Nachweis und Bestimmung geringster Nikotinkonzentrationen in Wasserproben

Von H. R. HEGI, ERIKA FISCHER, ERWIN MÄRKI¹⁾

Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und
Gewässerschutz an der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich
Direktor: Prof. Dr. O. Jaag.

Manuskript eingegangen am 26. Mai 1964

1. Einleitung

Gewässervergiftungen wurden schon in einigen Fällen mit grosser Wahrscheinlichkeit durch das Ablaufenlassen nikotinhaltiger Präparate (z. B. Tabaklauge) verursacht. Zur Abklärung der Ursache von Gewässervergiftungen spielt häufig die chemische Analyse eine entscheidende Rolle. Sie wird dadurch erschwert, dass sich vorerst über die als Ursache der Vergiftung in Frage kommenden Substanzen nur indirekt Vermutungen anstellen lassen, z. B. anhand der topographischen Lage von Gewerbe- und Industriebetrieben. Zudem wird der Giftstoff im Zeitpunkt der Probenahme, die natürlich erst einige Zeit nach dem Auftreten der toxischen Schädigung, z. B. von Fischen, erfolgen kann, nur noch in sehr geringen Konzentrationen im Gewässer vorliegen.

Wir veröffentlichen nachstehend unsere methodischen Arbeiten, zu denen eine mutmasslich durch ein Nikotinpräparat verursachte Fischvergiftung den Anstoss gegeben hat. Die Arbeiten waren auf den möglichst sicheren qualitativen Nachweis und daneben auf die quantitative Bestimmung des Nikotins ausgerichtet. Von ganz besonderer Bedeutung war indessen die Notwendigkeit der Anreicherung des Nikotins aus Wasserproben, in denen es in extrem geringen Konzentrationen vorliegen kann.

Zur Anreicherung des Nikotins, das zur Bildung von Kationen befähigt

¹⁾ Für die praktische Mitarbeit sei Frl. M. HUBER bestens gedankt.

ist, haben wir die Anwendung eines Kationenaustauschers ausprobiert. Ionenaustauscher werden in der Analyse häufig zur Trennung von Stoffgemischen angewandt [1-3]; über deren Anwendung zur Anreicherung eines zu untersuchenden Stoffes sind hingegen bis jetzt in der Literatur noch wenig Angaben zu finden, obwohl sie zu diesem Zweck oftmals geeignet sein dürften. Zur Anreicherung und gleichzeitig zur Entfernung von Begleitstoffen eignet sich auch die bei Nikotinbestimmungen häufig angewandte Extraktion mit organischen Lösungsmitteln unter nachfolgender Reextraktion mit verdünnten Mineralsäuren [4]. Bei Wasserproben von mehreren Litern wäre die Anwendung des Extraktionsverfahrens mit organischen Lösungsmitteln, von denen grössere Mengen gebraucht würden, umständlich; das Ionenaustauschverfahren ist in einem solchen Falle besser zu handhaben. Ist aber das Volumen der Lösung, in der sich das Nikotin befindet, auf einige hundert Milliliter verringert worden, so eignen sich die Extraktion und Reextraktion zur weiteren Anreicherung sowie speziell zur Reinigung. Als weiteres Verfahren zur Reinigung – nicht aber zur Anreicherung des Nikotins – eignet sich die Destillation aus alkalischer Lösung.

Zum eigentlichen Nachweis des Nikotins schien uns die spektrophotometrische Untersuchung im UV am ehesten geeignet [5-8]. Zur Bestätigung des Nachweises kann das Nikotin einer Farbreaktion unterworfen werden, welche ein im sichtbaren Bereich liegendes Absorptionsspektrum ergibt. Beide Methoden erlauben auch eine quantitative Bestimmung. Sollten diese Methoden zum sicheren Nikotinnachweis noch als ungenügend erachtet werden, so kann auch eine dünnschichtchromatographische Untersuchung angeschlossen werden [12], welche indessen als quantitative Methode ungenau ist. Weitere Methoden zur Nikotinbestimmung, wie z. B. die gravimetrischen und titrimetrischen Verfahren nach Fällung mit Kieselwolframsäure, Pikrinsäure oder dgl., die als quantitative Methoden wohl brauchbar sind, sollten in allen Fällen, wo die Spezifität des Nachweises im Vordergrund steht, wie z. B. bei der eingangs erwähnten Aufgabenstellung, nicht angewandt werden.

