

# Selenium – Method for the determination of selenium and its inorganic compounds in workplace air using atomic absorption spectroscopy (AAS)

## [Selen – Methode zur Bestimmung von Selen und seinen anorganischen Verbindungen in der Luft am Arbeitsplatz mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)]

### Air Monitoring Methods in German language

T. Göen<sup>1</sup>, K. Pitzke<sup>2</sup>, R. Hebisch<sup>3</sup>\*, A. Hartwig<sup>4</sup>\*, MAK Commission<sup>5</sup>\*

DOI: 10.1002/3527600418.am778249verd0020

### Abstract

This analytical method is a validated measurement procedure for the determination of selenium [7782-49-2] and its inorganic compounds in workplace air in a concentration range of one tenth up to twice the currently valid OEL of 0.05 mg/m<sup>3</sup>. Sampling is performed by drawing a defined volume of air through a membrane filter using a suitable pump. The flow rate is set to 1.4 L/min and sampling is performed over 2 h. The dust deposited on the membrane filter is treated with acid and then analysed using atomic absorption spectrometry with the graphite furnace technique (GFAAS). The quantitative determination is based on a calibration function, whereat the selenium concentration of the reference standard is plotted against the peak area calculated with an integration program. The limit of quantification is 0.0004 mg/m<sup>3</sup> based on an air sample volume of 168 L. The mean recovery was 113.9% and the expanded uncertainty for a validation range of 0.01 mg/m<sup>3</sup> to 1.0 mg/m<sup>3</sup> was between 27% and 22%.

### Keywords

Selen; Arbeitsplatzmessung; Gefahrstoffe; Luftanalysen; Messverfahren; Atomabsorptionsspektroskopie; GFAAS; Membranfilter; Cellulosemischester

### Author Information

<sup>1</sup> Institut und Poliklinik für Arbeits-, Sozial- und Umweltmedizin, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestr. 9–11, 91054 Erlangen

<sup>2</sup> Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Alte Heerstr. 111, 53757 Sankt Augustin

<sup>3</sup> Leiter der Arbeitsgruppe „Luftanalysen“ der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Friedrich-Henkel-Weg 1–25, 44149 Dortmund

<sup>4</sup> Vorsitzende der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Institut für angewandte Biowissenschaften, Abteilung Lebensmittelchemie und Toxikologie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Adenauerring 20a, Geb. 50.41, 76131 Karlsruhe

<sup>5</sup> Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Kennedyallee 40, 53175 Bonn

\* Email: R. Hebisch (luftanalysen-dfg@baua.bund.de), A. Hartwig (andrea.hartwig@kit.edu), MAK Commission (arbeitsstoffkommission@dfg.de)

# Selen – Bestimmung von Selen und seinen anorganischen Verbindungen in der Luft am Arbeitsplatz mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

---

<b>Methodennummer</b>	1
<b>Anwendbarkeit</b>	Luftanalyse
<b>Analyt. Messprinzip</b>	Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)
<b>Abgeschlossen im</b>	April 2018

---

## Zusammenfassung

Mit dieser Analysenmethode können simultan Stäube von Selen und partikulär auftretende Selenverbindungen in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich vom 0,1- bis zum 2-Fachen des derzeit gültigen Arbeitsplatzgrenzwertes (AGW) von 0,05 mg/m<sup>3</sup> E bestimmt werden [1].

Zur Probenahme wird ein definiertes Luftvolumen mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch einen Membranfilter (Cellulosemischester) gesaugt. Das auf dem Filter abgeschiedene Selen in Form von Staub und Partikeln wird nach Säureaufschluss mit einem Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometer (GF-AAS) bestimmt. Die quantitative Auswertung erfolgt anhand einer Kalibriergeraden, wobei die Selenkonzentrationen der Vergleichsstandards gegen die mit einem Integrationsprogramm ermittelten Peakflächen aufgetragen werden.

## Kenndaten des Verfahrens

Präzision:	Standardabweichung (rel.): $s = 1,4$ bis $4,7$ % Erweiterte Messunsicherheit: $U = 27$ bis $22$ % im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 1,0 mg/m <sup>3</sup> und $n = 6$ Bestimmungen
Bestimmungsgrenze:	0,0004 mg/m <sup>3</sup> bei einem Probeluftvolumen von 168 L und einer Probenahmedauer von 2 h

Wiederfindung:	$\eta = 1,14$ (113,9 %)	
Probenahmeempfehlung:	Probenahmedauer:	2 h
	Probeluftvolumen:	168 L
	Volumenstrom:	1,4 L/min

## Stoffbeschreibung

### Selen [7782-49-2]

Selen ist ein grau glänzendes Halbmetall mit dem Elementsymbol Se (Atommasse 78,96 u, Schmelzpunkt 221 °C, Siedepunkt 685 °C, Dichte 4,819 g/cm<sup>3</sup>). Industriell wird Selen gewonnen als Nebenprodukt bei der elektrolytischen Kupfer- und Nickelherstellung aus dem Anodenschlamm durch Abrösten.

