

Zeitschrift:	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Herausgeber:	Bundesamt für Gesundheit
Band:	45 (1954)
Heft:	6
Artikel:	Quantitative Papierchromatographie mit dem photoelektrischen Leukometer. 7. Mitteilung über Anwendung der Papierchromatographie auf lebensmittelchemische Probleme
Autor:	Sulser, H.
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-984047

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 28.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Quantitative Papierchromatographie mit dem photoelektrischen Leukometer

7. Mitteilung über Anwendung der Papierchromatographie auf lebensmittelchemische Probleme

Von *H. Sulser*

(Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes, Bern)

I. Einleitung

In einer früheren Mitteilung¹⁾ beschrieben wir eine neue Methode der quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen auf optischem Weg mittels des Spektrallinienphotometers, welche sich in vielen Fällen als gut brauchbar erwiesen hat²⁾. Dabei sind zur vollständigen Ausmessung eines Fleckens allerdings 5—10 Verschiebungen des Photometerspaltes und Ablesungen an der Skala mit anschliessender graphischer Auswertung notwendig. Da ausserdem ein recht kostspieliger Apparat verwendet wird, scheinen der allgemeinen Anwendbarkeit dieser Methode aus praktischen Gründen gewisse Grenzen gesetzt zu sein. Das im Folgenden beschriebene Verfahren ist weitgehend frei von diesen Nachteilen.

Zur schnellen und objektiven Beurteilung des Weiss- und Farbgehaltes von Zellstoff, Papier (Filter), keramischen Erzeugnissen, Textilien, Anstrichen usw. wird mit Erfolg das sog. Leukometer herangezogen. Kleinste Unterschiede im Schwärzungsgrad bzw. Farbgehalt können mit diesem Instrument einwandfrei erfasst werden. Wir vermuteten nun, dass sich dasselbe auch zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen eignen werde, was dann auch der Fall war und worüber in der Folge berichtet wird. Da sich der Apparat zur Feststellung des Weiss- und Farbgehaltes fester und pulverförmiger Stoffe und auch von gefärbten Flüssigkeiten ganz allgemein anwenden lässt und nicht übermäßig kostspielig ist, erscheint dessen Anwendung, im Gegensatz zum Spektrallinienphotometer, auch in kleineren Laboratorien möglich und zweckmässig. — Von den speziellen Anwendungsmöglichkeiten des Gerätes in der Praxis sei hier noch die objektive Beurteilung von Milchschmutzproben in Kontrolllaboratorien, des Ausmahlungsgrades von Mehlen und von «Filth»-Testen aller Art erwähnt.

II. Die quantitative Auswertung mit dem Leukometer

A. Prinzip der Methode

Die optischen Methoden («direkte Methoden»³⁾) zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen zerfallen in zwei Gruppen, nämlich in solche mit durchfallendem und solche mit auffallendem bzw. reflektiertem Licht. Zur

ersten Gruppe gehören alle zur Zeit hauptsächlich gebräuchlichen Verfahren wie die Densitometrie und die photometrische Auswertung des durchsichtig gemachten Elektrophoresestreifens nach *Grassmann* und *Hannig*⁴⁾, ferner auch unsere Methode der Messung an Diapositiven bzw. Negativen¹⁾. In allen Fällen liegt der Messung das photoelektrische Prinzip zugrunde.

Dagegen ist uns von Methoden, welche auf der Registrierung der Reflektionsintensität beruhen, bisher nur diejenige von *Röttger*⁵⁾ bekannt. Dabei wird das nicht durchsichtig gemachte Elektropherogramm an einem Lichtstrahl (Spaltblende) vorbeigeführt. Der reflektierte Strahl trifft auf eine Photozelle, deren Strom von einem Lichtmarkengalvanometer gemessen wird. Für jede getrennte Fraktion ist naturgemäß eine Reihe von Messungen erforderlich. Dieses photoelektrische Gerät besitzt aber den Vorteil einer Zeitersparnis im Hinblick darauf, dass sich ein Durchsichtigmachen des Elektrophoresestreifens erübrigst. Außerdem kann inhomogenes Filterpapier gleichfalls photoelektrisch ausgewertet werden, was mit der Methode von *Grassmann* nicht möglich ist⁵⁾.

