

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Anionen (Gruppe D)Teil 23: Bestimmung von Selen mittels
Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) (D 23)**DIN****38405-23**

ICS 13.060.40

Deskriptoren: Einheitsverfahren, Wasser, Abwasser, Gehaltsbestimmung, Selen

German standard methods for the examination of water, waste water, and sludge — Anions (group D) — Part 23: Determination of selenium by atomic absorption spectrometry (D 23)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues — Anions (groupe D) — Partie 23: Dosage du sélénium par spectrométrie d'absorption atomique (D 23)

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker aufgestellt (siehe Erläuterungen).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist.

1 Allgemeine Angaben

Selen kann in den Wertigkeitsstufen – 2, 0, 4 und 6 vorliegen. In Wasser kommt Selen in organischen und anorganischen Verbindungen vor.

Begriffe zur Atomabsorptionsspektrometrie siehe DIN 51401-1, Aufbau von Atomabsorptionsspektrometern siehe DIN 51401-2.

2 Bestimmung von Selen mittels Atomabsorptionsspektrometrie im Graphitrohrfen

2.1 Anwendungsbereich

Das Verfahren ist geeignet zur Bestimmung von Selen in Wasser in Massenkonzentrationen von 5 bis 50 µg/l bei einem Dosiervolumen von 20 µl. Durch Verdünnen oder durch Wahl kleinerer Probenvolumina kann der Anwendungsbereich zu höheren Massenkonzentrationen erweitert werden.

2.2 Grundlage des Verfahrens

Die Wasserprobe und eine Isoformierungslösung werden in das Graphitrohr eines im Atomabsorptionsspektrometer eingebauten Graphitrohrfens injiziert. Die zeitintegrierte Extinktion (Peakfläche) wird bei einer Wellenlänge von 196,0 nm gemessen.

Fortsetzung Seite 2 bis 19

Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

2.3 Störungen

Folgende Ionen stören die Bestimmung nicht, sofern ihre Massenkonzentrationen 100 mg/l nicht überschreiten: Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel und Zink.

Bei Verwendung einer Untergrundkorrektur mit einem Kontinuumsstrahler können Eisen und Cobalt die Selenbestimmung stören, wenn ihre Massenkonzentrationen 10 mg/l überschreiten.

Bei Verwendung einer Untergrundkorrektur unter Ausnutzung des Zeeman-Effektes stören Eisen und Cobalt bis 100 mg/l nicht.

Für Sulfat wurden bis 300 mg/l keine Störungen beobachtet.

Für Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Chlorid und Phosphat wurden bei Massenkonzentrationen bis 1 000 mg/l keine Störungen beobachtet.

Kombinationen der genannten Ionen können bereits bei niedrigen Massenkonzentrationen zu Meßwerterniedrigungen oder -erhöhungen führen. Ebenso kann eine Reihe weiterer Ionen bereits in niedrigen Konzentrationen Störungen hervorrufen, so daß das Additionsverfahren (nach Abschnitt 2.8.2) vorzuziehen ist. Bei Proben, deren Matrixeinfluß nicht genau bekannt ist, muß das Additionsverfahren angewandt werden. Störungen durch Untergrundabsorption lassen sich durch Einsatz eines Untergrundkompensators weitgehend vermeiden.

2.4 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung von Selen mittels Atomabsorptionsspektrometrie (D 23) im Graphitrohrofen (1):

Verfahren DIN 38405 — D 23-1

2.5 Geräte

Die Glasgeräte unmittelbar vor Gebrauch mit warmer, verdünnter Salpetersäure, etwa 0,2 mol/l, reinigen und anschließend mit Wasser (nach Abschnitt 2.6) spülen.

— Atomabsorptionsspektrometer mit Untergrundkompensator und Strahlungsquelle für die Selenbestimmung

ANMERKUNG: Die Verwendung eines Untergrundkompensators unter Ausnutzung des Zeeman-Effektes ist vorteilhaft.