Aufgrund seiner vielseitigen Eigenschaften wird Selen industriell in vielen Bereichen eingesetzt. Wegen seiner elektrischen Leitfähigkeit und seiner Halbleitereigenschaften wird Selen in der Elektronikindustrie verwendet sowie in Gleichrichtern, Photozellen, lichtempfindlichen Alarmsystemen sowie in der Xerographie. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Glas- und Keramikindustrie, wo es als Färbe- und Entfärbungsmittel verwendet wird und die chemische Industrie, wo es als Vulkanisations- und Polymerisationsmittel bei der Gummiherstellung eingesetzt wird. Selenide werden als Katalysatoren bei der Mineralölverarbeitung, Hydrierung von Kohle und als Schmiermittel verwendet. Des Weiteren werden sie in der Pharmazie, der Nahrungsmittelindustrie sowie der Agrarwirtschaft eingesetzt.

Der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) von Selen beträgt 0,05 mg/m<sup>3</sup> E; der Kurzzeitwert ist der Spitzenbegrenzungskategorie II mit dem Überschreitungsfaktor 1 zugeordnet [1]. In der MAK- und BAT-Werte-Liste ist für Selen ein MAK-Wert von 0,02 mg/m<sup>3</sup> E als einatembare Fraktion bei einem Überschreitungsfaktor von 8 für Kurzzeitwertbeurteilungen angegeben [2]. Zur Toxizität von Selen und seinen anorganischen Verbindungen siehe Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten [3].

### Inhaltsverzeichnis

1	Grundlage des Verfahrens	1702
2	Geräte, Chemikalien und Lösungen	1702
2.1	Geräte	1702
2.2	Chemikalien	1703
2.3	Lösungen	1704
2.4	Vergleichsstandards	1705
3	Probenahme und Probenaufbereitung	1705
3.1	Probenahme	1705
3.2	Probenaufbereitung	1706
4	AAS Arbeitsbedingungen	1706
5	Analytische Bestimmung	1707
6	Kalibrierung	1707
7	Berechnung des Analysenergebnisses	1708
8	Beurteilung des Verfahrens	1709
8.1	Präzision und erweiterte Messunsicherheit	1709
8.2	Wiederfindung	1710
8.3	Bestimmungsgrenze	1711
8.4	Lagerfähigkeit	1711
8.5	Selektivität	1711
9	Diskussion	1711
	Literatur	1712

## 1 Grundlage des Verfahrens

Das Analysenverfahren ermöglicht die simultane Bestimmung von Selenstäuben und partikulär auftretenden Selenverbindungen in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich von 0,1- bis zum 2-Fachen des derzeit gültigen Arbeitsplatzgrenzwertes (AGW) von 0,05 mg/m<sup>3</sup> E [1, 4].

Zur Probenahme wird ein definiertes Luftvolumen mit einer geeigneten Probenahmepumpe durch einen Membranfilter (Cellulosemischester) gesaugt. Das auf dem Filter abgeschiedene Selen in Form von Staub und Partikeln wird nach Säureaufschluss mit einem Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometer (GF-AAS) bestimmt. Die quantitative Auswertung erfolgt anhand einer Kalibriergeraden, wobei die Selenkonzentrationen der Vergleichsstandards gegen die mit einem Integrationsprogramm ermittelten Peakflächen aufgetragen werden.

## 2 Geräte, Chemikalien und Lösungen

### 2.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Probenahmpumpe, geeignet für einen Volumenstrom von 1,4 L/min (z. B. SG 4000 oder SG 5200, Fa. GSA Gesellschaft für Schadstoffanalytik, 40880 Ratingen)
- Filterkartusche für Membranfilter (Cellulosemischester), ID 37 mm, (z. B. Fa. Supelco Nr. 23370-U)
- Membranfilter (Cellulosemischester), ID 37 mm, Porengröße 0,8  $\mu\text{m}$  (z. B. P/N 64678, Fa. PALL Filtersysteme, 55543 Bad Kreuznach)

Für die Probenvorbereitung und analytische Bestimmung:

