

Received: November 8, 1990

- [1] a) H. Buff, F. Wohler, *Ann.* **1857**, 104, 94; b) A. Ladenburg, *Ber.* **1873**, 6, 379.
- [2] J. A. Meads, F. S. Kipping, *J. Am. Chem. Soc.* **1914**, 105, 679.
- [3] D. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 356.
- [4] M. G. Voronkov, V. I. Lavrent'yev, *Topics Curr. Chem.* **1982**, 102, 199.
- [5] D. Herren, H. Bürgy, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 24.
- [6] M. M. Levitsky, O. I. Schegolikhina, A. A. Zhdanov, V. A. Igonin, Yu. E. Ovchinnikov, V. E. Shklover, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem. (Russ.)*, in press.
- [7] C. L. Frye, W. T. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5586.
- [8] H. Bürgy, G. Calzaferri, *J. Chromatogr.* **1990**, 507, 481.
- [9] P. A. Agaskar, submitted to *J. Am. Chem. Soc.*
- [10] F. J. Feher, K. J. Weller, *Organometallics* **1990**, 9, 2638.
- [11] F. J. Feher, K. J. Weller, submitted to *Inorg. Chem.*
- [12] a) F. J. Feher, J. F. Walzer, *Inorg. Chem.*, in press; b) F. J. Feher, J. F. Walzer, R. L. Blanski, submitted to *J. Am. Chem. Soc.*
- [13] F. J. Feher, R. L. Blanski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, in press.
- [14] K. Olsson, C. Grönwall, *Arkiv Kemi* **1961**, 17, 529.
- [15] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 373, 153.
- [16] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 379, 33.
- [17] V. W. Day, W. G. Klemperer, V. V. Mainz, D. M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8262.
- [18] a) P. A. Agaskar, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6858; b) P. A. Agaskar, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1603.
- [19] P. A. Agaskar, V. W. Day, W. G. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5554.
- [20] H. Bürgy, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* **1990**, 73, 698.
- [21] G. Calzaferri, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, in press.
- [22] I. Ojima, 'The Chemistry of Organic Silicon Compounds', Eds. S. Patai and Z. Rappoport, Wiley, New York, 1989, Part II, pp. 1479–1526, and ref. cit. therein.
- [23] H. Bürgy, Doctoral Thesis, University of Bern, 1991.
- [24] P. Bornhauser, G. Calzaferri, *Spectrochim. Acta, Part A* **1990**, 46, 1045.
- [25] M. Bärtsch, P. Bornhauser, G. Calzaferri, to be submitted.
- [26] B. A. Kolesov, T. N. Martynova, T. I. Chupakhina, *Zh. Strukt.* **1988**, 29, 77.
- [27] F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1741.
- [28] E. J. J. Groenen, A. G. T. G. Kortbeek, M. Mackay, O. Sudmeijer, *Zeolites* **1986**, 6, 403.
- [29] E. J. J. Groenen, C. A. Emeis, J. P. Van den Berg, P. C. de Jong-Versloot, *Zeolites* **1987**, 474.
- [30] a) G. Calzaferri, M. Gori, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 1617; b) G. Calzaferri, M. Gori, H. R. Grüniger, W. Spahni, 'Proceedings Photoelectrochemistry: Fundamental Processes and Measurement Techniques, The Electrochemical Soc.', Eds. W. L. Wallace, A. J. Nozik, S. K. Deb, and R. H. Wilson, 1982, Vol. 82–3, p. 264; c) H. R. Grüniger, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 2547.
- [31] a) R. Beer, H. Bürgy, G. Calzaferri, I. Kamber, *J. Electron. Spec. Rel. Phen.* **1987**, 44, 121; b) H. Bürgy, G. Calzaferri, I. Kamber, *Mikrochim. Acta* **1988**, 1, 401.
- [32] N. J. Harrick, 'Internal Reflection Spectroscopy', John Wiley & Sons, New York, 1967; F. M. Mirabella, Jr., N.J. Harrick, Harrick Scientific Corpor., Ossining, NY, 1985.
- [33] J. Baumann, R. Beer, G. Calzaferri, B. Waldeck, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 2292.
- [34] L. M. Hananashvili, K. A. Adrianov, 'Technology of the Organoelement Monomers and Polymers, *Chimia Moscow*', 1983, pp. 293–295 (Russ.).
- [35] W. M. Meier, D. H. Olson, 'Atlas of Zeolite Structure Types', 2nd edn., Butterworths, London, 1988.
- [36] T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 163.
- [37] G. Calzaferri, L. Forss, W. Spahni, *Chemie in unserer Zeit* **1987**, 21, 161.
- [38] a) G. Calzaferri, S. Hug, Th. Hugentobler, B. Sulzberger, *J. Photochem.* **1984**, 26, 109; b) G. Calzaferri, W. Spahni, *ibid.* **1986**, 32, 151; c) *Chimia* **1986**, 40, 435; d) *ibid.* **1987**, 41, 200.
- [39] G. Calzaferri, Proceedings of the 3rd international summerschool 'Solar Energy 88', Ed. G. Faninger, Kaprun/Austria, IFF, Klagenfurt, 1989, p. 119.
- [40] A. Harriman, M. A. West, 'Photogeneration of Hydrogen', Academic Press, London, 1982.
- [41] E. Amouyal, B. Zidler, *Israel J. Chem.* **1982**, 22, 117.
- [42] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 536.
- [43] G. Calzaferri, K. Hädener, J. Li, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, in press.
- [44] G. Calzaferri, *ESA SP-240* **1985**, 93.
- [45] G. Calzaferri, J. Li, K. Hädener, N. Gfeller, D. Herren, M. Brändle, Eight International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (I. P. S. 8), Palermo, Italy, 1990, Book of Abstracts, p. 212.

