apsorpcije. Zbog toga se smatra da se kemijskom obradom uzorka, npr. dodavanjem nekog reagensa u stehiometrijskom odnosu, može redovito povećati osjetljivost spektrofotometrijskog određivanja u odnosu 1 : 10, a iznimno 1 : 100.

Postoje, međutim, i druge metode kemijske obrade uzorka koje – pored navedenog efekta povećanja ekstinkcije – djeluju još i tako da se povećava broj molekula tvari koja prilikom spektrofotometrijskih mjerenja apsorbira svjetlo. To su *katalitičke reakcije*, koje izaziva objekt analize, dakle, u konkretnom slučaju otrov. Jedna molekula katalizatora (otrova) može u dobro postavljenoj reakcijskoj otopini izazvati stvaranje i nekoliko stotina molekula produkta reakcije. Ako taj produkt još i više apsorbira svjetlo nego otrov koji se određuje, može se takvom katalitičkom reakcijom povećati osjetljivost spektrofotometrijske analize i u omjeru 1 : 1000 i više.

Kao primjer takvog katalitičkog djelovanja otrova u sklopu analitičkog postupka može se navesti detekcija i određivanje estera fosforne kiseline (nervnih otrova i insekticida) kao i karbamatnih insekticida oksidacijskom reakcijom benzidina ili o-dianizidina (amino-peroksidna reakcija, Schönemannova reakcija). U izvedbi takvih analiza uzorak otrova djeluje u reagensu katalitički na stvaranje obojenih oksidacijskih produkata navedenih aromatskih aminospojeva, pri čemu intenzitet obojenosti, odnosno ekstinkcija za određenu dužinu vala svjetla služi kao signal za detekciju, odnosno za spektrofotometrijsko određivanje otrova. Smatra se da prilikom takvog katalitičkog (peroksidativnog) procesa u lužnatoj otopini u prisustvu vodikova peroksida jedna molekula otrova stvara najmanje 100 molekula produkta oksidacije (8), pa se time znatno povisuje osjetljivost detekcije. Ustanovljeno je (9) da se ovom metodom mogu dokazati granične količine nervnih otrova od samo 1 mikrograma, odnosno 10 mikrograma do 1000 mikrograma organofosfornih insekticida (10). Zanimljivo je da postoji stanoviti paralelizam između otrovnosti estera fosforne kiseline i njihovog katalitičkog djelovanja na oksidacijske reakcije. Letalna doza takvih nervnih otrova za odraslog čovjeka je

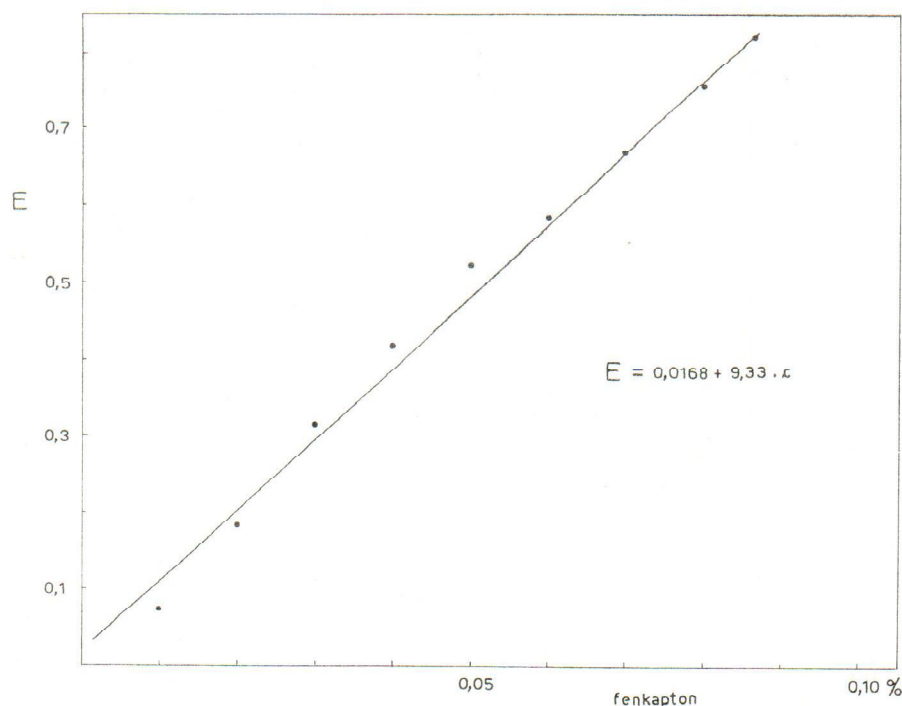
nekoliko miligrama, a detekcijom se mogu ustanoviti mikrogramske količine. Naprotiv, organofosforni insekticidi znatno su manje otrovni, a za njihovu detekciju potrebne su i znatno veće koncentracije. Amino-peroksidna reakcija može se dobro primijeniti i za određivanje organofosforinih insekticida u nekim živežnim namirnicama. Značajno je da ova reakcija registrira samo intaktni otrov, a ne i produkte njegove razgradnje. Kada prestaje otrovnost, prestaje i katalitičko djelovanje tog objekta.