- Nassveraschungsautomat VAO (Fa. Hans Kürner Analysentechnik, 83004 Rosenheim)
- Aufschlussgefäße aus Quarzglas
- Atomabsorptionsspektrometer mit Graphitrohrföfen und Autosampler (z. B. PerkinElmer Analyst 600, Firma PerkinElmer LAS, 63110 Rodgau)
- Messkolben aus Glas, 10 mL und 100 mL für Standard- und Kalibrierlösungen
- Messkolben aus Glas, 25, 50, 100 und 1000 mL für Säurelösungen
- Messzylinder aus Glas, graduert bis 250 mL
- Selen EDL-Lampe
- 50-mL-Probenröhrchen (114  $\times$  28 mm) mit Schraubverschluss aus Polypropylen (PP), graduert, (z. B. Fa. Sarstedt, 51582 Nümbrecht, Best.-Nr. 62.548.004)
- 2 Kolbenhubipetten „Reference“ variabel, 10–100  $\mu\text{L}$ , 100–1000  $\mu\text{L}$  (z. B. Fa. Eppendorf, 22339 Hamburg)
- Kolbenhubpipette „Research“, variabel, 500–5000  $\mu\text{L}$  (z. B. Fa. Eppendorf)
- Gasmengenzähler bzw. Stoppuhr und Seifenblasenströmungsmesser

## 2.2 Chemikalien

- Selen ICP Standard 1000 mg/L, rückführbar auf SRM von NIST,  $\text{SeO}_2$  in  $\text{HNO}_3$  2–3 %, Fa. Merck, Darmstadt, 100 mL, Best.-Nr. 1.70350.01000
- Reinstselen (99,999 %), Fa. Retorte, 90552 Röthenbach a.d. Pegnitz
- Salpetersäure (65 %), suprapur, Fa. Merck, Darmstadt, Best.-Nr. 1.00441.1000
- Salzsäure (30 %), suprapur, Fa. Merck, Darmstadt, Best.-Nr. 1.00318.1000
- Salzsäure (25 %), emsure, Fa. Merck, Darmstadt, Best.-Nr. 1.00316.1000
- Ascorbinsäure: L(+)-Ascorbic acid, normapur<sup>®</sup>, Fa. VWR International, 85737 Ismaning, Best.-Nr. 20150.184
- Palladium(II)-Nitrat-dihydrat (40 % Pd) for synthesis, Fa. Merck, Darmstadt, Best.-Nr. 8.14573.0001
- Magnesiumnitrat-Hexahydrat  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ , suprapur, Fa. Merck, Darmstadt, Best.-Nr. 1.05855.0050
- Wasser bidest. (Reinstwasser-Anlage, z. B. Fa. Millipore, 65760 Schwalbach am Taunus)
- Argon 4.6 (Reinheit 99,996 %)

## 1704 Air Monitoring Methods

### 2.3 Lösungen

Unter Verwendung der in Abschnitt 2.2 aufgeführten Chemikalien werden folgende Lösungen hergestellt:

**Säureaufschlussgemisch:** 2 Vol.-Teile 65%ige Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) und 1 Vol.-Teil 25%ige Salzsäure ( $\text{HCl}$ )

In einem 200 mL Becherglas werden vorsichtig 2 Vol.-Teile 65%ige Salpetersäure und 1 Vol.-Teil 25%ige Salzsäure gemischt.

**Salpetersäure (2-molar):**

In einen 1000-mL-Messzylinder aus Glas werden ca. 500 mL bidest. Wasser vorgelegt. Anschließend werden 138,9 mL 65%ige Salpetersäure hinzugegeben. Nach Abkühlung auf 20 °C wird der Messzylinder mit bidest. Wasser auf 1000 mL aufgefüllt.

**Salzsäure (2-molar):**

In einen 1000-mL-Messzylinder aus Glas werden ca. 300 mL bidest. Wasser vorgelegt. Anschließend werden 210,1 mL 30%ige Salzsäure hinzugegeben. Nach Abkühlung auf 20 °C wird der Messzylinder mit bidest. Wasser auf 1000 mL aufgefüllt.