Chimia 45 (1991) 8–10
© Schweiz. Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Bestimmung von Selen in Lebensmitteln und in Mineralien mittels Neutronenaktivierungsanalysen

Marcel Langenauer und Urs Krähenbühl*

Abstract. The determination of Se became important, since it was recognized that this trace element is essential for the human and animal diet. Lately, it was found that most patients suffering from a cancer disease manifest very low values of Se in their blood plasma. Activation analysis is a well suited technique to measure the concentrations of Se in a vast range of materials with very different concentrations. At the lower end of concentrations, a radiochemical separation of Se following the irradiation is mandatory to obtain reliable results in the determination.

Einleitung

Selen galt seit langem als äusserst toxisches Element. Erst 1957 wurde seine essentielle Bedeutung für den Menschen erkannt

[1]. Durch Abgabe von Selentabletten an die Bevölkerung der Keshan-Region in China konnte die *Kashin-Becksche* Krankheit, eine rheumatisch-athritische Erkrankung, fast vollständig eliminiert werden. Heute ist be-

kannt, dass bei vielen weiteren Krankheiten wie Krebs, Leukämie oder AIDS der Se-Gehalt im Blut einen Mangel aufzeigt. Es ist daher wichtig, dass die Bevölkerung genügend mit Se versorgt wird. Dieses Spurenelement kommt in Fleisch, Fisch und Getreideprodukten angereichert vor [2][3], wogegen es in Gemüse, Früchten und Milchprodukten verarmt ist [3]. Der tägliche Mindestbedarf des Menschen beträgt 1 µg Se/kg Körpergewicht [2]. Im allgemeinen sind die Böden der Schweiz recht arm an Se [4]. Importiertes Getreide aus den USA oder Kanada weist einen 10 bis 100mal höheren Gehalt an diesem essentiellen Element auf als Weizen, der in der Schweiz geerntet wurde. Eine ausreichende Versorgung der Schweiz mit Se ist Dank der Getreideimporte gewährleistet. Die Entwicklung einer

*Korrespondenz: Prof. U. Krähenbühl
Laboratorium für Radiochemie
Universität Bern
Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9