Oksidacijskom reakcijom benzidina, odnosno *o*-dianizidina mogu se veoma uspješno određivati pored organofosforinih insekticida još i karbamatni insekticidi (11). Kao primjeri takve analize prikazani su na slikama 1 i 2 baždarni pravci analitičkih postupaka za određivanje fosfamidona (0,0-dimetil-0-(1-klor-1-N-dietil-karbaminil-1-propen-2-il)-fosfat) benzidinskom i fenkaptona (0,0-dietil-S-(2,5-diklorfenil-tiometil)-



Sl. 1. Baždarni pravac analitičkih postupaka za određivanje fosfamidona

ditiofosfat) *o*-dianizidinskom oksidacijom. Načelno jednake rezultate daju i karbamatni insekticidi, koje Svjetska zdravstvena organizacija preporuča pod oznakom OMS (Organisation mondiale de la santé). Tako je npr. za određivanje insekticida OMS-174 (Banol, 2-kloro-4,5-dimetilfenil-N-metilkarbamat) oksidacijskom reakcijom *o*-dianizidina pronađen baždarni pravac, kojem odgovara jednadžba:

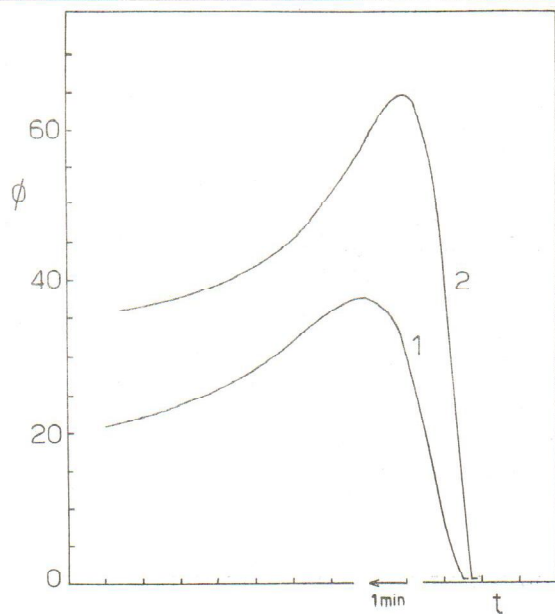


Sl. 2. Baždarni pravac analitičkih postupaka za određivanje fenkaptona

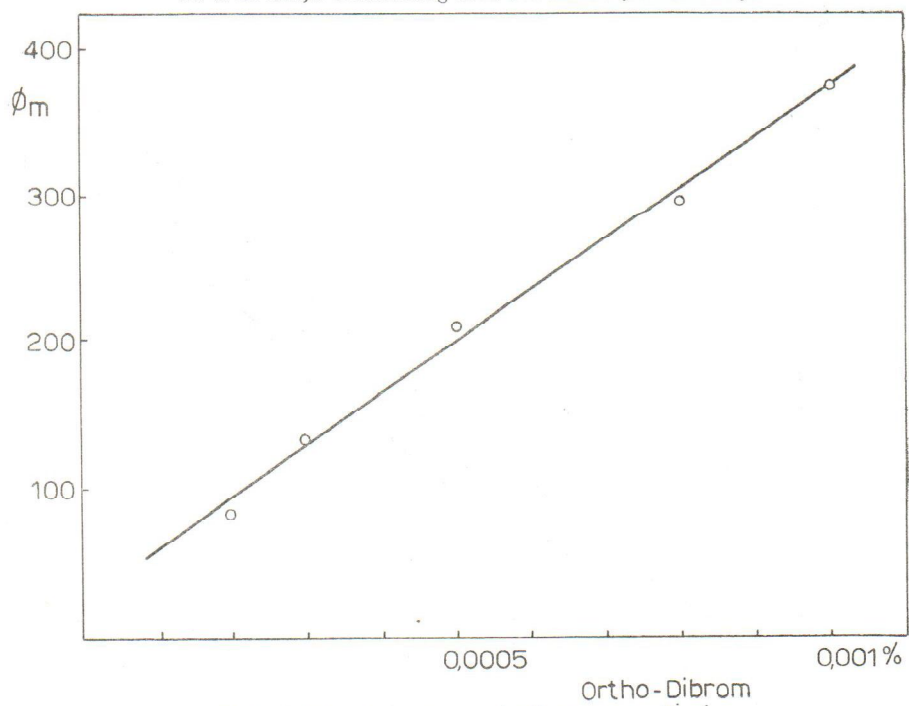
$$E = 0,0494 + 226,6 \cdot c^{\circ}/_{\circ} \cdot 10^4$$