2. Reagenzien

2.1 für Ionenaustausch, Extraktion und Destillation

Nikotinreinsubstanz (von uns wurde Nicotinum purissimum «Siegfried» verwendet) zur Herstellung von Standardlösungen in 0,1*N*-Schwefelsäure,

Kationenaustauscher DOWEX 50 W, X 4 (50/100 mesh).

Schwefelsäure 10-volumprozentig	{ hergestellt aus konzentrierter Schwefelsäure p.a. (Vorsicht! In Kunststoffampullen gelieferte Stammlösungen für eingestellte Schwefelsäure sind möglicherweise nicht spektralrein).
Schwefelsäure etwa 0,1 n	
Schwefelsäure etwa 0,5 n	

Ammoniak p.a. etwa 7,5prozentig.

Petroläther, durch Ausschütteln mit Säure vorbehandelt: 500 ml Petroläther Ph. Helv. V., mit dreimal 50 ml 0,1 n-Schwefelsäure und 50 ml Wasser schütteln.

Natriumhydroxyd p.a. fest, bzw. 32prozentige Lösung.

2.2 für die Farbreaktion

Puffer pH 6,5 nach Küster-Thiel-Fischbeck: 11,876 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ pro Liter und 9,078 g KH_2PO_4 pro Liter. Von der Na-Salzlösung 313 ml und von der K-Salzlösung 687 ml mischen.

Chloramin 1%: wässrige Lösung von *p*-Toluolsulfonchloramid-Na.

Kaliumzyanid, 1prozentige wässrige Lösung.

Barbitursäure, 1prozentige wässrige Lösung.

Natronlauge, etwa 0,1 n und etwa 2 n.

2.3 für die Dünnschichtchromatographie

Kieselgel G nach Stahl, für Dünnschichtchromatographie « Merck ».

Kalilauge etwa 0,5 n.

Chloroform Ph.H.V.

Äthanol 96prozentig.

Dragendorffreagens, weinsauer: 1,7 g Wismutsubnitrat werden in einer Lösung von 20 g Weinsäure in 80 ml Wasser suspendiert. – 32 g Kaliumjodid werden in 80 ml Wasser gelöst. Die beiden Lösungen werden gemischt. Bei Bedarf wird zu 5 ml der Mischung eine Lösung von 10 g Weinsäure in 50 ml Wasser zugegeben.

3. Geräte

Chromatographierohre mit Hahn, Rohr etwa 150×20 mm.

Destillationsapparatur: Rundkolben mit Ansatz und Liebigkühler mit Vorstoss, Glasschliffverbindungen.

Spektralphotometer für UV und sichtbaren Bereich.

Grundausrüstung für Dünnschichtchromatographie.

4. Arbeitsvorschrift

4.1 Vorbereitung der Säulen

Die Austauschermasse wird zuerst gewogen, dann über Nacht in entsalztem Wasser quellengelassen und ausgewaschen. 6 g DOWEX 50 W (gewogen in feuchtem Zustand, wie es aus der Originalpackung kommt, d. h. mit 65–71% Feuchtigkeit) werden in ein Chromatographierrohr auf eine Schicht Glaswolle eingefüllt. Bei einem Rohrdurchmesser von etwa 2 cm ergibt diese Austauschermenge eine Schichthöhe von ungefähr 6 cm. Jede Säule wird dreimal mit 50 ml 7,5prozentigem Ammoniak gewaschen, mit 100 ml 10prozentiger Schwefelsäure regeneriert und mit entsalztem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen.