Received: November 8, 1990

- [1] a) H. Buff, F. Wohler, *Ann.* **1857**, 104, 94; b) A. Ladenburg, *Ber.* **1873**, 6, 379.
- [2] J. A. Meads, F. S. Kipping, *J. Am. Chem. Soc.* **1914**, 105, 679.
- [3] D. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 356.
- [4] M. G. Voronkov, V. I. Lavrent'yev, *Topics Curr. Chem.* **1982**, 102, 199.
- [5] D. Herren, H. Bürgy, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 24.
- [6] M. M. Levitsky, O. I. Schegolikhina, A. A. Zhdanov, V. A. Igonin, Yu. E. Ovchinnikov, V. E. Shklover, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem. (Russ.)*, in press.
- [7] C. L. Frye, W. T. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5586.
- [8] H. Bürgy, G. Calzaferri, *J. Chromatogr.* **1990**, 507, 481.
- [9] P. A. Agaskar, submitted to *J. Am. Chem. Soc.*
- [10] F. J. Feher, K. J. Weller, *Organometallics* **1990**, 9, 2638.
- [11] F. J. Feher, K. J. Weller, submitted to *Inorg. Chem.*
- [12] a) F. J. Feher, J. F. Walzer, *Inorg. Chem.*, in press; b) F. J. Feher, J. F. Walzer, R. L. Blanski, submitted to *J. Am. Chem. Soc.*
- [13] F. J. Feher, R. L. Blanski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, in press.
- [14] K. Olsson, C. Grönwall, *Arkiv Kemi* **1961**, 17, 529.
- [15] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 373, 153.
- [16] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 379, 33.
- [17] V. W. Day, W. G. Klemperer, V. V. Mainz, D. M. Millar, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8262.
- [18] a) P. A. Agaskar, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6858; b) P. A. Agaskar, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1603.
- [19] P. A. Agaskar, V. W. Day, W. G. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5554.
- [20] H. Bürgy, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* **1990**, 73, 698.
- [21] G. Calzaferri, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, in press.
- [22] I. Ojima, 'The Chemistry of Organic Silicon Compounds', Eds. S. Patai and Z. Rappoport, Wiley, New York, 1989, Part II, pp. 1479–1526, and ref. cit. therein.
- [23] H. Bürgy, Doctoral Thesis, University of Bern, 1991.
- [24] P. Bornhauser, G. Calzaferri, *Spectrochim. Acta, Part A* **1990**, 46, 1045.
- [25] M. Bärtsch, P. Bornhauser, G. Calzaferri, to be submitted.
- [26] B. A. Kolesov, T. N. Martynova, T. I. Chupakhina, *Zh. Strukt.* **1988**, 29, 77.
- [27] F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1741.
- [28] E. J. J. Groenen, A. G. T. G. Kortbeek, M. Mackay, O. Sudmeijer, *Zeolites* **1986**, 6, 403.
- [29] E. J. J. Groenen, C. A. Emeis, J. P. Van den Berg, P. C. de Jong-Versloot, *Zeolites* **1987**, 474.
- [30] a) G. Calzaferri, M. Gori, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 1617; b) G. Calzaferri, M. Gori, H. R. Grüniger, W. Spahni, 'Proceedings Photoelectrochemistry: Fundamental Processes and Measurement Techniques, The Electrochemical Soc.', Eds. W. L. Wallace, A. J. Nozik, S. K. Deb, and R. H. Wilson, 1982, Vol. 82–3, p. 264; c) H. R. Grüniger, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 2547.
- [31] a) R. Beer, H. Bürgy, G. Calzaferri, I. Kamber, *J. Electron. Spec. Rel. Phen.* **1987**, 44, 121; b) H. Bürgy, G. Calzaferri, I. Kamber, *Mikrochim. Acta* **1988**, 1, 401.
- [32] N. J. Harrick, 'Internal Reflection Spectroscopy', John Wiley & Sons, New York, 1967; F. M. Mirabella, Jr., N.J. Harrick, Harrick Scientific Corpor., Ossining, NY, 1985.
- [33] J. Baumann, R. Beer, G. Calzaferri, B. Waldeck, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 2292.
- [34] L. M. Hananashvili, K. A. Adrianov, 'Technology of the Organoelement Monomers and Polymers, *Chimia Moscow*', 1983, pp. 293–295 (Russ.).
- [35] W. M. Meier, D. H. Olson, 'Atlas of Zeolite Structure Types', 2nd edn., Butterworths, London, 1988.
- [36] T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 163.
- [37] G. Calzaferri, L. Forss, W. Spahni, *Chemie in unserer Zeit* **1987**, 21, 161.
- [38] a) G. Calzaferri, S. Hug, Th. Hugentobler, B. Sulzberger, *J. Photochem.* **1984**, 26, 109; b) G. Calzaferri, W. Spahni, *ibid.* **1986**, 32, 151; c) *Chimia* **1986**, 40, 435; d) *ibid.* **1987**, 41, 200.
- [39] G. Calzaferri, Proceedings of the 3rd international summerschool 'Solar Energy 88', Ed. G. Faninger, Kaprun/Austria, IFF, Klagenfurt, 1989, p. 119.
- [40] A. Harriman, M. A. West, 'Photogeneration of Hydrogen', Academic Press, London, 1982.
- [41] E. Amouyal, B. Zidler, *Israel J. Chem.* **1982**, 22, 117.
- [42] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 536.
- [43] G. Calzaferri, K. Hädener, J. Li, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, in press.
- [44] G. Calzaferri, *ESA SP-240* **1985**, 93.
- [45] G. Calzaferri, J. Li, K. Hädener, N. Gfeller, D. Herren, M. Brändle, Eight International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (I. P. S. 8), Palermo, Italy, 1990, Book of Abstracts, p. 212.