Bei der von uns hier neu vorgeschlagenen Methode wird im Prinzip ebenfalls mit reflektiertem Licht gearbeitet, die Messanordnung ist jedoch ganz anders als bei *Röttger*. Sowohl die Grösse wie die Farbstärke eines Fleckens auf dem Papier wird mit einer einzigen Messung registriert, wobei man eine Lochblende von geeignetem Durchmesser verwendet. Dadurch kann speziell bei grösseren Serien erheblich an Zeit und Arbeit gespart werden. Voraussetzung ist natürlich eine eindeutige Abtrennung der im Flecken enthaltenen Substanz von andern Komponenten. Durch die automatische Erfassung der beiden erwähnten Grössen erhält die Methode für die Praxis eine Zuverlässigkeit und Anwendbarkeit, welche z.B. die Densitometrie oder Planimetrie nicht bieten können⁶⁾.

Die Apparatur^{*)} besteht aus zwei Teilen, nämlich dem eigentlichen Messkörper (Leukometer) und dem Galvanometer zur Anzeige des Photostromes.

Die im Leukometer eingebaute Photozelle ist ein Selenphotoelement, das ohne äussere Vorspannung unmittelbar einen Photostrom liefert, der der Helligkeit des Messobjektes proportional ist. Trägt man nun graphisch die Substanzkonzentration der Flecken gegen den gemessenen Photostrom auf, so ergibt sich ein geradliniger Verlauf, wie aus den späteren Diagrammen hervorgeht.

B. Die Messung mit dem Leukometer

1. Die Art und Weise der Messung

In Fig. 1 ist das Leukometer auf dem zugehörigen Stativ im Schnitt dargestellt. Zur allseitigen, gleichmässigen Ausleuchtung der Probenfläche sind sechs 4-V-Glühlampen (je 1,2 W) kranzförmig um die Photozelle in den Messkörper eingebaut. Vor der Zelle ist eine Gitterblende angeordnet, die die an der Proben-

^{*)} Bezugsfirma: Dr. B. Lange, Berlin.

Vertreter für die Schweiz: AG für Messapparate, Bern.

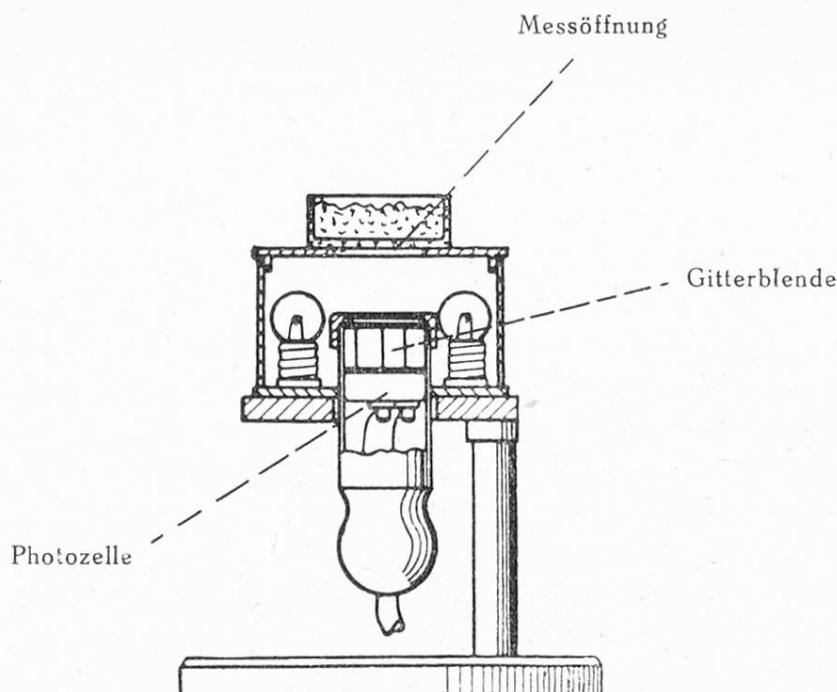


Fig. 1

fläche spiegelnd reflektierten Strahlen abschirmt, so dass der Glanz des Messobjektes den Messwert nicht beeinflusst. Die Probenfläche ist durch eine kreisförmige Öffnung von 40 mm Durchmesser in der Abschlussplatte des Messkörpers begrenzt. Für unsere Zwecke ist sie nicht erforderlich und kann abgeschraubt werden, da wir zur Messung ohnehin eine Lochblende verwenden, welche mit verschiedenen Einsätzen versehen ist, deren Durchmesser entsprechend der zu untersuchenden Serie gewählt wird. Die Lochblende weist außerdem eine ringförmige Erhöhung auf zum Einsetzen des Messkörpers.