U ovoj jednadžbi E znači ekstinkciju reakcijske otopine za dužinu vala od 450 nm i reakcijsko vrijeme od 60 min, a c je koncentracija karbamata u postocima u reakcijskoj smjesi. Slične jednadžbe, dakako s drugim konstantama, nađene su za veći broj drugih karbamatnih otrova. Budući da se karbamatni insekticidi praktički sve više upotrebljavaju, ova metoda njihove analize imat će, sigurno, veće značenje u budućnosti.

Pri analizi organofosfornih i karbamatnih otrova veoma se uspješno primjenjuju katalitički postupci, koji se temelje na mjerenjima *fluorescencije*, odnosno *kemiluminescencije*. To su također katalitički postupci oksidacije, pri čemu oksidacijski produkti imaju sposobnost fluoresciranja, odnosno kemiluminescencije. Pojave luminiscencije mogu se pak fotoelektričnim mjernim aparatima vrlo uspješno ustanoviti i vremenski pratiti, a to nam uvelike omogućuje detekciju i kvantitativnu analizu otrova (12). Slika 3 prikazuje krivulje vremenskog toka intenziteta *fluorescencije* indolske oksidacije, koja je izazvana različitim koncentracijama (0,01% i 0,025%) organofosfornog insekticida diptereksa. Između



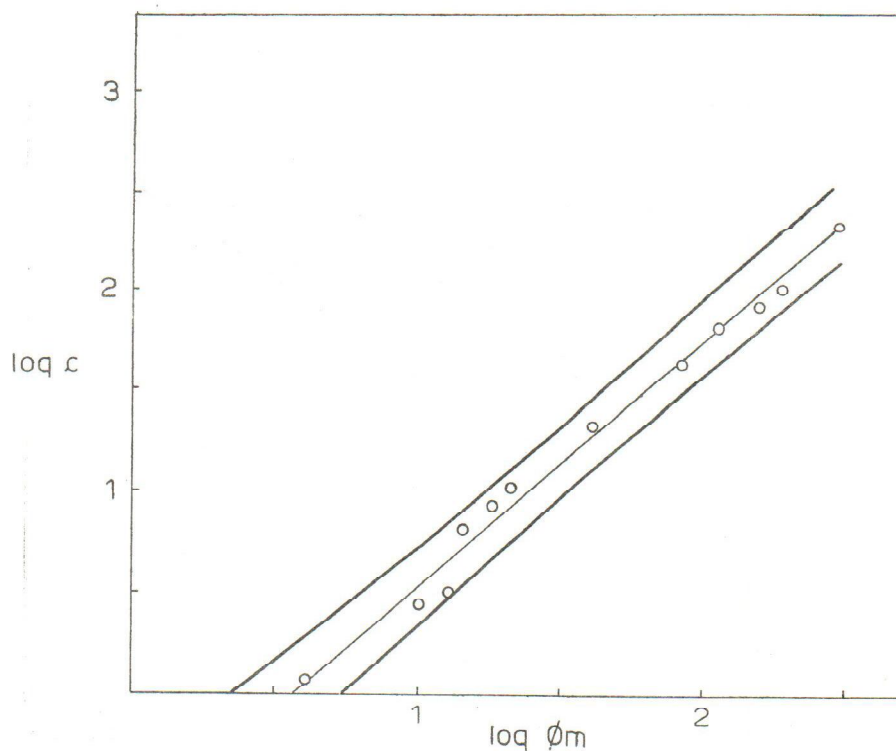
Sl. 3. Krivulja vremenskog toka intenziteta fluorescencije



Sl. 4. Baždarni pravac za određivanje ortodibroma

vrijednosti maksimalnog intenziteta fluorescencije i koncentracije insekticida redovito postoji linearni odnos (Sl. 4 orto-dibrom), a statističkom obradom rezultata dobiju se jednadžbe tih pravaca za izračunavanje koncentracije. Indolskom reakcijom i mjerenjima intenziteta fluorescencije mogu se još dokazati organofosforni insekticidi u granicama količine od 5 do 250 mikrograma, već prema naravi insekticida (13). Za nervne otrove su *B. Gehauf* i *J. Goldenson* ustanovili graničnu količinu detekcije s indolskom reakcijom od samo 0,05 mikrograma (14).