**Säuremischung zum Ansetzen der Kalibrierlösungen:**

In einen 100-mL-Messkolben, in dem ca. 30 mL bidest. Wasser vorgelegt sind, werden 25 mL der 2-molaren Salpetersäure und 25 mL der 2-molaren Salzsäure gegeben. Nach Abkühlung auf 20 °C wird der Messkolben mit bidest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

**Ascorbinsäurelösung: (50 g/L)**

In einen 100-mL-Messkolben werden 5 g Ascorbinsäure eingewogen und der Messkolben anschließend mit bidest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

**Modifier-Stammlösung:** (3,1 % Pd(II)-Nitrat-dihydrat und 1,3 % Mg-Nitrat-Hexahydrat)

In ein 50-mL-Becherglas werden 31 mg Pd(II)-Nitrat-dihydrat und 13 mg Mg-Nitrat-Hexahydrat eingewogen und unter mehrfachem Umschütteln in 1,0 mL bidest. Wasser gelöst.

**Modifier-Gebrauchslösung:** (3%ige Modifier-Stammlösung)

In einem möglichst kleinvolumigen Kunststoff-Laborröhrchen (z. B. Sarstedt-Röhre, 3,0 mL, Best.-Nr. 60.549/1000 St.) werden 30 µL Modifier-Stammlösung und 970 µL bidest. Wasser gemischt (Verhältnis 3 : 100).

*Die Modifier-Gebrauchslösung ist arbeitstäglich frisch anzusetzen!*

## 2.4 Vergleichsstandards

Kalibrierstandards werden durch Verdünnungen des Selen ICP Standard (1000 mg/L) wie folgt hergestellt:

**Selen-Stammlösung:** Verdünnung 1:100  $\hat{=}$  10 mg/L

In einen 100-mL-Messkolben, in dem ca. 50 mL der Säuremischung vorgelegt sind, wird 1,0 mL des Selen ICP-Standards pipettiert. Danach wird der Messkolben mit Säuremischung bis zur Marke aufgefüllt und umgeschüttelt.

### Kalibrierstandards:

Aus der Selen-Stammlösung (10 mg/L) werden Kalibrierstandards mit Selenkonzentrationen von 50, 100, 150, 200, 250 und 300  $\mu\text{g/L}$  in 10-mL-Messkolben angesetzt. Die Messkolben werden anschließend mit Säuremischung bis zur Marke aufgefüllt. In Tabelle 1 ist das Dosierschema zur Herstellung der Kalibrierlösungen aufgeführt.

**Tab. 1** Konzentrationen an Selen in den Kalibrierlösungen

Kalibrierlösung [ $\mu\text{g Selen/L}$ ]	Volumen an Stammlösung [ $\mu\text{L}$ ]	Volumen gesamt [mL]	Dotierte Masse [ $\mu\text{g Selen/Filter}$ ]
50	50	10	0,5
100	100	10	1,0
150	150	10	1,5
200	200	10	2,0
250	250	10	2,5
300	300	10	3,0

## 3 Probenahme und Probenaufbereitung

### 3.1 Probenahme

Die Probenahme kann sowohl ortsfest als auch personengetragen erfolgen. Bei personengetragener Probenahme erfolgt diese im Atembereich. Es ist darauf zu achten, dass die Öffnung der Filterkartusche frei zugänglich ist.

Zu Beginn der Probenahme wird die Filterkartusche geöffnet und mit der Pumpe verbunden. Mit Hilfe der Pumpe wird Raumluft mit einem Volumenstrom von 1,4 L/min über einen Zeitraum von etwa 2 Stunden kontinuierlich durch den Filter gesaugt. Bei einer Probenahmedauer von 2 Stunden entspricht dies einem Probeluftvolumen von 168 L (0,168 m<sup>3</sup>). Die für die Bestimmung der Luftkonzentration wichtigen Parameter (Probeluftvolumen, Temperatur, Luftdruck und relative Luftfeuchte) werden im Probenahmeprotokoll vermerkt.

## 1706 Air Monitoring Methods

Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom größer  $\pm 5\%$ , wird empfohlen, die Messung zu wiederholen [5]. Die Filterkassette mit dem beaufschlagten Filter wird mit den dafür vorgesehenen Deckeln verschlossen und zur Analyse möglichst erschütterungsarm ins Labor transportiert. Die Lagerung der Luftproben bis zur Analyse erfolgt im Kühlschrank bei 4 bis 6 °C.

### 3.2 Probenaufbereitung

Der beaufschlagte Filter wird mit einer Pinzette vorsichtig aus der Filterkassette entnommen und in ein Aufschlussgefäß aus Quarzglas überführt. Parallel dazu werden mindestens zwei unbenutzte Filter der gleichen Charge als Leerfilterprobe in einem weiteren Aufschlussgefäß mitgeführt. Die Filter werden jeweils mit 6,0 mL Säureaufschlussgemisch versetzt (vgl. Abschnitt 2.3). Danach werden die Aufschlussgefäße mit einem Lufterkühler und Siedestäbchen versehen, in einen thermostatisierbaren Heizblock gestellt, und über einen Zeitraum von 2 Stunden bei Siedetemperatur gehalten.