Von besonderer Bedeutung ist die Vorrichtung zur Registrierung der winzigen Photoströme. Man erreicht hier eine wesentliche Erhöhung der Empfindlichkeit durch die Anwendung des Multiflex-Galvanometers als Messinstrument. Seine 200 mm lange Lichtzeigerskala gestattet eine genaue parallaxenfreie Ablesung. Durch Unterdrückung des Nullpunktes bis zur zehnfachen Skalenlänge erhält man bei diesem Gerät Vollausschlag für jede beliebige Serie von Flecken oder Teilbereiche daraus. Unterschiede, die für das Auge kaum merkbar sind, können auf diese Weise noch genau erfasst werden.

Bei den von uns bisher durchgemessenen Chromatogrammen (Aminosäuren, Zucker) erwies sich eine Unterdrückung des Nullpunktes um 1—2, in besondern Fällen (Flecken sehr schwach gefärbt) aber höchstens 5 Skalenlängen als ausreichend. Eine allzu starke Erhöhung der Empfindlichkeit ist sogar in vielen Fällen nicht erwünscht, wie aus den späteren Ausführungen hervorgeht. Bei geeignetem Vorgehen erhält man eine lineare Beziehung zwischen Galvanometerausschlag und Substanzkonzentration im Fleck, ähnlich wie wir sie bei der Messung mit dem Spektrallinienphotometer festgestellt haben. Die hier beschriebene Methode führt aber viel einfacher und schneller zum Ziel.

Für den Betrieb der Beleuchtungslampen des Leukometers ist ein 4-V-Akkumulator am besten geeignet. Wird der Strom dem Netz entnommen, so muss unbedingt ein magnetischer Konstanthalter vorgeschaltet werden. Reste von Stromschwankungen bleiben so aber doch noch erhalten, da das System sehr empfindlich ist. Demgegenüber kann die Beleuchtungseinrichtung des Galvanometers über einen Transformator ohne weiteres ans Netz angeschlossen werden.

Im allgemeinen arbeiten wir ohne Farbfilter. In gewissen Fällen kann aber ein solches zu einem gleichmässigeren Kurvenverlauf führen. Mehrere Farbfilter sind dem Apparat beigegeben und werden auf die Gitterblende aufgelegt und mit dem Fassungsring gehalten (Fig. 1).

Aus Abbildung 1 ersieht man die ganze Apparatur und Messanordnung (ohne Akkumulator).