Oksidacijskom reakcijom indola, i mjerenjima intenziteta fluorescencije reakcijske otopine moguća je detekcija i određivanje još i suvremenih karbamatnih insekticida. Granična koncentracija za detekciju sevina (1-naftil-N-metilkarbamat) (OMS 29) iznosi 10 mikrograma u reakcijskoj otopini od 50 ml (15). Slika 5 daje baždarni pravac za kvantitativnu analizu toga insekticida.

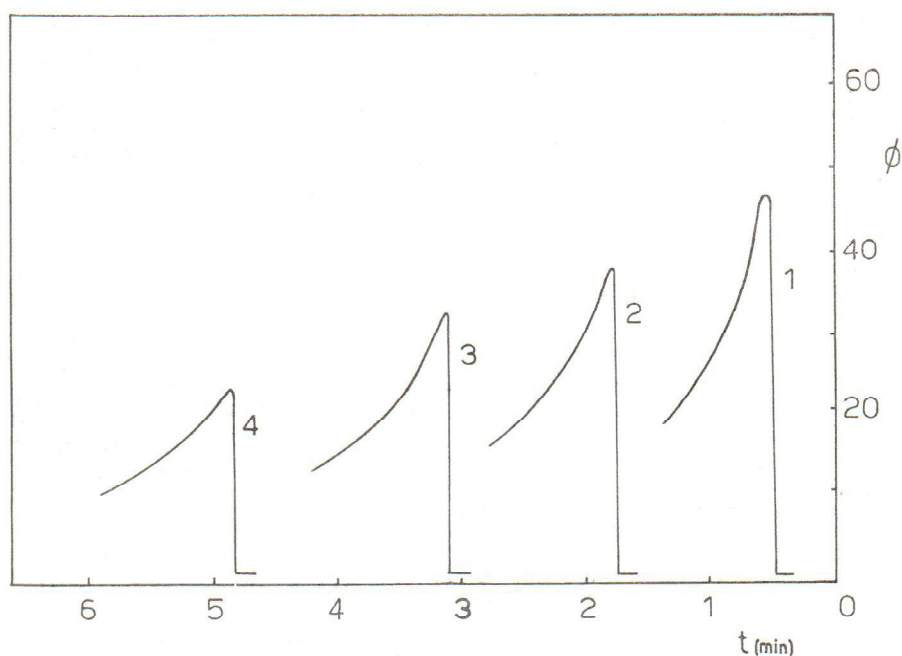


Sl. 5. Baždarni pravac za određivanje insekticida OMS 29

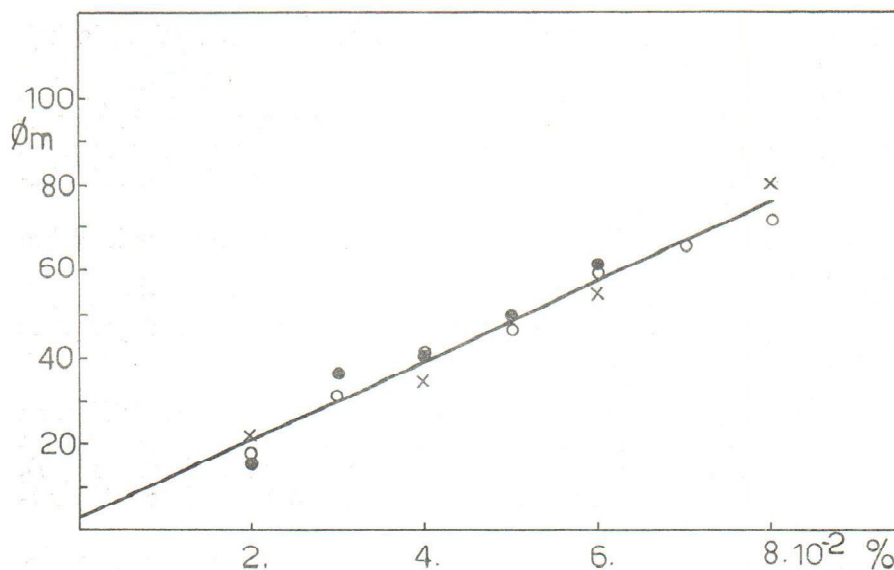
Ditiokarbamati također spadaju u grupu suvremenih insekticida koji nisu još fizikalno-kemijski dovoljno istraženi. Zanimljivo je da ovi spojevi, kao što je npr. vapam (natrijev metil ditiokarbamat), imaju jaku redukativnu moć. Uslijed toga mogu se ovi spojevi oksimetrijski određivati npr. titracijom s diklorfenol-indofenolom, a fotokemijski nakon redukcije tionina kao i metilenskog modrila. U otopinama krvi ditiokarbamati stvaraju methemoglobin (16).