— Graphitrohrofen mit Steuergerät

— Pyrolytisch beschichtetes Graphitrohr mit Plattform

— Gasversorgung mit Argon

— Meßkolben, Nennvolumen 10, 100 und 1 000 ml,
z. B. Meßkolben DIN 12664 — MSA 10

— Vollpipetten, Nennvolumen 5, 10, 20, 30 und 50 ml,
z. B. Pipette DIN 12691 — VPAS 5

— Mikroliterpipetten oder Diluter

— Becherglas, Nennvolumen 250 ml, z. B. Becher DIN 12331 — H 250

— Heizquelle, z. B. elektrische Heizplatte

2.6 Chemikalien

Als Chemikalien werden mindestens solche des Reinheitsgrades "zur Analyse", als Wasser wird bidestilliertes oder Wasser gleichen Reinheitsgrades verwendet.

Der Gehalt des Wassers bzw. der Reagenzien an Selen muß im Vergleich zur geringsten zu bestimmenden Konzentration vernachlässigbar klein sein.

2.6.1 Salzsäure, ρ (HCl) = 1,16 g/ml

2.6.2 Salpetersäure, ρ (HNO₃) = 1,40 g/ml

2.6.3 Wasserstoffperoxid (Dihydrogendioxid), w (H₂O₂) = 30%

2.6.4 Natriumhydroxid, NaOH

2.6.5 Isoformierungslösung

- 300 mg Palladium, Pd, Metallpulver, in 1 ml Salpetersäure (nach Abschnitt 2.6.2) und 10 µl Salzsäure (nach Abschnitt 2.6.1) unter vorsichtigem Erwärmen lösen und die Lösung mit Wasser auf 100 ml auffüllen.
- 200 mg Magnesiumnitrat, Mg(NO₃)₂, in Wasser lösen und auf 100 ml auffüllen.

Die Isoformierungslösung kann auch unter Verwendung handelsüblicher Konzentrate hergestellt werden.

2.6.6 Selen-Stammlösung I, ρ (Se) = 1 000 mg/l

- 1,405 3 g Selendioxid, SeO₂, in einen 1 000-ml-Meßkolben geben, 2 g Natriumhydroxid (nach Abschnitt 2.6.4) zufügen und in wenig Wasser lösen.
- Mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

Diese Stammlösung kann auch unter Verwendung eines handelsüblichen Selen-Standards, der (1,000 ± 0,002)g Selen enthält, hergestellt werden.

2.6.7 Selen-Stammlösung II, ρ (Se) = 100 mg/l

- 10 ml der Selen-Stammlösung I (nach Abschnitt 2.6.6) in einen 100-ml-Meßkolben pipettieren, der Lösung 1 ml Salpetersäure (nach Abschnitt 2.6.2) zufügen und die Lösung mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

2.6.8 Selen-Standardlösung I, ρ (Se) = 1 000 µg/l

- 10 ml der Selen-Stammlösung II (nach Abschnitt 2.6.7) in einen 1 000-ml-Meßkolben pipettieren, 10 ml Salpetersäure (nach Abschnitt 2.6.2) zufügen und die Lösung mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

Die Verwendung einer Mikroliterpipette erlaubt auch die Herstellung von 100 ml Standardlösung.

2.6.9 Selen-Standardlösung II, ρ (Se) = 100 $\mu\text{g/l}$

- 10 ml der Selen-Standardlösung I (nach Abschnitt 2.6.8) in einen 100-ml-Meßkolben pipettieren.
- 1 ml Salpetersäure (nach Abschnitt 2.6.2) zugeben und die Lösung mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

2.6.10 Bezugslösungen

- Entsprechend der zu erwartenden Selenkonzentration aus der Selen-Standardlösung I (nach Abschnitt 2.6.8) mindestens 5 Bezugslösungen herstellen.

Für den Bereich von 10 bis 50 $\mu\text{g/l}$ z. B. wie folgt vorgehen:

- In fünf 100-ml-Meßkolben 1, 2, 3, 4 bzw. 5 ml der Selen-Standardlösung I (nach Abschnitt 2.6.8) pipettieren, jeder Lösung 1 ml Salpetersäure (nach Abschnitt 2.6.2) zufügen, mit Wasser bis zur Marke auffüllen und durchmischen.