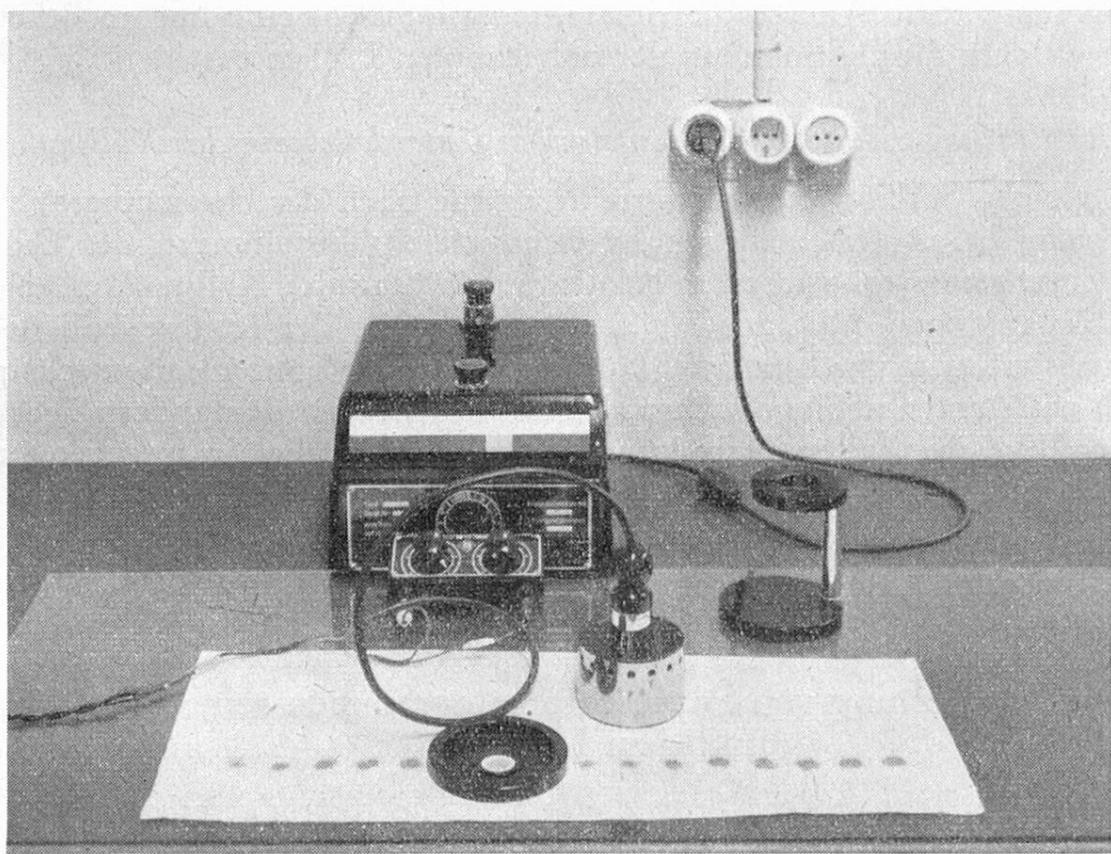


Abb. 1

Praktisch gestaltet sich damit die Messung mit dem Leukometer wie folgt:

Zuerst wird der mechanische Nullpunkt des Galvanometers, ohne Messtrom, kontrolliert. Dann wird das Leukometer angeschlossen und mit dem Regelwiderstand (Vorschaltkästchen) der «Blindwert» des Papiers auf den Wert 100 der Galvanometerskala eingestellt. Nach jeder Messung muss dieser «Blindwert» nachkontrolliert und eventuell wieder auf die Marke eingestellt werden. Nun schiebt man die Lochblende auf den stärksten Fleck der zu messenden Serie, setzt

den Leukometermesskörper in den Blendenring und bestimmt den Galvanometerausschlag. In der Regel muss nun derselbe vergrössert werden, damit der Skalenbereich besser ausgenützt wird. Dies wird durch Unterdrückung des Nullpunktes mittels Torsion des Spannbandes erreicht: man stellt wieder auf den «Blindwert» ein und verschiebt jetzt die Lichtmarke mit dem in Abb. 1 gut erkennbaren grossen Torsionsknopf um den geeigneten Betrag, eventuell um die ganze Skalenlänge, worauf mit dem Potentiometer wieder auf die Marke 100 eingestellt wird. Wenn nötig muss dieser Vorgang 1 oder mehrmals wiederholt werden. Hat man so die gewünschte Empfindlichkeit erhalten, dann kann die eigentliche Messung vor sich gehen. Ein Fleck nach dem andern wird mittels Leukometer und Lochblende durchgemessen. Den am Galvanometer jeweils abgelesenen Wert trägt man auf mm-Papier (halblogarithmisch) graphisch auf, und man erhält innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereiches als Funktion desselben (Abszisse) und des Galvanometerausschlages (Ordinate, logarithmisch) eine lineare Beziehung, anhand welcher die Bestimmung der unbekannten Proben geschieht.

2. Der Einfluss einer verschiedenen starken Unterdrückung des Nullpunktes

Die gleiche Sorbit-Verdünnungsreihe wurde nach der chromatographischen Entwicklung bei 3 verschiedenen Empfindlichkeitseinstellungen des Galvanometers durchgemessen, und zwar bei Unterdrückung des Nullpunktes um $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Skalenlängen. Wie aus Fig. 2 hervorgeht, ist der letztere Fall dadurch charakterisiert, dass der Kurvenverlauf mit steigender Konzentration schon relativ früh nach unten abbiegt, während die Linearität bei den andern über einen grösseren Bereich erhalten bleibt bzw. die Kurve schliesslich in entgegengesetzter Richtung abbiegt.