Nach Abkühlung der Aufschlussgefäße werden die Probelösungen in graduierte und entsprechend beschriftete Röhrchen mit Schraubverschluss überführt und mit bidest. Wasser auf 10 mL aufgefüllt. Danach werden die Probelösungen der AAS-Analyse zugeführt.

Zum Schutz vor Kontamination des Graphitrohres/-Ofens empfiehlt sich bei jeder Probe eine erste Testeinspritzung mit einer Verdünnung in Verhältnis von etwa 1:50, um die korrekt erforderliche Verdünnung abschätzen zu können.

## 4 AAS Arbeitsbedingungen

Gerät:	Atomabsorptionsspektrometer A600 mit Graphitrohrofen (Graphitrohre mit Plattform sowie Untergrundkorrektur mittels Zeeman-Effekt) und Autosampler, Fa. PerkinElmer
Messwellenlänge:	196,0 nm
Spektrale Spaltbreite:	2,0
Lampenstromstärke:	nach Angaben der Hersteller
Signalauswerte-Modus:	Peakfläche
Inertgas:	Argon 4.6
Injektionsvolumen:	20 µL
Injektionsvolumen der Modifier-Gebrauchslösung:	20 µL

Das Temperatur-/Zeitprogramm des Graphitrohrs ist in Tabelle 2 aufgeführt.



**Tab. 2** Temperatur-/Zeitprogramm

Programmschritt	Ofentemperatur [°C]	Temperaturrampenzeit [s]	Haltezeit [s]	Inertgasdurchfluss [mL/min]
1	110	5	25	250
2	130	30	30	250
3	1300	20	50	250
4	2100	0	5	0
5	2450	1	3	250

## 5 Analytische Bestimmung

Vor der Analyse der nach Abschnitt 3.2 aufbereiteten Proben mittels AAS werden jeder Probe 100 µL Ascorbinsäurelösung zugesetzt. Dabei erfolgt der Probenansatz für die Erstellung der Kalibriergeraden wie folgt:

Reagenzienleerwert: 100 µL Ascorbinsäurelösung + 900 µL Säuremischung  
 Kalibrierlösungen: 100 µL Ascorbinsäurelösung + 900 µL Kalibrierlösung  
 (100/200/300 µg/L)  
 Filterproben: 100 µL Ascorbinsäurelösung + 900 µL Säureaufschluss-  
 gemisch

Die Modifier-Gebrauchslösung wird programmgesteuert vom Autosampler zugeführt. Mittels des verwendeten Autosamplers „Perkin Elmer AS 800“ wird zunächst der Modifier in das Graphitrohr pipettiert. Dort wird dieser in den ersten beiden Stufen des Temperaturprogramms getrocknet (siehe Abschnitt 4 und Tabelle 2).

Nachdem der Ofen auf ca. 20 °C abgekühlt ist, wird die Probe dazu pipettiert und das komplette Temperaturprogramm durchlaufen. Überschreiten die Proben eine Selenkonzentration von über 300 µg/L, wird die Probe mit Säuremischung entsprechend verdünnt und nochmals vermessen.

### Anmerkung

*Die Proben müssen immer frisch angesetzt und umgehend analysiert werden. Ist eine sofortige Analyse nicht möglich, muss mit Minderbefunden gerechnet werden!*

## 6 Kalibrierung

Die Belegung der Kalibrierproben sollte im Mindestmessbereich (0,1- bis 2-fache AGW) von Selen erfolgen [4].

Zur Erstellung der Kalibrierfunktion werden die gemäß Abschnitt 2.4 hergestellten Vergleichsstandards von Selen im Konzentrationsbereich von 50 bis 300 µg/L (vgl.

## 1708 Air Monitoring Methods

auch Tabelle 1) vermessen. Die um den Reagenzienwert verminderten Extinktionen der Selenstandards werden graphisch gegen die Konzentrationen aufgetragen. Das Auswerteprogramm des AAS-Gerätes erstellt automatisch die Kalibriergerade mittels linearer Regression.

Die Kalibriergerade verläuft unter den angegebenen Bedingungen linear und sollte in der Routineanalytik regelmäßig überprüft werden. Bereits durchgeführte Kalibrierungen sind neu zu erstellen, wenn die analytischen Bedingungen sich ändern oder die Qualitätskontrolle dazu Anlass gibt. Abbildung 1 zeigt die Kalibriergerade von Selen.