Za detekciju i određivanje organofosfornih otrova može vrlo dobro poslužiti i kemiluminescencija luminola (3-aminofthalhidrazida) kao i lucigenina (N,N'-dimetildiakridiliumnitrata). Oksidacijom luminola, odnosno lucigenina s vodikovim peroksidom u lužnatoj otopini javlja se kemiluminescencija plave, odnosno zelene boje, a organofosforni otrovi katalitički znatno povećavaju intenzitet luminescencije. Na luminolsku reakciju djeluju skoro svi organofosforni nervni otrovi i insekticidi, a na lucigeninsku oksidaciju samo tabun. Luminolskim reagensom mogu se otkriti još minimalne količine od 0,5 mikrograma nervnih otrova (17), dok organofosforni insekticidi pokazuju jasne efekte tek iznad 100 mikrograma u reakcijskoj smjesi od 50 ml (18).

Na slici 6 nacrtane su vremenske krivulje kemiluminescencije za različite koncentracije insekticida rogor (koncentracijski raspon 0,01% do



Sl. 6. Vremenske krivulje kemiluminescencije za različite koncentracije insekticida rogor



Sl. 7. Baždarni pravac za određivanje diazinona

0,004%), a slika 7 prikazuje baždarni pravac za određivanje insekticida diazinon u čistoj otopini (·) i u ekstraktima iz brašna (o) i kristalnog šećera (x) metodom kemiluminescencije luminola.

Ovim kratkim pregledom nisu, dakako, iscrpljene sve mogućnosti optičkih metoda u problematici analize otrova. Smatra se da će stvaranje intenzivno obojenih ili luminescentnih spojeva katalitičkim kemijskim reakcijama uz sudjelovanje otrova i u budućnosti predstavljati dobre temelje za analitičke postupke.

ZAKLJUČAK

Za kvalitativno dokazivanje otrovnih kemijskih elemenata u zraku, na predmetima i u biološkom materijalu može se još uvijek preporučiti klasična emisijska spektrografska metoda. Pri kvantitativnom određivanju elemenata sada su najuspješnije plamena emisijska i atomska apsorpciometrijska spektrografija. Za detekciju i kvantitativnu analizu otrovnih molekula, naročito suvremenih insekticida, vrlo se uspješno primjenjuju razni katalitički procesi u kombinaciji s optičkim fotoelektričnim mjerjenjima.

Literatura

1. Scheller, H.: *Angewandte spektrochemische Analyse*, Verlag Technik, Berlin, 1960, str. 49.
2. Weber, K.: *Plamena fotometrija u službi medicinske kemije*, Arh. hig. rada, 14 (1963).