Eine Säule ist für höchstens 2,25 l Wasserprobe zu verwenden. Falls man grössere Wassermengen aufarbeiten will, sind mehrere solche Säulen zu bereiten und Anteile von 2,25 l durch je eine Säule durchlaufen zu lassen.

4.2 Ionenaustausch

Die Probe wird mit einer Geschwindigkeit von höchstens 30 ml pro Minute durch die Säule geschickt. Diese enthält nun das Nikotin, welches mit 7,5prozentigem Ammoniak eluiert werden kann. Pro 6 g Austauscher verwendet man 150 ml Ammoniak, welches mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 ml pro Minute durchgeschickt wird.

Sollten die zu untersuchenden Proben mehr als etwa 1 mg Nikotin/l enthalten, so kann auf das Anreichern mittels Ionenaustauscher verzichtet werden.

4.3 Extraktion

Je 150 ml ammoniakalisches Eluat werden mit 1,5 ml 32prozentiger Natronlauge versetzt und mit viermal 150 ml Petroläther durch Ausschütteln im Scheidetrichter extrahiert. Die vereinigten Petrolätherauszüge (600 ml) werden einmal mit 7 ml und einmal mit 3 ml entsalztem Wasser gewaschen und mit 20 + 20 + 10 ml 0,1*N* Schwefelsäure geschüttelt. Diese Säuremenge genügt auch für das doppelte Volumen Petroläther.

4.4 Destillation

Die vereinigten schwefelsauren Auszüge werden in einem etwa 200 ml fassenden Destillationskölbchen mit 2 g Natriumhydroxyd p.a. alkalisch gemacht. Als Vorlage dienen 20 ml 0,5*N* Schwefelsäure; es wird mit eingetauchtem Vorstoss destilliert. Wenn etwa 40 ml übergegangen sind, wird die Destillation unterbrochen, nach dem Abkühlen dem Destillations-

gut 20 ml entsalztes Wasser zugefügt und es werden weitere 20 ml überdestilliert. Das Destillat wird mit entsalztem Wasser auf 100 ml ergänzt und enthält die gesamte Nikotinmenge der ursprünglichen Wasserprobe in 0,1 *n* Schwefelsäure.

4.5 *Spektrophotometrische Untersuchung im UV*

Vom Destillat ist im Spektralphotometer zwischen 215 und 280 nm eine Absorptionskurve aufzunehmen und mit einer Standardkurve in 0,1 *n* Schwefelsäure (Nikotingehalt im Bereich desjenigen des zu untersuchenden Destillats) zu vergleichen. Der Verlauf der Kurve gibt über die Identität Auskunft, während aus dem Wert im Maximum bei 259 nm der Nikotingehalt der Probe berechnet werden kann.

Es dürfte im konkreten Falle dem Analytiker überlassen sein, zu entscheiden, ob die von WILLITS [6] sowie von WALTZ [7] angegebene Korrektur zur Berechnung des Nikotingehaltes, basierend auf der Annahme eines geradlinigen Störspektrums, das von Begleitsubstanzen aus Tabak stammt, anzuwenden sei. Ein Störspektrum, stammend von im Wasser ubiquitär vorkommenden Stoffen, ist bei der Berechnung nicht zu berücksichtigen. Die Lösung ist anschliessend mit Ammoniak alkalisch zu machen und wiederum zwischen 215 und 280 nm zu spektrophotometrieren. Nikotin zeigt dabei die in Abschnitt 5.5 beschriebene leichte Verschiebung von Maximum und Minimum, wobei sich auch die Extinktion beim Maximum und Minimum in charakteristischer Weise ändert. Der Einfluss der Verdünnung durch die Ammoniakzugabe auf die Extinktion ist zu berücksichtigen.

