

Selen i jego związki

Metoda oznaczania w powietrzu na stanowiskach pracy¹

Selenium and its compounds

Method of determining selenium and its compounds in workplace air

dr EWA GAWĘDA
e-mail: ewgaw@ciop.pl
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Numer CAS: 7782-49-2

Słowa kluczowe: selen i jego związki, metoda oznaczania, absorpcyjna spektrometria atomowa, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: selenium and its compounds, determination method, atomic absorption spectrophotometry, workplace air.

Streszczenie

Metodę stosuje się do oznaczania selenu (Se) i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy. Metoda polega na: przepuszczeniu badanego powietrza przez filtr membranowy, mineralizacji próbki z zastosowaniem stężonego kwasu azotowego i sporządzeniu roztworu do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym. Selen oznacza się w tym roztworze metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z płomieniem powietrze-acetylen.

metrii atomowej z płomieniem powietrze-acetylen.

Oznaczalność metody wynosi 0,01 mg/m³ (dla objętości powietrza 720 l).

Przedstawioną w artykule metodę oznaczania selenu i jego związków zapisano w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

¹ Publikacja przygotowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach II etapu programu wieloletniego: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dofinansowanego w latach 2011-2013 w zakresie służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

Summary

This method is used for determining selenium and its compounds in workplace air. It is based on stopping selenium on a membrane filter, mineralizing the sample with concentrated nitric acid and preparing the solution for analysis in diluted nitric acid. Selenium in the solution is determined with

atomic absorption spectrophotometry with an air-acetylene flame. The determination limit of the method is 0.01 mg/m³ (for a 720-L air sample). The developed method of determining selenium and its compounds has been recorded as an analytical procedure (see Appendix).

WPROWADZENIE

Selen (Se) jest pierwiastkiem chemicznym z grupy niemetalu. Pod względem właściwości chemicznych jest zbliżony do siarki. Znanych jest kilka odmian alotropowych selenu, z których najtrwalszą jest „metaliczna” – srebrnoszara. Selen czerwony (niemetaliczny) po ogrzaniu zmienia się w metaliczny. Przewodność elektryczna selenu metalicznego zmienia się w zależności od natężenia padającego na substancję światła. Zjawisko to jest wykorzystywane w produkcji komórek fotoelektrycznych. Selen wysokiej czystości jest stosowany jako półprzewodnik do wyrobu: prostowników selenowych, fotokomórek, powłok antykorozyjnych na stali i magnezie oraz jako dodatek do niektórych stopów miedzi i jako środek do odbarwiania szkła. Selen czerwony w ilości 2 ÷ 3% nadaje szkłu rubinowoczerwony kolor wymagany w sygnałowych szklach dla kolejnictwa.

Selen jest ważnym mikroelementem. Odgrywa dużą rolę w organizmie człowieka – jest silnym antyoksydantem, chroni organizm przed chorobami nowotworowymi, pobudza układ odpornościowy do działania, wspiera układ krwionośny, pomaga w leczeniu chorób alergicznych oraz pozytywnie wpływa na stan: skóry, włosów i paznokci. Na skalę przemysłową otrzymuje się go jako produkt uboczny rafinacji rud miedzi i siarki (koncentruje się on w szlamach przy produkcji kwasu siarkowego oraz przy rafinowaniu miedzi).

Selen, zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady WE nr 1272/2008, został sklasyfikowany jako: Acute Tox. 3, H331; Acute Tox. 3, H301; STOT RE 2, H373; Aquatic Acute 1, H400; Aquatic Chronic 1, H410.

Selen działa toksycznie w następstwie wdychania i po połknięciu. W wyniku długotrwałego lub powtarzającego się narażenia może powodować uszkodzenie narządów, a także niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.

Obowiązująca w Polsce wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) selenu i jego związków (z wyjątkiem selanu) wynosi 0,1 mg/m³ (DzU 2002, nr 217, poz. 1833), a najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) 0,3 mg/m³.