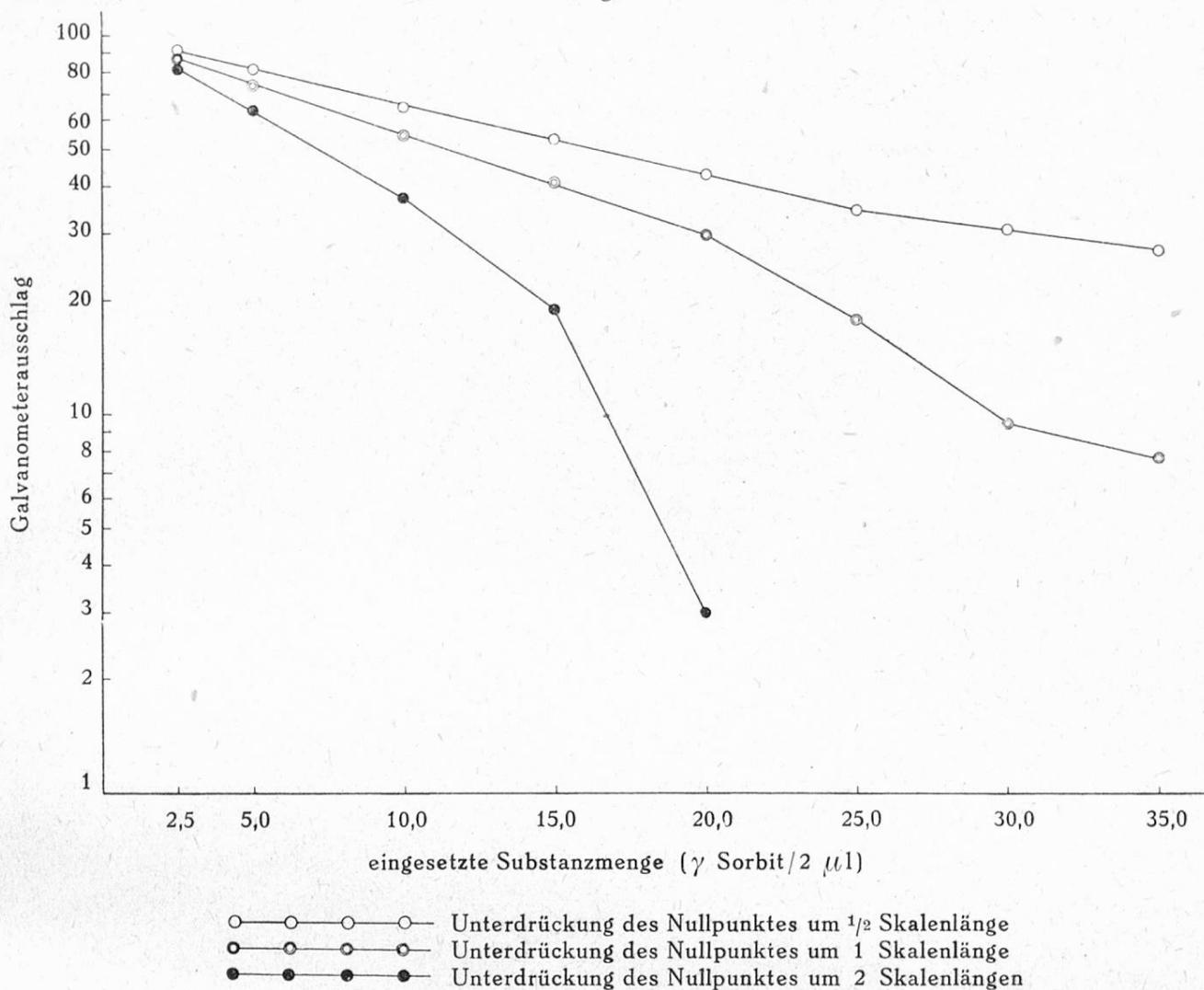
Die geeignete Einstellung der Empfindlichkeit muss von Fall zu Fall je nach dem gewünschten Zweck ausprobiert werden.

C. Die Auswertung von Papierchromatogrammen reiner Testproben mit dem Leukometer

1. Herstellung der Chromatogramme und Reproduzierbarkeit

Nachdem das Vorgehen bei der eigentlichen Messung abgeklärt war, gingen wir daran, Chromatogramme der Verdünnungsreihen von reinen Substanzen auszumessen. Bei geeignetem Vorgehen erhielten wir in den meisten Fällen gute Proportionalität zwischen eingesetzter Substanzmenge und Galvanometerausschlag. Jedoch muss bei der Herstellung der Chromatogramme sehr sorgfältig gearbeitet werden. Gut bewährt hat sich dabei die Methode, die Reagenzien (Ninhydrin, Silbernitrat usw.) direkt in der Entwicklungsflüssigkeit aufzulösen, weil dadurch eine sehr gleichmässige Verteilung gewährleistet wird. Aber auch dann liessen sich gewisse Unregelmässigkeiten, wohl vor allem als Folge von Unhomogenitäten im Papier, nicht ganz vermeiden, welche aber mit der Aus-