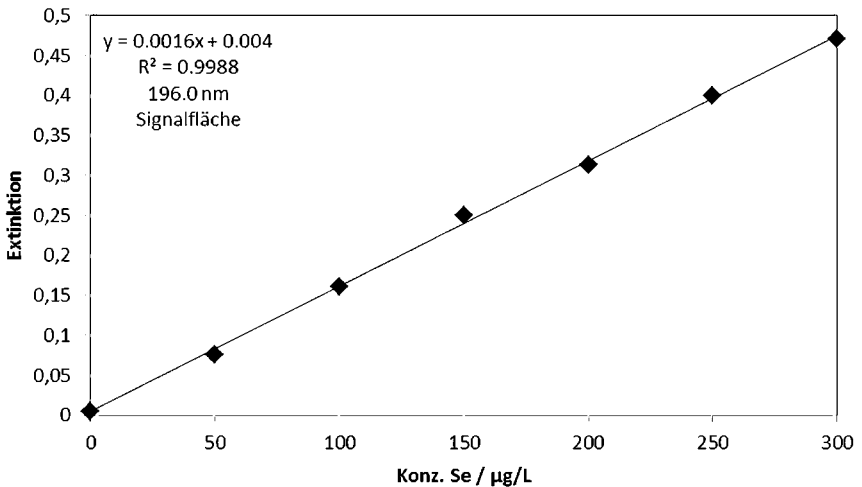


Abb. 1 Kalibrierfunktion von Selen im Mindestmessbereich

## 7 Berechnung des Analysenergebnisses

Die Berechnung der Selenkonzentration in der Luft am Arbeitsplatz erfolgt mit Hilfe der vom Auswerteprogramm berechneten Konzentration an Selen in der Messlösung. Das Auswerteprogramm verwendet dazu die mittels linearer Regression berechnete Kalibrierfunktion. Aus den Selenkonzentrationen werden unter Berücksichtigung der entsprechenden Verdünnungen und des Probeluftvolumens die Konzentration an Selen in der Luft am Arbeitsplatz ermittelt. Die Massenkonzentration ( $\rho$ ) an Selen errechnet sich nach Gleichung 1 wie folgt:

$$\rho = \frac{(C - C_{\text{Blind}}) \times 0,001 \times f \times v \times V}{V_{\text{Luft}}} \quad (1)$$

Es bedeuten:

- $\rho$  Massenkonzentration an Selen in der Luftprobe in  $\text{mg}/\text{m}^3$
- $C$  Konzentration an Selen in der Messlösung in  $\mu\text{g}/\text{L}$

$C_{\text{Blind}}$	Konzentration des Blindwertes (Mittelwert) in $\mu\text{g/L}$
0,001	Umrechnungsfaktor [ $\mu\text{g} \rightarrow \text{mg}$ ]
$f_v$	Verdünnungsfaktor
$V$	Volumen der Probelösung in L
$V_{\text{Luft}}$	Probeluftvolumen in $\text{m}^3$

## 8 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden gemäß DIN EN 482 [4], DIN EN 13890 [6] und DIN 32645 [7] ermittelt.

### 8.1 Präzision und erweiterte Messunsicherheit

Zur Ermittlung der Präzision und erweiterten Messunsicherheit wurden jeweils sechs Membranfilter mit unterschiedlichen Massen an Selen dotiert (2, 20 und 200  $\mu\text{g}$  Selen/Filter) und anschließend dem vollständigen Analysenverfahren unterworfen (vgl. Abschnitte 3.2, 4 und 5).

Dazu wurden sechs Filter mit jeweils 200  $\mu\text{L}$  der Selen-ICP-Standardlösung (1000 mg/l) dotiert (entspricht einem Se-Gehalt von 200  $\mu\text{g}$ ) und sechs Filter mit jeweils 20  $\mu\text{L}$  (entspricht 20  $\mu\text{g}$  an Selen). Als niedrigste Dotierung wurde die Selen-ICP-Standardlösung mit 3%iger Salpetersäure in Verhältnis 1:5 verdünnt, dies ergibt eine Konzentration von 200 mg/l. Von dieser Lösung wurden jeweils 10  $\mu\text{L}$  auf weitere sechs Filter aufgetragen (entspricht 2  $\mu\text{g}$  an Selen). Die derart dotierten Filter wurden entsprechend den Probelösungen aufbereitet und analysiert. Bei einem Probeluftvolumen von 168 L entsprechen diese Belegungen Luftkonzentrationen an Selen von 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  und 1000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Die Extraktionslösungen mit den Dotiermassen von 20  $\mu\text{g}$  und 200  $\mu\text{g}$  wurden vor der Analytik mittels AAS mit Säuremischung um den Faktor 10 bzw. 100 verdünnt. Zudem wurden zwei unbenutzte Filter (Leerfilter) sowie eine Probe ohne Filter (Reagenzienleerwert) dem vollständigen Analysenverfahren unterworfen. Aus den Ergebnissen wurden die Präzisionsdaten ermittelt, die in Tabelle 3 aufgeführt sind.

