

CHROM. 11,243

Note

Zur Anwendung der Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie in der anorganischen Analyse

III*. Bestimmung von Selen in Trink-, Oberflächen- und Abwasser

G. SCHWEDT und A. SCHWARZ

Gesamthochschule Siegen, Fachbereich 8 — Analytische Chemie, Adolf-Reichwein-Str. 2, D-5900 Siegen 21 (B.R.D.)

(Eingegangen am 14. Juni 1978)

Piazselenol-Verbindungen und Selendiäthylthiocarbamat haben sich für die hochdruck-flüssigkeits-chromatographische (HPLC) Analyse von Selen mit reversed-phase-Säulenmaterialien als geeignet erwiesen^{1–3}. Im folgenden wird über die Anwendbarkeit dieser Methoden zur Selenbestimmung in Trink-, Oberflächen- und Abwasser berichtet.

EXPERIMENTELLES

Geräte zur HPLC

HPLC-Pumpe Typ 52.00 (Knauer, Oberursel/Taunus, B.R.D.), Rheodyne 6-Wege-Universalventil mit 50 mm³-Probenschleife (Knauer), Spektralphotometer Typ 81.00 (Knauer): Einstrahlgerät mit Gittermonochromator (8 mm³ Durchflusszelle, 10 mm Schichttiefe), Fertigsäule (Knauer) aus Edelstahl, gefüllt mit LiChrosorb RP-8 (Korngröße 10 µm), 250 × 4.6 mm I.D.

Chemikalien

4-Chlor-1,2-diamino-benzol techn. (Fluka, Buchs, Schweiz); 1,2-Phenylendiamin z.S. (Merck-Schuchardt, München, B.R.D.); Natriumdiäthylthiocarbaminat (Trihydrat) z.A. (Merck, Darmstadt, B.R.D.); Selendioxid z.A. (Merck); Titriplex III z.A. (Merck); 98%ige Ameisensäure z.A. (Merck).

Lösungen

Selen-Stammlösung: 140.35 mg Selendioxid werden in 100 ml bidest. Wasser gelöst (= 1 mg Se/ml); 4-Chlor-1,2-phenylendiamin-Lösung: 0.1 % in 0.1 N Salzsäure (unter Erwärmen lösen, heiss filtrieren); AcDTA-Lösung: 0.1 M Titriplex III; Citratpuffer pH 2.5: 0.1 M.

* Teil II, siehe Lit. 2.

Analysevorschrift⁴

Nach dem Filtrieren der Wasserprobe (Trink-, Oberflächen- oder Abwasser) werden je 100 ml durch 5-min Ausschütteln mit je 30 ml Chloroform gereinigt. Die wässrige Phase wird nach Zusatz von 10 ml Citratpuffer, 2 ml 98%iger Ameisensäure und 5 ml AeDTA-Lösung mit 4 ml frisch hergestellter 4-Chlor-1,2-phenyldiamin-Lösung im verschlossenen Erlenmeyerkolben 10 min in einem Wasserbad von 40° umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird zweimal je 1 min mit 10 ml Chloroform extrahiert, die organische Phase durch ein Faltenfilter in einem 10-ml Spitzkolben filtriert und das Extraktionsmittel unter vermindertem Druck bei Zimmertemperatur entfernt. Der Rückstand wird zur chromatographischen Analyse in 1 ml Methanol gelöst.

Hochdruck-flüssigkeits-chromatographische Analyse

Säule: siehe Geräte zur HPLC; mobile Phase: Methanol-Wasser (80:20); Durchflussrate: 1.5 cm³ min⁻¹; Druck: 75 bar; Probevolumen: 50 mm³; Detektor: siehe Geräte zur HPLC; Detektorempfindlichkeit: $E = 1/32$; unkorrigierte Wellenlängeneinstellung: 320 nm.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION**Piazselenole**

Die Temperaturabhängigkeit der Umsetzung von seleniger Säure mit den Diaminen 1,2-Phenyldiamin und 4-Chlor-diaminobenzol sowie die Anreicherung der gebildeten Piazselenole wurden untersucht und optimiert. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 40° kann die Reaktionszeit von 90 auf 10 min in beiden Fällen verkürzt werden. Wird des Probevolumen von 14 ml (siehe Analysevorschrift in Lit. 1) auf 100 ml erhöht, so kann eine Anreicherung um den Faktor 3.5 erzielt werden. (Die Wiederfindung verringert sich gegenüber einem Volumen von 14 ml jedoch auf ca. 50%.)