Fig. 2



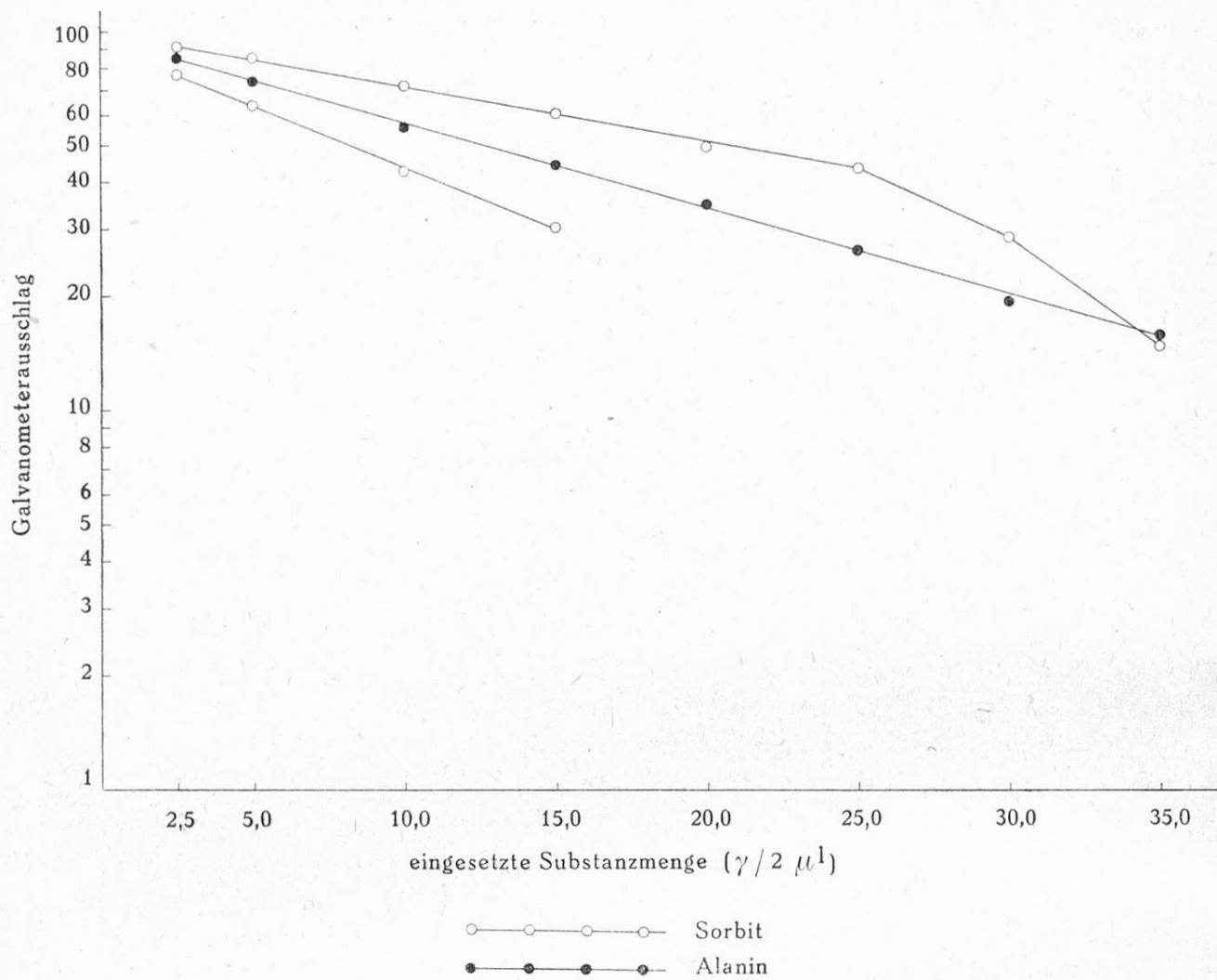
wertungsmethodik an sich nichts zu tun haben. Man muss berücksichtigen, dass das Instrument auf geringste Schwankungen in der Beschaffenheit der Flecken reagiert. Daher können auch bei Parallelversuchen auf dem gleichen Blatt Streuungen auftreten. Testproben und unbekannte Proben müssen infolgedessen immer gleichzeitig nebeneinander angesetzt werden⁷⁾. Die Reproduzierbarkeit der Messungen an sich, d.h. bei Wiederholung am gleichen Objekt, ist jedoch sehr gut (vgl. Tabellen 1—3).