Chimia 45 (1991) 8–10

© Schweiz. Chemiker-Verband; ISSN 0009-4293

Bestimmung von Selen in Lebensmitteln und in Mineralien mittels Neutronenaktivierungsanalysen

Marcel Langenauer und Urs Krähenbühl*

Abstract. The determination of Se became important, since it was recognized that this trace element is essential for the human and animal diet. Lately, it was found that most patients suffering from a cancer disease manifest very low values of Se in their blood plasma. Activation analysis is a well suited technique to measure the concentrations of Se in a vast range of materials with very different concentrations. At the lower end of concentrations, a radiochemical separation of Se following the irradiation is mandatory to obtain reliable results in the determination.

Einleitung

Selen galt seit langem als äusserst toxisches Element. Erst 1957 wurde seine essentielle Bedeutung für den Menschen erkannt

[1]. Durch Abgabe von Selentabletten an die Bevölkerung der Keshan-Region in China konnte die *Kashin-Becksche* Krankheit, eine rheumatisch-athritische Erkrankung, fast vollständig eliminiert werden. Heute ist be-

kannt, dass bei vielen weiteren Krankheiten wie Krebs, Leukämie oder AIDS der Se-Gehalt im Blut einen Mangel aufzeigt. Es ist daher wichtig, dass die Bevölkerung genügend mit Se versorgt wird. Dieses Spurenelement kommt in Fleisch, Fisch und Getreideprodukten angereichert vor [2][3], wogegen es in Gemüse, Früchten und Milchprodukten verarmt ist [3]. Der tägliche Mindestbedarf des Menschen beträgt 1 µg Se/kg Körpergewicht [2]. Im allgemeinen sind die Böden der Schweiz recht arm an Se [4]. Importiertes Getreide aus den USA oder Kanada weist einen 10 bis 100mal höheren Gehalt an diesem essentiellen Element auf als Weizen, der in der Schweiz geerntet wurde. Eine ausreichende Versorgung der Schweiz mit Se ist Dank der Getreideimporte gewährleistet. Die Entwicklung einer

*Korrespondenz: Prof. U. Krähenbühl
Laboratorium für Radiochemie
Universität Bern
Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9

Tab. 1. Energieinterferenzen zu den ⁷⁵Se τ-Linien [5] (%-Angabe: Linienhäufigkeit)