4.6 *Farbreaktion und spektrophotometrische Untersuchung im sichtbaren Bereich*

Mit dem schwefelsauren Destillat kann eine weitere spektrophotometrische Untersuchung, basierend auf der Bildung eines Farbstoffes, vorgenommen werden. 50 ml des Destillats, welche nach Möglichkeit zwischen 0,1 und 1 mg Nikotin enthalten, werden zuerst mit 2 *n*, dann mit 0,1 *n* Natronlauge auf einen pH-Wert von 6,5–7 gebracht und mit Puffer pH 6,5 auf 100 ml aufgefüllt. 10 ml davon werden mit je 1 ml Kaliumzyanid und Chloramin versetzt, während genau 5 min bei 25° stehengelassen, dann mit einer Mischung von 20 ml Puffer pH 6,5 und 10 ml Barbitursäure versetzt und mit Puffer pH 6,5 auf 50 ml ergänzt. Nach jedem Reagenszusatz soll gut gemischt werden. Nach einstündigem Stehenlassen bei 25° wird gemessen. Die Nullprobe und die Standardreihe werden wie die Proben behandelt; es ist hierbei auch von 0,1 *n*

schwefelsauren Lösungen auszugehen. Das mit Nikotin gebildete Reaktionsprodukt ist orangebraun. Im Spektralphotometer wird zwischen 450 und 550 nm eine Absorptionskurve aufgenommen, je nach dem Gehalt bei einer Schichtdicke von 1 bis 5 cm. Die Kurve wird mit derjenigen, die mit Standardlösungen erhalten wird, in ihrem Verlauf qualitativ verglichen (Bestätigung des Nachweises). Daneben wird zur Berechnung des Nikotingehaltes die Extinktion beim Maximum (505 nm) herangezogen.

4.7 *Dünnschichtchromatographie*

Glasplatten sind mit einer Mischung aus 20 g Kieselgel G «Merck» und 40 ml 0,5% Kalilauge zu beschichten (zur Herstellung der Mischung während 30 Sekunden im Erlenmeyer mit Glasstopfen kräftig schütteln!). Die Platten sind 10 min an der Luft, dann 30 min im Trockenschrank bei 100° zu trocknen.

Ein Teil des Destillats (s. Abschnitt 4.4) (z. B. 20 ml) wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und viermal mit demselben Volumen (z. B. 20 ml) Petroläther extrahiert. Der Petrolätherauszug wird mit möglichst wenig Wasser gewaschen, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und sorgfältig, am Schluss ohne zu erwärmen, so weit eingeeengt, als zum Auftragen auf die Platten erforderlich ist.

Neben dem Petrolätherauszug werden auf weiteren Startflecken verschiedene Mengen von Nikotin, gelöst in Äthanol, aufgetragen (z. B. 10 bis 50 γ Nikotin). Lösungsmittel zum Chromatographieren: Chloroform/Äthanol 96prozentig, im Verhältnis 9:1. Das Lösungsmittel wird 10 cm weit über die Startpunkte laufengelassen. Die Platten sind an der Luft zu trocknen und dann mit weinsaurem Dragendorffreagens zu besprühen. Nikotin gibt auf gelbem Grund einen bräunlichroten Fleck, R_f etwa 0,5; weniger als 10 γ Nikotinbase sind noch eindeutig wahrnehmbar.

5. Eigene Versuche, Anmerkungen

5.1 *Vorbereitung der Säule*

Die Säule muss zuerst mit Ammoniak gewaschen werden, weil sonst beim Eluieren des Nikotins im UV absorbierende Substanzen aus dem Austauscher herausgelöst werden.

5.2 *Ionenaustausch*

In Vorversuchen wurde durch Messungen im Spektralphotometer geprüft, unter welchen Bedingungen das Nikotin quantitativ von der

Säule zurückgehalten werde. Falls die Säule so bereitet wurde, wie wir es in der Arbeitsvorschrift angegeben haben, wurde bei 3 l Leitungswasser, bzw. 2,5 l Leitungswasser mit 10% städtischem, vorgeklärtem Abwasser, noch kein Durchbruch des Nikotins festgestellt. Die Anwendung von 2,25 l Wasserprobe dürfte deshalb unbedenklich sein; immerhin empfiehlt sich die spektrophotometrische Kontrolle einzelner Fraktionen des Durchlaufs.