Diese Bezugslösungen enthalten 10, 20, 30, 40 und 50 $\mu\text{g/l}$ Selen; sie sind unmittelbar vor Gebrauch anzusetzen.

2.6.11 Blindwertlösung

- In einen 100-ml-Meßkolben 1 ml Salpetersäure (nach Abschnitt 2.6.2) pipettieren und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

Wird die Probe aufgeschlossen, so ist auch für die Blindwertlösung die gleiche Vorbehandlung notwendig.

2.6.12 Nullwertlösung

- Als Nullwertlösung Wasser (nach Abschnitt 2.6) verwenden. Die Blindwertlösung (nach Abschnitt 2.6.11) kann als Nullwertlösung verwendet werden, wenn ihr Gehalt an Selen vernachlässigbar klein ist.

2.7 Probenahme und Probenvorbehandlung

2.7.1 Probenahme

Bei der Probenahme von Wasser sind DIN 38402-11 bis DIN 38402-15 zu berücksichtigen.

- Wasserproben in Glas-, Quarz- oder Kunststoffbehälter nehmen.

2.7.2 Vorbehandlung und Herstellung der Probenlösung

2.7.2.1 Vorbehandlung bei der Bestimmung des Gehalts an gelöstem Selen

- Die Wasserprobe möglichst bald nach der Probenahme (nach Abschnitt 2.7.1) durch ein Membranfilter, Porenweite 0,45 μm , filtrieren.
- Zur Stabilisierung das Filtrat mit 10 ml Salpetersäure (nach Abschnitt 2.6.2) je 1 000 ml Wasserprobe ansäuern.
- Der pH-Wert muß < 1 sein, gegebenenfalls die Säurezugabe erhöhen.

2.7.2.2 Vorbehandlung bei der Bestimmung des Gesamtgehalts an Selen

- Die Wasserprobe sofort nach der Probenahme mit 10 ml Salpetersäure (nach Abschnitt 2.6.2) je 1 000 ml Probe versetzen.
- Der pH-Wert muß < 1 sein, gegebenenfalls die Säurezugabe erhöhen.
- 100 ml der homogenisierten Probe in einem 250-ml-Becherglas mit 1 ml Salpetersäure (nach Abschnitt 2.6.2) und 1 ml Wasserstoffperoxid (nach Abschnitt 2.6.3) versetzen.
- Das Gemisch bis zu einem noch feuchten Rückstand einengen. (Eine vollständige Trocknung kann zu Minderbefunden führen.)

Bei starker organischer Belastung der Wasserprobe kann eine Wiederholung der Wasserstoffperoxidzugabe erforderlich sein.

- Rückstand mit 1 ml Salpetersäure (nach Abschnitt 2.6.2) und etwas Wasser aufnehmen und auf 100 ml auffüllen.

Bei Anwendung anderer Probenvolumina sind die Geräte und Reagenzien den Volumenverhältnissen anzupassen.

Auf einen Aufschluß kann verzichtet werden, wenn auch ohne diese Vorbehandlung Selen vollständig erfaßt wird. Die Wasserprobe muß dann lediglich angesäuert werden.

2.8 Durchführung

- Vor Beginn der Messung die apparativen Parameter nach der Betriebsanleitung des Geräteherstellers einstellen.
- Den Nullpunkt des Gerätes unter Verwendung der Nullwertlösung (nach Abschnitt 2.6.12) abgleichen.

2.8.1 Messung nach dem Standardkalibrierverfahren

Die Messung nach dem Standardkalibrierverfahren ist nur zulässig, wenn die unter Abschnitt 2.3 genannten Matrixeinflüsse ausgeschlossen werden können. Andernfalls ist nach dem Additionsverfahren nach Abschnitt 2.8.2 vorzugehen.

- Zusätzlich zum angewandten Volumen an Meßlösung jeweils 10 µl Isoformierungslösung (nach Abschnitt 2.6.5) in das Graphitrohr injizieren.
- Die zeitintegrierten Extinktionen der Bezugslösungen (nach Abschnitt 2.6.10), der Blindwertlösung (nach Abschnitt 2.6.11) und der Meßlösungen (nach Abschnitt 2.7) nach den vom Gerätehersteller angegebenen Bedingungen messen.
- Jede Lösung mindestens zweimal messen.