τ-Linien von ⁷⁵ Se (T/2 = 120.4 [d]) [keV]	Interferenz τ-Linie [keV]	Radionuklid	Halbwertszeit [d]
136.0 (56%)	136.2 (6%)	¹⁸¹ Hf	42.5
264.6 (59%)	264.0 (4%)	¹⁸² Ta	115.0
279.5 (25%)	279.2 (82%)	²⁰³ Hg	46.6

Tab. 2. Ermittelte Se-Gehalte in Standardmaterialien (Fehler ± 1σ)

Standard	Materialart	Bestimmte RNAA-Gehalte [ppb]	Im Mittel bestimmt [ppb]	Literatur [ppb]
NBS 1568 ^{a)}	Reismehl	325±8 320±8	323±6	400±100
BCR-189 ^{b)}	Vollkorn	130±4 128±3	129±3	132±10
MA-A-1 ^{c)}	Schalentier- Homogenat	2950±70		3000±200
H-4 ^{c)}	Tier Muskel	285±7		280±30
BHVO-1 ^{b)}	Basalt	120±10		95±34 ^{d)} 74±44 ^{e)}

^{a)} National Bureau of Standards (NBS) [6].

^{b)} United States Geological Survey (USGS) [8].

^{c)} International Atomic Energy Agency (IAEA) [5].

^{d)} Nur AAS-Resultate aufgeführt [9].

^{e)} Alle Resultate [9].

Tab. 3.: Se-Gehalte der untersuchten Proben (Fehler ± 1σ)

Probe	Se-Gehalt mittels RNAA [ppb]	Se-Gehalt mittels INAA [ppb]
Weizen Durum Kanada	1250±20	1220±40
Hartweizen Kleie USA/Kanada	1230±20	1150±40
Hartweizenmehl USA/Kanada	890±25	880±45
Weizen Frankreich	49±2	10±9
Weizen Hinwil (ZH)	30±2	n.n. ^{a)}
Weizen Chur (GR)	85±3	80±10
Weizen Giubiasco (TI)	117±3	119±5
Weizen Gordola (TI)	62±2	44±9
Weizen Basel (BS)	47±4	44±5
Weizen Eiken (AG)	13±1	n.n. ^{a)}
Roggen Chur (GR)	132±4	110±10
Roggen Basel (BS)	38±2	7±5
Kakaomasse Westafrika	185±6	81±14
Kakaomasse Südamerika	550±10	580±50

Probe	Mineral	Se-Gehalt mittels RNAA [ppm]	Se-Gehalt mittels INAA [ppm]
EP 88/1	Baumhauerit	50.2±1.0	13.1±2.8
EP 88/2	Baumhauerit	50.5±1.0	10.7±8
EP 88/3	Baumhauerit	890±20	690±75
EP 88/4	Realgar	86.6±1.8	79.5±2.5
EP 88/5	Pyrit	2.18±0.05	n.n. ^{a)}
EP 88/6	Pyrit	2.34±0.05	n.n. ^{a)}

^{a)} n.n.: nicht nachweisbar.

Nachweismethode für Se mit guter Empfindlichkeit und geringer Matrixabhängigkeit in verschiedensten Probenmaterialien war das Ziel dieser Arbeit. Die Neutronenaktivierungsanalyse erlaubt bei genügend hohen Gehalten, das gesuchte Element ohne chemisches Aufarbeiten zu messen. Für organisches Probenmaterial liegt diese Grenze bei einem Gehalt von 100 ppb. Die Hydrid-Atomabsorption-Spektroskopie liefert vergleichbare Resultate, solange der Gehalt nicht unter 50 ppb absinkt. Oftmals können mit der Aktivierungsanalyse gleichzeitig weitere interessierende Elemente erfasst werden. Mit dem hier vorgestellten Verfahren kann mit geringer Anpassung auch Zinn bestimmt werden.