Dann wurden Leitungswasserproben, welchen wir verschiedene Mengen Nikotin zugesetzt hatten, durch den Austauscher geschickt und in Anteilen von je 50 ml 7,5prozentigem Ammoniak eluiert. Das Nikotin konnte nahezu quantitativ in den Eluatn wiedergefunden werden, nämlich 96,5 bis 100% des eingemessenen Nikotins.

5.3 Extraktion

Zuerst prüften wir den verwendeten Petroläther: Wir extrahierten 300 ml mit dreimal 50 ml 0,1*n* Schwefelsäure. Die Säurefraktionen wiesen im Bereich von 215 bis 280 nm von Fraktion zu Fraktion geringere Extinktionen auf; die dritte Fraktion war praktisch spektralrein.

Um das Nikotin möglichst vollständig als Base freizusetzen, wurden auf 100 ml ammoniakalisches Eluat 1 ml 32prozentige Natronlauge beigefügt.

Weiter wollten wir feststellen, welche Rolle die zur Extraktion verwendete Petroläthermenge spiele. Wir fügten auf 50 ml Ammoniak 0,1 mg und 1 mg Nikotin zu und schüttelten mit 50, 75, 100 und 200 ml Petroläther aus. Die besten Werte resultierten, wenn das Verhältnis Ammoniak zu Petroläther (Gesamtmenge) 1:4 gewählt wurde; es wurden hierbei 96, bzw. 93% des eingemessenen Nikotins wiedergefunden, während die Ausbeute bei einem Verhältnis 1:2 nur bei etwa 80% lag. Bei Anwendung von blossen Petroläther ist die Reextrahierbarkeit mit Säure sehr gross; ein Zusatz von Chloroform, der die Anwendung von weniger Petroläther ermöglichen würde, verringert sie beträchtlich.

5.4 Destillation

Durch die Destillation werden die aus dem Wasser stammenden, in das Extrakt gelangenden, geringfügigen Störspektren praktisch völlig beseitigt. Kontrolldestillationen zeigten, dass das Nikotin quantitativ übergeht; es wurden 100% des eingemessenen Nikotins im Destillat wiedergefunden.

Die Kombination der Ionenaustausch-, Extraktions- und Destillationsmethode wurde bei Proben aus Leitungswasser, dem wir 10% vorgeklärtes städtisches Abwasser (durch Papierfilter filtriert) und Nikotin zugesetzt hatten, angewandt. Dabei wurden bei Zugabe von 1 mg Nikotin auf 5 l Probe 83% des Nikotins wiedergefunden. Die Absorptionskurve war mit derjenigen von reinem Nikotin praktisch identisch.

5.5 Spektrophotometrische Untersuchung im UV

Es wurden mehrere Spektren von Nikotinstandardlösungen in 0,1*n* Schwefelsäure, ferner in 7,5prozentigem Ammoniak aufgenommen. Im sauren sowie im alkalischen Milieu lagen Maxima und Minima bei den in der Literatur [5-8] angegebenen Wellenlängen. Bei 10 mg Nikotin/l und einer Schichtdicke von 10 mm betrug die Extinktion in der schwefelsauren Lösung beim Maximum (259 nm) 0,323, beim Minimum (226 nm) 0,013, in der ammoniakalischen Lösung beim Maximum (261 nm) 0,189 und beim Minimum (229 nm) 0,057. Oberhalb 280 nm absorbiert Nikotin weder in saurer noch in alkalischer Lösung. Die Messungen wurden mit dem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II durchgeführt. Auch der Verlauf der Kurven entsprach den in den erwähnten Publikationen enthaltenen Angaben und graphischen Darstellungen.