Unter diesen Reaktions- und Extraktionsbedingungen wurden die Nachweisgrenzen für die Bestimmung von Selen ermittelt, wobei 1/20 der Gesamtmenge an extrahiertem Piazselenol in die HPLC-Säule gelangte (Tabelle I).

TABELLE I**NACHWEISGRENZEN DER VERSCHIEDENEN Se-BESTIMMUNGSMETHODEN**

<i>Analysemethode</i>	<i>Nachweisgrenze</i>	
	<i>Verfahren in mg/l (ppb)</i>	<i>ng in der Säule/ml Chloroform</i>
Photometrische Bestimmung als Piazselenol	5.3×10^{-3} (5.3)	530
HPLC-Bestimmung als Piazselenol	6.8×10^{-4} (0.68)	6.8
HPLC-Bestimmung als 5-Chlorpiazselenol	3.2×10^{-4} (0.32)	1.6
HPLC-Bestimmung als Carbat	5×10^{-3} (5.0)	25

Bereits 1974 wurde von Wheeler und Lott³ über die Bestimmung von Selen nach Umsetzung mit 2,3-Diaminonaphthalin mit Hilfe der HPLC berichtet. Als Bestimmungsbereich werden 10–100 ppb für die Detektion mit einem UV-Photometer bzw. einem Fluorimeter angegeben nach einer reversed-phase- bzw. Verteilungs-Chromatographie mit Carbowax als stationärer Phase. Das hier beschriebene Ver-

fahren mit Chlor-Piazselenol ergibt bei Messungen im nahen UV-Bereich (340 nm) eine Nachweisgrenze von 0.32 ppb (entsprechend 1.6 ng in der HPLC-Säule).

Selencarbamat

Für die Bestimmung von Selen als Diäthylthiocarbamat ergab sich in den vorangegangenen Untersuchungen¹ trotz zweier Signale bei der reversed-phase-HPLC die höchste Messempfindlichkeit mit 30 pg für 1% Schreiberausschlag bei 0.005 a.u.f.s. (Filterphotometer: 254 nm). Diese Empfindlichkeit konnte mit dem verwendeten Spektralphotometer (siehe Experimentelles) nicht erzielt werden: sie lag bei 0.56 und 0.0156 a.u.f.s.⁴

Zur näheren Untersuchung der Umsetzung von seleniger Säure mit Natriumdiäthylthiocarbamat wurden die im Chromatogramm aufgezeigten zwei Reaktionsprodukte fraktioniert aufgefangen und nach dem Aufschluss mit konzentrierter Salpetersäure auf Selen untersucht. In der ersten Fraktion wurden etwa 78% des gesamten Selens festgestellt. Auch dünn-schicht-chromatographisch konnten an Kieselgel mit Benzol als Laufmittel zwei Flecken nach der Umsetzung des Selens zum Carbamat nachgewiesen werden (R_F -Werte: 0.24 und 0.56), die wahrscheinlich den verschiedenen Wertigkeitsstufen des Selens (II und IV) entsprechen. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen zeigte sich ausserdem, dass das Signalverhältnis nicht konstant ist. Abhängig vom Zeitpunkt der Probeninjektion nach dem Lösen des Rückstandes aus der Chloroform-Extraktion erhöht sich das 2. Signal gegenüber dem ersten, die Flächensumme beider Signale bleibt jedoch annähernd konstant. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, müssen daher die Proben sofort nach dem Lösen des Rückstandes injiziert werden.

Eine Anreicherung des Selencarbamats aus Volumen von 5 auf 100 ml wässriger Phase führt im Gegensatz zu den Piazselenolen nur zu einer Verringerung der Wiederfindung um 10%.

Sehr kurze Retentionszeiten, d.h. eine geringe retardierende Wirkung des chromatographischen Systems für die erste Selenverbindung (vermutlich das Selen(II)-Carbamat) führen jedoch im Nanogramm-Bereich zu erheblichen Störungen durch unspezifische Absorptionen aus der Zersetzung des Reagenzes, die sich mit der reversed-phase-Chromatographie nicht vollständig abtrennen lassen. Daher ergab sich für dieses Verfahren trotz guter Messempfindlichkeit eine ungünstigere Nachweisgrenze als für die Bestimmung von Selen als Piazselenol (siehe Tabelle I).