Experimentelles

Organische Proben wurden vorerst gefriergetrocknet. 50–100 mg trockenes Probenmaterial wurden in Ampullen aus synthetischem Quarz eingeschmolzen und zusammen mit Referenzmaterial mit thermischen Neutronen während 1 Tag bei $3 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ im Reaktor SAPHIR bestrahlt. Das durch die Bestrahlung erzeugte Nuklid ⁷⁵Se weist eine Halbwertszeit von 120

d auf und emittiert beim radioaktiven Zerfall Gammaquanten von 136, 264 und von 279 keV. In Tab. 1 sind die möglichen Interferenzlinien und deren Häufigkeiten verzeichnet. Wenn das gesuchte Element zu keinem Zeitpunkt interferenzfrei gemessen werden konnte, wurde eine chemische Abtrennung vorgenommen. Zu diesem Zwecke musste das bestrahlte Probenmaterial in Gegenwart von 20 mg Se-Träger aufgeschlossen werden. Angestrebt wurde ein Verfahren, welches verschiedene Aufschlussmethoden, aber identische Trenn- und Reinigungsschritte aufweist (Fig.). Um Verluste beim Aufschluss zu vermeiden, wurden diese in geschlossenen Teflon-Tiegeln vorgenommen. Organisches Probenmaterial wurde mit konz. HNO₃ während 16 h bei einer Temp. von 100° zersetzt. Danach wurden die Proben mit 2 ml HClO₄ versetzt und bis zum Aufsteigen von HClO₄-Dämpfen erhitzt. Silikatproben wurden mit 2 ml HF, 1 ml HClO₄ und 0.5 ml HNO₃ während 16 h bei 140° aufgeschlossen. Nach dem Aufschluss wurden die Lsg. vollständig eingedampft. Die Rückstände wurden anschliessend mit 10 ml HCl und 1 ml HClO₄ in einen 100 ml Zweihals-Kolben übergeführt. Nun wurden 10 ml HBr zugegeben (alle verwendeten Säuren konzentriert) und das SeBr₄ im N₂-Strom (2–3 Blasen pro s) abdestilliert. Das Destillat wurde in 10 ml 6M HCl aufgefangen. Durch Reduktion mittels SO₂-Gas wird elementares Se ausgefällt und auf Glasfaserfilterscheiben abfiltriert. Die chemischen Ausbeuten betragen $96 \pm 4\%$ für org. wie für anorg. Ausgangsmaterial. Die Messung der Gammastrahlung erfolgte mit einem Reingermaniumdetektor und die Auswertung wurde relativ zu der Aktivität eines Standards vorgenommen.

Resultate und Diskussion

In Tab. 2 sind die radiochemisch ermittelten Se-Gehalte von Standardmaterialien zusammen mit Literaturdaten aufgeführt. Wir erkennen eine ausgezeichnete Übereinstimmung. Die Fehler der Resultate in dieser Arbeit sind systematisch kleiner als diejenigen anderer Autoren. Der in Tab. 2 und 3 angegebene Fehler umfasst Zählstatistik von Probe und Untergrund, den Gehaltfehler der hergestellten Standards und bei radiochemischen Proben die Unsicherheit der chemischen Ausbeute.