**Tab. 3** Standardabweichung (rel.) und erweiterte Messunsicherheit  $U$  für  $n = 6$  Bestimmungen

Mittelwert der dotierten Masse an Selen	Standardabweichung (rel.)	Erweiterte Messunsicherheit $U$
[ $\mu\text{g}$ ]	[%]	[%]
2,48	1,4	27
21,0	3,2	23
225	4,7	22

## 1710 Air Monitoring Methods

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Abschätzung aller relevanten Einflussgrößen ermittelt. Die Ergebnisunsicherheit umfasst zwei wesentliche Schritte, die Unsicherheitskomponenten der Probenahme und der Analyse.

Für die Abschätzung der Unsicherheitskomponenten der Probenahme wurde die Unsicherheit in Zusammenhang mit dem Probeluftvolumen und dem Probenahmewirkungsgrad für einatembare Stäube nach Anhang B der DIN EN 13890 [6] bestimmt. Die Kombination der zufälligen und nicht zufälligen Unsicherheitskomponenten ergibt bei einer zweistündigen Probenahme einatembarer Stäube eine Unsicherheit von 9,3 %.

Die Unsicherheitskomponenten der Analyse umfassen die gesamte analytische Aufbereitung inklusive Aufschluss, Verdünnung, Kalibration, Wiederfindung und Präzision. Die konzentrationsabhängigen Messunsicherheiten der Analyse für dieses Verfahren liegen beim Mittelwert der dotierten Masse an Selen von 2,48 µg bei 9,6 %, für 21 µg bei 6,3 % und für 225 µg bei 6,2 %.

Die Kombination aller Unsicherheitsbeiträge führt zu konzentrationsabhängigen kombinierten Messunsicherheiten des Gesamtverfahrens. Durch Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor  $k = 2$  erhält man die in Tabelle 3 angegebenen Werte der erweiterten Messunsicherheit für das Gesamtverfahren.

### 8.2 Wiederfindung

Die Wiederfindung wurde in Bezug auf die oben angegebene Probenvorbereitung gemäß DIN EN 13890 [6] als 100 % definiert (Beschränkung auf diejenigen Metalle und Verbindungen, die im angegebenen System löslich sind).

Die Ermittlung der Wiederfindung erfolgte aus den Messergebnissen zur Bestimmung der Präzision (Abschnitt 8.1). Es ergaben sich die in Tabelle 4 aufgeführten Wiederfindungen, wobei die mittlere Wiederfindung 113,9 % betrug.

**Tab. 4** Wiederfindung von Selen für  $n = 6$  Bestimmungen

Dotierte Masse an Selen [µg/Filter]	Mittelwert und Standardabweichung der Masse an Selen [µg]	Wiederfindung [%]
2	2,48 ± 0,03	124,1
20	21,0 ± 0,7	105,2
200	225 ± 11	112,5

Zur realitätsnahen Ermittlung der Wiederfindung wurden auf 13 Filter je 200 µg pulverförmiges Reinstselen (99,999 %) eingewogen. Die so beladenen Filter wurden entsprechend den Probelösungen aufbereitet und analysiert. Außerdem wurde ein unbenutzter Filter (Leerfilter) sowie eine Probe ohne Filter (Reagenzienleerwert) dem vollständigen Analysenverfahren unterworfen. Die Messergebnisse wurden mit den Einwaagen verglichen. Dabei wurde eine Wiederfindung von 95,8 ± 25,8 % ermittelt.

### 8.3 Bestimmungsgrenze

Im Rahmen der Methodenentwicklung wurde die Bestimmungsgrenze in Anlehnung an die DIN 32645 [7] nach der Kalibriergeradenmethode berechnet. Dazu wurden Kalibrierlösungen mit Selenkonzentrationen von 0,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5; 20; 22,5 und 25  $\mu\text{g/L}$  in einer Dreifachbestimmung zusammen mit je einem unbeaufschlagten Filter dem vollständigen Analysenverfahren unterzogen. Die Responsewerte wurden entsprechend der Norm für die Berechnung der Nachweisgrenze ermittelt. Für die Berechnung der Bestimmungsgrenze wurde ein  $k$ -Wert von 3 verwendet.