3. *Slavin, U.*: Atomic Absorption Instrumentation, *Atom. Abs. Newsletter* No 24, 1964, 15.
4. *Massmann, H.*: Determination of Arsenic by Atomic Absorption, *Z. anal. Chem.*, 225 (1967) 203.
5. *Brandenberger, H., Bader, H.*: Bestimmung von Nanogrammengen Quecksilber aus Lösungen, *Helv. chim. Acta*, 50 (1967) 5.
6. *L'vov, B. U.*: Possible Use of a Graphite Cuvette in Atomic Absorption Spectroscopy, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, 8 (1968) 517.
7. *Matoušek, J., Tomeček, I.*: Analyse synthetischer Gifte, Deutscher Militärverlag, Berlin, 1965, str. 264.
8. *Bonevski, R., Weber, K.*: Određivanje hemina i heminskih proteida oksidacijskom reakcijom benzidina, *Acta Pharm. Jug.*, 19 (1969) 95.
9. *Gehauf, B. et al.*: Reaction for Colorimetric Estimation of Some Phosphorus Compounds, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 278.
10. *Weber, K., Matković, J., Palla, Lj.*: Absorpciometrijsko određivanje organofosforinih insekticida, *Arh. hig. rada*, 19 (1968) 477.
11. *Wilhelm, K., Matković, J., Weber, K.*: Die Bestimmung insekticider Carbamate mit Hilfe der Oxydationsreaktion des o-Dianisidins, *Arch. Toxikol.*, 23 (1968) 197.
12. *Weber, K.*: Automatizacija mjerenja na području luminescencije. *Arh. hig. rada*, 17 (1966) 1.
13. *Weber, K., Matković, J., Palla, Lj.*: Određivanje organofosforinih insekticida indolskom reakcijom, *Arh. hig. rada*, 20 (1969) 285.
14. *Gehauf, B., Goldenson, J.*: Detection and Estimation of Nerve Gases by Fluorescence Reaction, *Analyt. Chem.*, 29 (1957) 276.
15. *Skurić, Z., Weber, K.*: Fluorometric Determination of 1-naphthyl-N-methylcarbamate (Sevin), *Proc. Intern. Kongr. f. Arbeitsmedizin*, A III 97 (1966) 59.
16. *Prpić-Majić, D., Weber, K.*: Effect of Dithiocarbamate »Vapam« on the Blood Solution in Vitro, *Proc. Intern. Kongr. f. Arbeitsmedizin*, A III 97 (1966) 533.
17. *Goldenson, J.*: Detection of Nerve Gases by Chemiluminescence, *Analyt. Chem.*, 29 (1957) 877.
18. *Weber, K., Matković, J., Bušljeta, M.*: Die Bestimmung insektiziden Phosphorsäure-Ester mit Hilfe der Chemiluminescenz des Luminols, *Acta Pharm. Jug.*, 19 (1969) 47.

Zusammenfassung

OPTISCHE METHODEN IN DER DETEKTION DER GIFTE

Es wurden optische Laboratoriumsmethoden angeführt und kritisch beleuchtet, die erfolgreich für den Nachweis und die quantitative Bestimmung von Giften benutzt werden können. Hierher gehören spektrographische, spektrophotometrische und luminescenzanalytische Methoden. Letztere Arbeitsmethoden umfassen Messungen der Fluorescenz und Chemiluminescenz.

Die Emissions-Spektralanalyse mit photographischem Strahlungsempfang, kann zum objektiven Nachweis metallischer Gifte empfohlen werden. Sie registriert für ein unbekanntes Objekt durch nur eine spektrographische Aufnahme, bei günstig gewählten Arbeitsbedingungen, alle anwesende metallische Gifte. Für quantitative Bestimmungen entspricht die Atoms-Absorptions-Spektrofotometrie, wesentlich besser besonders bei Verwendung von erhitzten Graphitröhren als Träger der Analysenproben.

Bei der Analyse giftiger Verbindungen verwendet man oft die Absorptions-Spektrophotometrie von Lösungen, sowie auch Messungen der Fluorescenz und Chemiluminescenz. Direkte Messungen der Lichtabsorption der Giftstoffe sind nur selten geeignet.

weil sie nur eine geringe Empfindlichkeit der entsprechenden Analysenmethode ergeben. Optische Methoden in Verbindung mit *katalytischen* Reaktionen, bei welchen dem Gift die Rolle des Katalysators zukommt, führen hingegen zu Analysenverfahren grosser Empfindlichkeit. Als Beispiele für solche Verfahren werden Bestimmungsmethoden der insektiziden Phosphorsäure-Ester und der Carbamate mit Hilfe der Oxydationsreaktionen des Benzidins und *o*-Dianisidins (spektrophotometrische Methode), mit der Oxydationsreaktion des Indols (fluorometrische Methode) und mit der Chemilumineszenz des Luminols (luminometrische Methode) angeführt. Es werden Eichgeraden für solche Bestimmungen angegeben. Es ist wesentlich, dass solche Analysenmethoden nur auf *aktive* Giftstoffe ansprechen, nicht aber auf Gifte, die sich chemisch schon verändert haben. Auch in Nahrungsmitteln kann man mit diesen katalytischen Verfahren Organophosphor-Gifte bestimmen.

Eingegangen am 23. November 1970

*Institut für gerichtliche Medizin
und Kriminalistik der Medizinischen
Fakultät, Zagreb*