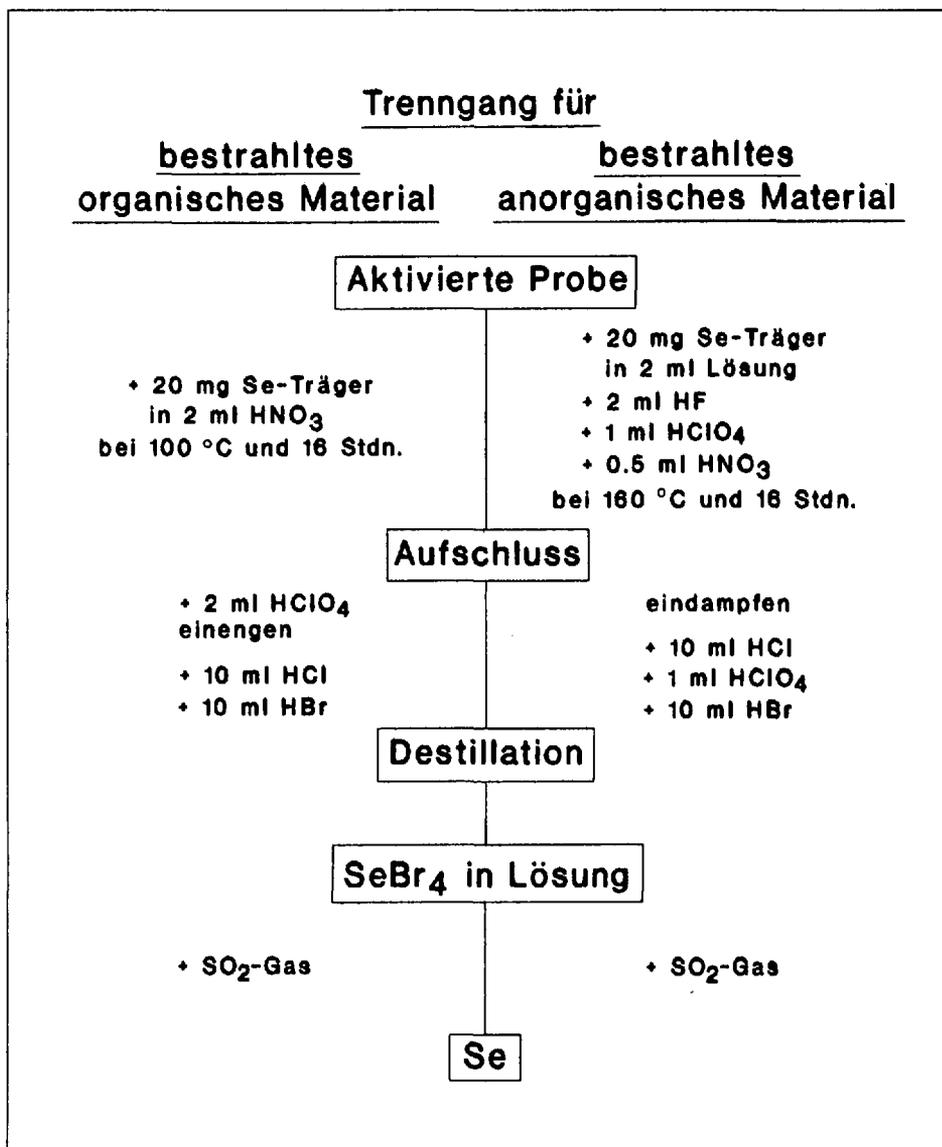
Tab. 3 enthält die Resultate der RNAA und der INAA der untersuchten Proben. Um die Se-Versorgung der Schweizer Bevölkerung durch Getreidekonsum abzuschätzen, wurden Proben aus verschiedenen Landesgegenden untersucht. Zudem standen uns auch Kakaomassen zur Verfügung. Die Se-Gehalte der untersuchten Weizenproben reflektieren die unterschiedliche Se-Verfügbarkeit in den verschiedenen Anbaugebieten. In der Schweiz finden wir in Proben, welche aus den Kantonen Tessin und Graubünden stammen, deutlich höhere Ge-

halte. Weizen aus Frankreich zeigt einen ähnlichen Se Gehalt wie Proben aus dem Schweizerischen Mittelland. 10 bis 100mal grössere Gehalte finden sich in Proben aus Übersee. Die 25% aus Nordamerika importierten Getreide genügen, den täglichen Bedarf der Schweizer Bevölkerung an Se zu mehr als 50% zu decken. Die ergänzende Selenversorgung erfolgt vorwiegend über Fleisch- und Fischkonsum.