Entsprechend dieser Vorgehensweise wurde eine Nachweisgrenze von 2,22  $\mu\text{g/L}$  Aufschlusslösung und eine Bestimmungsgrenze von 6,55  $\mu\text{g/L}$  Aufschlusslösung ermittelt. Unter Berücksichtigung eines Probeluftvolumens von 168 L betrug die Bestimmungsgrenze 0,0004  $\text{mg Selen/m}^3$ .

### 8.4 Lagerfähigkeit

Die Lagerung der beladenen Filter sollte bei Zimmertemperatur einen Monat nicht überschreiten.

### 8.5 Selektivität

Die Selektivität des Messverfahrens hängt wesentlich von der Wahl der Wellenlänge und dementsprechend von spektralen Störungen ab. Spektrale Störungen entstehen zumeist durch Emissionslinien von Interferenzen und Molekülen in der Probenmatrix.

## 9 Diskussion

Das hier beschriebene Messverfahren ermöglicht die Bestimmung von Selen und anorganischen Selenverbindungen in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich vom 0,1- bis zum 2-Fachen des derzeit gültigen AGW von 0,05  $\text{mg/m}^3$  E und MAK-Wertes in Höhe von 0,02  $\text{mg/m}^3$  E. Das Messverfahren ist geeignet, um die Einhaltung des Kurzzeitwertes zu überprüfen.

Abweichend von der hier beschriebenen Filterkartusche kann die Probenahme auch mit einem GSP-Probenahmekopf durchgeführt werden [8]. Grundsätzlich sind alle Arbeitsbedingungen, insbesondere Probenaufgabe und Temperaturprogramm, an das jeweils verwendete AAS-Gerät anzupassen. Der Prüfer der hier beschriebenen Methode konnte durch Verwendung eines nickelhaltigen Modifiers stabile Analysebedingungen – trotz oxidativen Bedingungen (ohne Ascorbinsäure) – erzielen. Dies kann ggf. bei der Verwendung des gleichen AAS-Gerätes für die Nickel-Analytik eine Kontaminationsgefahr beinhalten. Ist eine solche Kontaminationsgefahr auszuschließen, dann ist die Verwendung des Nickel-Modifiers der Zugabe an Ascorbinsäure vorzuziehen. Dies gilt insbesondere für den Fall, dass eine Messlösung hohe Gehalte an Halogeniden enthält.

### Literatur

- [1] TRGS 900 (2006) Arbeitsplatzgrenzwerte. BArBl Heft 1/2006 S. 41–55 zuletzt berichtigt: GMBI 2018 S. 9 [Nr. 1] (vom 29.01.2018), <http://www.baua.de/de/Themen-von-A-Z/Gefahrstoffe/TRGS/TRGS-900.html>
- [2] DFG – Deutsche Forschungsgemeinschaft (2018) MAK- und BAT-Werte-Liste 2018. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 54, Wiley-VCH, Weinheim, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527818396>
- [3] Hartwig A (Hrsg) (2014) Selen und seine anorganischen Verbindungen. Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten, 56. Lieferung. Wiley-VCH, Weinheim <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/3527600418.mb778249verd0056>
- [4] DIN EN 482 (2015) Exposition am Arbeitsplatz – Allgemeine Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe; Deutsche Fassung EN 482:2012+A1:2015. Beuth Verlag, Berlin
- [5] DIN EN ISO 13137 (2014) Arbeitsplatzatmosphäre – Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen und biologischen Arbeitsstoffen – Anforderungen und Prüfverfahren (ISO 13137:2013); Deutsche Fassung EN ISO 13137:2013. Beuth Verlag, Berlin
- [6] DIN EN 13890 (2010) Exposition am Arbeitsplatz – Messung von Metallen und Metalloiden in luftgetragenen Partikeln – Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 13890:2009. Beuth Verlag, Berlin
- [7] DIN 32645 (2008) Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Beuth Verlag, Berlin
- [8] IFA Arbeitsmappe (2016) Kennzahl 3010: Geräte zur Probenahme der einatembaren Staubbfraktion (E-Staub). Erich Schmidt Verlag, Berlin, <https://www.ifa-arbeitsmappdigital.de/ce/geraete-zur-probenahme-der-alveolengaengen-staubfraktion-a-staub/detail.html>