2.8.2 Messung nach dem Additionsverfahren

Mit diesem Verfahren können in vielen Fällen Matrixeinflüsse kompensiert werden, sofern keine additiven Fehler auftreten und sich die Selengehalte auch in den aufgestockten Probenlösungen im linearen Arbeitsbereich befinden.

2.8.2.1 Manuelle Aufstockung

- In vier 10-ml-Meßkolben je 0,1 ml Salpetersäure (nach Abschnitt 2.6.2) und 5 ml Probenlösung (nach Abschnitt 2.7) geben.

ANMERKUNG 1: Bei einer Selenmassenkonzentration $> 50 \mu\text{g/l}$ in den aufgestockten Probenlösungen ist ein entsprechend kleineres Volumen der Probenlösung zu nehmen. Dies ist bei der Auswertung zu berücksichtigen.

— Den ersten Kolben mit Wasser (nach Abschnitt 2.6) bis zur Marke auffüllen; in den zweiten Kolben 0,1 ml, in den dritten 0,2 ml und in den vierten 0,3 ml der Selen-Standardlösung I (nach Abschnitt 2.6.8) pipettieren, anschließend mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

— In gleicher Weise mit der Blindwertlösung (nach Abschnitt 2.6.11) verfahren.

ANMERKUNG 2: Die Zugabe von 0,1 ml der Selen-Standardlösung I entspricht $20 \mu\text{g/l}$, die von 0,2 ml $40 \mu\text{g/l}$ und die von 0,3 ml $60 \mu\text{g/l}$, bezogen auf das eingesetzte Volumen der Proben- und Blindwertlösung von 5 ml. Die Verdünnung, die durch das Auffüllen auf 10 ml erfolgt, geht nicht in die Berechnung ein.

— Zusätzlich zum angewandten Volumen an Meßlösung jeweils $10 \mu\text{l}$ Isoformierungslösung (nach Abschnitt 2.6.5) in das Graphitrohr injizieren.

— Die zeitintegrierten Extinktionen der Meßlösungen und der aufgestockten Blindwertlösung nach den vom Gerätehersteller angegebenen Bedingungen messen.

— Jede Lösung mindestens zweimal messen.

2.8.2.2 Automatische Aufstockung

— Die Meßlösung (vorbehandelte Wasserprobe nach Abschnitt 2.7), die Selen-Standardlösung II (nach Abschnitt 2.6.9), die Blindwertlösung (nach Abschnitt 2.6.11), die Nullwertlösung (nach Abschnitt 2.6.12) und die Isoformierungslösung (nach Abschnitt 2.6.5) auf dem automatischen Probengeber positionieren.

— Die Programmierung z. B. nach der Betriebsanleitung des Geräteherstellers so vornehmen, daß jeweils folgende Lösungen in das Graphitrohr eingegeben werden:

— $10 \mu\text{l}$ Meßlösung, $10 \mu\text{l}$ Nullwertlösung und $10 \mu\text{l}$ Isoformierungslösung

— $10 \mu\text{l}$ Meßlösung, $2 \mu\text{l}$ Selen-Standardlösung II, $8 \mu\text{l}$ Nullwertlösung und $10 \mu\text{l}$ Isoformierungslösung

— $10 \mu\text{l}$ Meßlösung, $4 \mu\text{l}$ Selen-Standardlösung II, $6 \mu\text{l}$ Nullwertlösung und $10 \mu\text{l}$ Isoformierungslösung

— $10 \mu\text{l}$ Meßlösung, $6 \mu\text{l}$ Selen-Standardlösung II, $4 \mu\text{l}$ Nullwertlösung und $10 \mu\text{l}$ Isoformierungslösung.

— Mit der Blindwertlösung genauso verfahren wie mit der Meßlösung.

Die Aufstockungen entsprechen 20 , 40 und $60 \mu\text{g/l}$ Se, bezogen auf die Meßlösung.

Die ermittelten Massenkonzentrationen der Meßlösung werden vom Gerät direkt angegeben.