Die untersuchten Mineralien stammen alle aus dem Binnental (Wallis). Baumhauerit I und II stammen aus der gleichen Mineralisation. Es ist verständlich, dass Se als homologes Element von Schwefel in sulfidischen Erzen angereichert vorkommt. Der Unterschied des Se Gehaltes zwischen Baumhauerit ($Pb_{12}As_{16}S_{36}$), Realgar (As_4S_4) und Pyrit (FeS_2) kann nicht erklärt werden. Es scheint, dass die As-haltigen Minerale generell reicher an Se sind. Gehalte von mehr als 100 ppb Se können in Proben mit organischem Ursprung mit beiden Aktivierungsanalyseverfahren erfasst werden. Bei kleineren Gehalten aber liefert allein die radiochemische Bestimmung befriedigende Resultate. Mineralien zeigen nach einer Bestrahlung mit thermischen Neutronen eine wesentlich höhere Gesamtradioaktivität als organisches Material. Daher ist es verständlich, dass bei Mineralien die Grenze für das Erfassen des Se-Gehaltes mittels instrumenteller Aktivierungsanalyse höher liegt. Als Bestimmungsgrenze definieren wir nach Currie [10] den Wert, welcher noch mit kleinerem Fehler als 10% erfasst werden kann (1σ Fehler, bei 50 mg Probengewicht und 1 d Messdauer). Instrumentelle Aktivierungsanalyse von pflanzlichen Proben ergibt eine Bestimmungsgrenze für Selen von 100 ppb, während für RNAA eine solche von 6 ppb angegeben werden kann. Die Nachweisgrenze (nach Currie [10]), die Grenze bei der qualitativ noch Se erkannt werden kann, liegt für organische Probenmaterialien bei 30 ppb für INAA und bei 2 ppb für RNAA. Auf Grund der gänzlich andern Zusammensetzung von Mineralproben liegen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Se deutlich höher. Sie betragen für INAA 30 bzw. 100 ppm für Baumhaueritminerale. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze von Se für radiochemisch aufgearbeitete Mineralproben liegt bei 12 bzw. 36 ppb.

Schlussfolgerungen

- 1) Der Se-Bedarf der Schweizer Bevölkerung wird vorallem durch das importierte Getreide aus Übersee gedeckt.
- 2) Die Aktivierungsanalyse erlaubt das Erfassen variabler Se-Gehalte in unterschiedlichsten Probenmaterialien.
- 3) Die Nachweisgrenzen liegen für instrumentelle Messungen bei 30 ppm für Bleisulfide und bei 30 ppb für planzliche Stoffe. Die entsprechenden Bestimmungsgrenzen betragen 100 ppm für anorganische Proben und 100 ppb für organische Proben.



Figur. Schematischer Trenngang

4) Nach radiochemischem Abtrennen der Se-Aktivität ergeben sich wesentlich tiefere Nachweisgrenzen von 12 ppb für Minerale und 2 ppb für Getreideproben. Die entsprechenden Bestimmungsgrenzen liegen bei 36 respektive 6 ppb und gelten für Probengewichte von 50 mg.

Dem Bundesamt für Gesundheitswesen danken wir für die bereitgestellten Getreideproben. Die Erzproben stammen aus dem Labor für Isotopengeologie. Wir danken H. R. von Gunten für sein Interesse an dieser Arbeit. Die Untersuchungen wurden durch Mittel des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Eingegangen am 11. Dezember 1990

- [1] K. Schwarz, C. M. Foltz, 'Selenium as an integral part of factor 3 against dietary necrotic liver degeneration', *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3292.
- [2] F. Kieffer, 'Selen, ein medizinisch bedeutungsvolles Spurenelement', *Ars Medici* **1987**, *2*, 60.
- [3] J. J. Fardy, G. D. McOrist, Y. J. Farrar, 'The determination of selenium status in the australian diet using neutron activation analysis', *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles* **1989**, Vol. *133*, No. *2*, 397405.
- [4] Pilotstudie Abt. Isotopengeologie der Universität Bern, Vorkommen von Selen in Gesteinen, 1987.
- [5] G. Erdtmann, W. Soyka, 'The Gamma Rays of the Radionuclides', Verlag Chemie, Weinheim, 1979.
- [6] National Bureau of Standards Certificate.
- [7] IAEA Probenbeschreibung G4.12, 1989.
- [8] E. S. Gladney and I. Roelandts, *Geostandards Newslitt.* **1988**, *12*, 253.
- [9] United States Geological Survey Certificate.
- [10] L. A. Currie, 'Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination', *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 586.