Wasseranalysen

Für die Anwendung auf verschiedene Wasserproben wurde das Bestimmungsverfahren als Chlor-Piazselenol mit der niedrigsten Nachweisgrenze eingesetzt.

Die Trinkwasserverordnung für die B.R.D. vom 15.2.1975⁵ legt als zulässigen Grenzwert eine Konzentration von 0.1 mmol/m³ (d.h. 0.0079 mg/l bzw. 7.9 ppb) fest. Als zulässiger Fehler des Messwertes werden 0.03 mmol/m³ (d.h. 0.0024 mg/l bzw. 2.4 ppb) angegeben⁵. Das vorgeschriebene photometrische Analysenverfahren als Piazselenol kann gerade diesen Grenzwert mit einer Nachweisgrenze von 0.0053 mg/l feststellen. Das beschriebene Verfahren zur Bestimmung von Selen als Chlor-Piazselenol mit der HPLC weist dagegen eine fast um den Faktor 20 niedrigere Nachweisgrenze mit 0.0003 mg/l (d.h. 0.32 ppb) auf.

In den untersuchten Trinkwasserproben konnte kein Selen nachgewiesen

TABELLE II
ANALYSENERGEBNISSE ("5-CHLORPIAZSELENOL"-VERFAHREN)

Wasserprobe	Ergebnis (ppb)
Trinkwasser	nicht nachweisbar (unter 0.32 ppb) (Abb. 1(2))
Flusswasser	0.80 ppb (Abb. 1(3))
Abwasser	2.10 ± 0.116 ppb, $n = 11$ (Abb. 1(4))

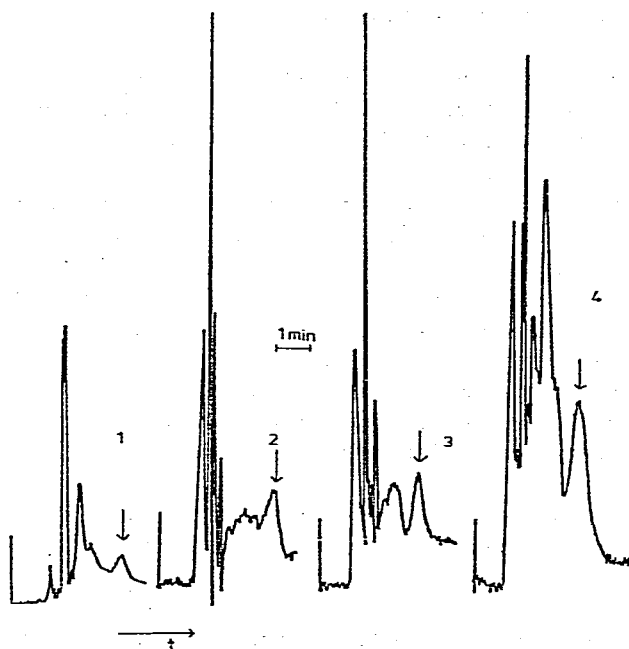


Fig. 1. Chromatogramme der HPLC-Bestimmung von Selen als 5-Chlorpiazselenol. Bedingungen siehe Experimentelles. (1) Blindwert; (2) Trinkwasser; (3) Oberflächenwasser (Flusswasser), 0,8 ppb Se; (4) Abwasser, 2,1 ppb Se.

werden. In jeweils einem Oberflächen- und Abwasser wurden Selengehalte von 0,8 bzw. 2,1 ppb bestimmt (siehe Tabelle II). Für die Bestimmung im Abwasser wurde eine relative Standardabweichung von 5,5% ermittelt (siehe auch Fig. 1).

LITERATUR

- 1 G. Schwedt, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 288 (1977) 50.
- 2 G. Schwedt, *Chromatographia*, 11 (1978) 145.
- 3 G. L. Wheeler und P. F. Lott, *Microchem. J.*, 19 (1974) 390.
- 4 A. Schwarz, *Diplomarbeit*, Gesamthochschule Siegen, Siegen, Juni 1978.
- 5 Bundesgesetzblatt 1975 (B.R.D.), Teil I, 15.2.1975, S. 459ff.