Um festzustellen, ob aus Wasser, bzw. städtischem Abwasser, bei der vorgeschriebenen Aufarbeitung ubiquitäre Störsubstanzen auftreten, wurde eine Probe mit 10% städtischem Abwasser und 90% Leitungswasser ohne Nikotinzugabe extrahiert und destilliert. Das in 0,1*n* Schwefelsäure aufgenommene Destillat absorbierte im Bereich von 215 bis 280 nm praktisch nicht, während im schwefelsauren Auszug des Petrolätherextraktes (vor der Destillation) noch eine über einen grossen Wellenlängenbereich ziemlich gleichmässige Extinktion (um 0,02 bei einer Schichtdicke von 10 mm) gemessen worden war. Die spektrophotometrische Untersuchung im UV wird also durch normale Wasser- und Abwasserkomponenten bei der vorgeschriebenen Aufarbeitung der Proben praktisch nicht gestört.

Es interessierte uns ferner, ob störende Substanzen aus einem Tabakextrakt (v.a. Nebenalkaloide), welche mehr oder weniger in handelsübliche Nikotinpräparate gelangen können, den Verlauf der Absorptionskurve erheblich ändern. 1 g Tabak wurde mit dreimal 50 ml 0,1*n* Schwefelsäure während 15 min unter leichtem Erwärmen extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit 2 g Natriumhydroxyd alkalisch gemacht und wie in der Arbeitsvorschrift beschrieben destilliert. Der Verlauf der

zwischen 215 und 280 nm aufgenommenen Kurve entsprach annähernd demjenigen von reinem Nikotin in 0,1 *n* Schwefelsäure.

5.6 Farbreaktion und spektrophotometrische Untersuchung im sichtbaren Bereich

Der Bestimmung liegt folgende Farbreaktion zugrunde: Bei der Einwirkung von Brom- oder Chlorzyan auf Pyridinderivate entstehen bei Anwesenheit primärer aromatischer Amine (oder verwandter Stoffe, z. B. Barbitursäuren) farbige Schiff'sche Basen des Glutaconaldehyds (Polymethinfarbstoffe) [9].

Wir änderten die Vorschrift von ASMUS [10] insofern ab, als wir von 0,1 *n*-schwefelsauren Lösungen ausgingen, weil die Bestimmung mit dem Destillat, das nach der in Abschnitt 4.4 angegebenen Vorschrift erhalten wird, auszuführen ist. 50 ml Destillat wurden neutralisiert und mit Puffer pH 6,5 auf 100 ml aufgefüllt. Geprüft wurden Standardreihen mit 0,01–0,1 mg Nikotin in 10 ml mit Puffer versetzter Lösung. Da nur die Werte gleichzeitig angesetzter Reihen schöne Übereinstimmung zeigten, ist auf die in der Photometrie allgemein übliche Forderung, dass Standardreihen und Proben gleichzeitig angesetzt werden, speziell Gewicht zu legen.

Wenn die 10 ml gepufferter Lösung (entsprechend 5 ml Destillat), welche für die Farbreaktion verwendet wurden, 0,1 mg Nikotin enthielten (= 20 mg Nikotin/l Destillat), stellten wir bei einer Schichtdicke von 10 mm bei 505 nm eine durchschnittliche Extinktion von 0,35 fest. Die Farbreaktion ist also ungefähr halb so empfindlich wie die spektrophotometrische Bestimmung im UV in saurer Lösung.

5.7 Spezifität des vorgeschriebenen Verfahrens

Pyridin und manche Pyridinderivate, speziell mit Nikotin nahe verwandte Stoffe, weisen im UV ähnliche Absorptionsspektren auf wie das Nikotin. Deshalb schreiben wir die möglichst genaue Aufnahme der Absorptionsspektren vor; falls sie mit denjenigen des Nikotins praktisch identisch sind, so dürfte mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die Anwesenheit von Nikotin oder Tabakextrakten zu schliessen sein.