2. Die Proportionalität zwischen Substanzmenge und Galvanometerausschlag

a) Variation der Flüssigkeitsmenge für eine bestimmte Substanzmenge

Ähnlich wie früher schon⁸⁾, stellte sich auch hier die Frage, bei welcher Flüssigkeitsmenge (2, 3 oder 4 μl) die Werte einer Verdünnungsreihe am wenigsten von der Geraden abweichen. Wir prüften dies anhand einer Alanin-Verdünnungsreihe, wobei sich ergab, dass bei Anwendung von 2 μl zur Chromato-

Fig. 3



graphie der Kurvenverlauf in einem Bereich bis 35γ nahezu einer Geraden folgt, mit einer Abweichung von meist weniger als 5 %. Arbeitet man mit 3 und 4 μl , so streuen die Werte beträchtlich mehr, ohne dagegen im Mittel vom geradlinigen Verlauf abzuweichen, dessen Richtung nicht merklich abweicht von dem mit 2 μl . Bei den etwas grösseren Flüssigkeitsmengen verteilt sich die Substanz auf eine grössere Fläche, so dass dann die Unhomogenitäten des Papiers im Verlauf der Entwicklung offenbar stärker wirksam werden können. Analog wie bei der Densitometrie und der Auswertung mit dem Spektrallinienphotometer hat sich also auch hier die Anwendung einer möglichst kleinen Flüssigkeitsmenge als am günstigsten erwiesen.

b) Variation der Substanzmenge bei gleichbleibender Flüssigkeitsmenge

Wie schon früher ausgeführt⁹⁾, ist nur über einen beschränkten Konzentrationsbereich eine lineare Beziehung mit dem Galvanometerausschlag zu erwarten, weil die Flecken schliesslich zu stark werden. Dieser Bereich ist für jede Substanz verschieden und hängt, ausser von der Art und Weise der Messung an sich, von

der Methode zum Sichtbarmachen ab. Er muss von Fall zu Fall ermittelt werden. Wir begnügen uns hier mit der Darstellung des Kurvenverlaufes von zwei Sorbit- und einer Alanin-Verdünnungsreihe (Fig. 3 und Tabellen 1—3). Sichtbar gemacht wurde mit Silbernitrat bzw. Ninhydrin.

Tabelle 1

Fleck Nr.	Menge Sorbit eingesetzt $\gamma / 2 \mu\text{l}$	Galvanometerausschlag			
		gefunden		theoretisch entsprechend der Geraden	Abweichung in %
		Einzel	Mittel		
1	2,5	92,1 91,2	91,6	92,1	— 0,5
2	5,0	85,5 86,0	85,7	84,7	+ 1,2
3	10,0	72,0 73,2	72,6	71,8	+ 1,1
4	15,0	60,9 60,4	60,6	60,8	— 0,3
5	20,0	48,9 49,5	49,2	51,5	— 4,5
6	25,0	43,9 43,0	43,4	43,7	— 0,7
7	30,0	28,8 27,6	28,2	37,0	— 23,8
8	35,0	14,9 15,0	14,95	31,4	— 52,4

Aus Tabelle 1 und Fig. 3 ersieht man, dass bei der Sorbitreihe bis 25γ gute Linearität herrscht. Die grösste Abweichung von der Geraden beträgt — 4,5 %. Mit höherer Konzentration biegt dann die Kurve immer stärker nach unten ab, d.h. die Galvanometerausschläge werden verhältnismässig zu gross, wie wir das in Fig. 2 bei einer andern Sorbitreihe schon feststellen konnten.

Die zweite Sorbitreihe in Fig. 3 (Tabelle 2) umfasst nur 4 Punkte, die aber ebenfalls gut auf der Geraden liegen, mit verhältnismässig kleinen Abweichungen. Sie befindet sich aber etwas tiefer als die erste, was darauf zurückzuführen ist, dass der Untergrund des Papiers gleichmässig etwas dunkler war, ohne dass aber der «Blindwert» auf den gleichen Farbton eingestellt wurde.

Tabelle 2

Fleck Nr.	Menge Sorbit eingesetzt $\gamma / 2 \mu\text{l}$	Galvanometerausschlag			
		gefunden		theoretisch entsprechend der Geraden	Abweichung in %
		Einzel	Mittel		
1	2,5	77,4 77,7	77,5	76,9	+ 0,8
2	5,0	63,9 64,0	63,9	63,7	+ 0,3
3	10,0	42,9 42,8	42,8	43,8	- 2,3
4	15,0	30,8 30,4	30,6	30,1	+ 1,6