Auch die Farbreaktion (s. Abschnitt 5.6) wird von Pyridin und manchen seiner Derivate gegeben. Die Spektren der gebildeten Farbstoffe dürften aber doch eine teilweise Differenzierung erlauben; ASMUS [9,10] beschreibt z. B. den Unterschied der Absorptionskurven der aus Pyridin und Nikotin gebildeten Farbstoffe.

5.8 Empfindlichkeit des vorgeschriebenen Verfahrens

Bei der Aufarbeitung nach unserer Vorschrift ist das in 2,25 l Probe enthaltene Nikotin nach dem Ionenaustausch in 150 ml Eluat enthalten. Dadurch wird die Lösung 15mal konzentrierter. Durch die nach der Extraktion des Eluats mit Petroläther erfolgte Reextraktion mit gesamt 50 ml 0,1 *n* Schwefelsäure wird die Konzentration wiederum dreimal erhöht, während durch die Destillation wieder eine Verdünnung 1:2 erfolgt. Das Destillat ist somit an Nikotin 22,5mal konzentrierter als die Probe. Im Destillat ist bei einer Schichtdicke von 50 mm zur Erreichung einer Extinktion von 0,1 (beim Maximum 259 nm), welche wir für den Nachweis von Nikotin anhand der Absorptionskurve im UV als untere Grenze annehmen möchten, eine Konzentration von etwa 0,6 mg Nikotin/l Messlösung, d. h. von etwa 0,027 mg Nikotin/l Probe erforderlich. Natürlich kann man eine weitergehendere Anreicherung vornehmen, indem man ein grösseres Probenvolumen anwendet und z. B. Extraktion und Reextraktion wiederholt. Es dürfte auf diese Weise möglich sein, Nikotin in der Konzentration von wenigen γ /l Probe nachzuweisen.

6. Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung von Nikotin vorgeschlagen, dessen Anwendung für die Abklärung der Ursache von Gewässervergiftungen geeignet sein dürfte. Daneben dürfte es zur Untersuchung von Wasserproben auf Nikotin in allen andern Fällen zu empfehlen sein, eventuell unter Vornahme von Vereinfachungen bei der Aufarbeitung. Zur Aufarbeitung der Proben nach unserer Vorschrift werden nacheinander das Kationenaustausch-, Extraktions- und Destillationsverfahren angewandt, zum Nachweis und zur Bestimmung die Spektrophotometrie und die Dünnschichtchromatographie.

LITERATURVERZEICHNIS

Ionenaustausch

- [1] O. SAMUELSON, *Ion Exchangers in Analytical Chemistry* (Wiley & Sons, New York 1952).
- [2] K. DORFNER, *Ionenaustauscher* (W. de Gruyter & Co., Berlin 1963).
- [3] E. HAEBERLI, *Pharmaceut. Acta Helv.* 34, 65 (1959).

Extraktion, Destillation

- [4] A. WENUSCH, *Z. Unters. Lebensm.* 67, 601 (1934).

Spektrophotometrie im UV

- [5] M. SWAIN, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1341 (1949).
- [6] C. O. WILLITS, Anal. Chemistry 22, 430 (1950).
- [7] P. WALTZ, Mitt. Geb. Lebensm'unters. u. Hyg. 50, 159 (1959).
- [8] K. ESCHLE, Mitt. Geb. Lebensm'unters. u. Hyg. 50, 258 (1959).

Farbreaktion und Spektrophotometrie im Sichtbaren

- [9] F. FEIGL, *Tüpfelanalyse*: II. organischer Teil, S. 283 (Akad. Verlagsges., Frankfurt a. M., 4. Aufl., 1960).
- [10] E. ASMUS, Z. anal. Chem. 185, 201 (1962).
- [11] E. ASMUS, Z. anal. Chem. 187, 33 (1962).

Dünnschichtchromatographie

- [12] K. RANERATH, *Dünnschichtchromatographie* (Verl. Chemie, Weinheim, 1962).