Tabelle 3

Fleck Nr.	Menge Alanin eingesetzt $\gamma / 2 \mu\text{l}$	Galvanometerausschlag			
		gefunden		theoretisch entsprechend der Geraden	Abweichung in %
		Einzel	Mittel		
1	2,5	85,6	--	85,1	+ 0,6
2	5,0	74,0	--	74,6	- 0,8
3	10,0	56,0	--	57,5	- 2,6
4	15,0	44,5	--	44,3	+ 0,4
5	20,0	35,0	--	34,1	+ 2,6
6	25,0	26,5	--	26,3	+ 0,8
7	30,0	19,5	--	20,2	- 3,5
8	35,0	15,9	--	15,6	+ 1,9

Wie die Darstellung der Alaninreihe in Tabelle 3 und Fig. 3 zeigt, liegen hier alle 8 Punkte, bis 35 γ und vermutlich noch ein Stück darüber hinaus, mit einer Abweichung von höchstens - 3,5 % auf der Geraden.

Aus Fig. 3 ist ferner ersichtlich, dass in allen 3 Fällen bei einer ähnlichen Empfindlichkeitseinstellung des Galvanometers gemessen wurde, die Geraden zeigen ähnliche Neigungswinkel.

In einer nächsten Veröffentlichung wird die Anwendbarkeit des neuen Verfahrens auf praktische Fälle besprochen werden.

Zusammenfassung

Es wird ein neues Verfahren zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen mit Hilfe des sog. Leukometers beschrieben. Zur Registrierung der geringen Photoströme dient dabei ein Multiflex-Galvanometer, dessen Empfindlichkeit je nach der zu messenden Serie beliebig variiert werden kann. Die Auswertung geht verhältnismässig einfach und rasch vor sich, da für jeden Fleck eine Messung genügt und keine photographische Reproduktion erforderlich ist. Man verwendet reflektiertes Licht, wobei das Papier nicht durchsichtig gemacht werden muss. Die graphische Darstellung ergibt für die Punkte einer Verdünnungsreihe innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereiches eine lineare Beziehung zum Logarithmus des Galvanometerausschlages, wie an mehreren Beispielen dargelegt wird.

Das Gerät ist ausserdem zur Feststellung des Weiss- und Farbgehaltes von festen und pulverförmigen Stoffen, sowie von gefärbten Flüssigkeiten, allgemein anwendbar.

Résumé

On décrit un nouveau procédé, basé sur l'emploi du leucomètre de Lange, pour l'appréciation quantitative des chromatogrammes sur papier. Pour suivre les faibles variations de courant on se sert d'un galvanomètre «Multiflex» de sensibilité ajustable à volonté selon la série à mesurer. L'appréciation se fait relativement simplement et facilement, une mesure suffisant pour chaque tache et aucune reproduction photographique n'étant nécessaire. On travaille en lumière réfléchie, ce qui n'oblige pas à rendre le papier transparent. La représentation graphique donne, pour les points d'une série et dans une certaine marge de concentrations, une relation linéaire entre la concentration et le logarithme de la déviation du galvanomètre, ce que démontrent plusieurs exemples.

Cet appareil est également utilisable de manière générale pour mesurer l'intensité de la blancheur ou de la coloration de solides ou de poudres ainsi que celle de solutions colorées.

Summary

New procedure for the quantitative determination of substances on paper chromatograms by use of the Lange leucometer coupled with a «Multiflex» galvanometer. One reading per spot is sufficient for a determination and there is no need to make the paper transparent, since reflected light is used. For a certain concentration range there is a linear relation between the concentration and the logarithm of the deflection of the galvanometer, as shown by various examples.

Literatur

- 1) *H. Sulser, O. Högl*, Quantitative Papierchromatographie mit dem Spektrallinien-Photometer, 4. Mitteilung über Anwendung der Papierchromatographie auf lebensmittelchemische Probleme, diese Mitt. **44**, 79 (1953).
- 2) *H. Sulser*, Die Mikrobestimmung der Phosphatidbestandteile Inosit, Äthanolamin, Serin und Cholin, 5. Mitteilung über Anwendung der Papierchromatographie auf lebensmittelchemische Probleme, diese Mitt. **45**, 251 (1954).
- 3) 4. Mitteilung, S. 80.
- 4) *W. Grassmann, K. Hannig*, Naturwissenschaften **37**, 496 (1950).
- 5) *H. Röttger*, Klin. Wschr. **31**, 85 (1953).
- 6) 4. Mitteilung, S. 83. 8) 4. Mitteilung, S. 96.
- 7) 4. Mitteilung, S. 92. 9) 4. Mitteilung, S. 97.