Przedstawiona w artykule metoda stanowi nowelizację metody oznaczania selenu i jego związków zawartej w normie PN-89/Z-04172/03. Zgodnie z tą normą: powietrze zanieczyszczone selenem i/lub jego związkami przepuszcza się przez filtr membranowy, próbkę mineralizuje się z użyciem stężonego kwasu azotowego, sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym i oznacza selen w otrzymanym roztworze metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej (płomień powietrze-acetylen, długość fali – 196,0 nm).

Zakres przeprowadzonych dla selenu badań wynikał z wprowadzonej do polskiego systemu normalizacyjnego normy europejskiej EN 482 – PN-EN 482:2012(U).

Przeprowadzone badania obejmowały, w szczególności, sprawdzenie i walidację:

- sposobu przygotowania do oznaczania próbki analizowanego powietrza zawierającego selen (mineralizacja próbki na gorąco w stężonym kwasie azotowym)
- metody oznaczania selenu w roztworze z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii z płomieniem powietrze-acetylen, w założonym zakresie stężeń.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura i sprzęt

W badaniach stosowano spektrofotometr absorpcji atomowej firmy Thermo Electron Corporation SOLAAR M wyposażony w lampę z katodą wewnękłą do oznaczania selenu.

Dejonizowaną wodę do analizy, o oporności 18,2 M Ω , uzyskiwano z systemu Mili-Q (produkcji polskiej).

Do sporządzania roztworów używano pipet automatycznych firmy PZHTL (produkcji polskiej) oraz jednmiarowych pipet szklanych (ze szkła borowo-krzemowego).

W badaniach używano naczyń ze szkła borowo-krzemowego (lub polietylenu), a do przechowywania roztworów naczyń z polietylenu.

W badaniach nad opracowaniem sposobu przygotowania do oznaczania roztworu próbki stosowano filtry nitrocelulozowe membranowe Pragopor 4 o średnicy porów 0,85 μm (produkcji czeskiej).

Badane próbki mineralizowano w zlewkach o pojemności około 100 ml na płycie grzejnej z termostatem (temperatura mineralizacji – około 120 °C).

Odczynniki, roztwory

Podczas badań stosowano następujące odczynniki o stopniu czystości przynajmniej cz.d.a. oraz roztwory:

- kwas azotowy, stężony 65-procentowy ($d = 1,42 \text{ g/ml}$)
- kwas azotowy, roztwór o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$
- kwas azotowy, roztwór o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$
- selen, roztwór wzorcowy do absorpcji atomowej o stężeniu 1 mg/ml (Titrisol 1 g selenu produkcji Merck)
- selen, roztwory wzorcowe robocze o stężeniach: 0,7; 2,0; 4,0; 8,0 i 15,0 $\mu\text{g/ml}$, przygotowane z roztworu wzorcowego podstawowego w kolbach o pojemności 100 ml

- acetylen rozpuszczony klasy czystości A, zgodnie z wymaganiami zawartymi w normie PN-C-84905:1998.

Ustalenie warunków oznaczania

Parametry oznaczania

W zastosowanej wersji metody absorpcyjnej spektrometrii atomowej z płomieniem powietrze-acetylen (ASA) atomizacja próbki zachodzi w płomieniu powietrze-acetylen, palnika o długości 5 cm, który znajduje się na drodze wiązki promieniowania charakterystycznego dla oznaczanego pierwiastka.

Według przyjętej metody oznaczanie selenu przeprowadza się przy długości fali 196,0 nm. W badaniach przyjęto parametry oznaczania wyznaczone automatycznie wg instrukcji do aparatu, opracowanej przez producenta, czyli automatyczna optymalizacja takich parametrów oznaczania, jak: natężenie prądu lampy, przepływ (strumień objętości) paliwa (acetylen), obszar pomiarowy (wysokość nad palnikiem) i szerokość szczeliny.

Najlepszą czułość i precyzję oznaczania selenu w przygotowanych roztworach uzyskuje się przy zastosowaniu poniżej podanych warunków pracy spektrofotometru:

- natężenie prądu lampy 8 mA
- wysokość nad palnikiem 10,7 mm
- strumień objętości acetyleny 1,0 l/min
- strumień objętości powietrza 5 l/min
- szerokość szczeliny 1,0 nm.

Krzywa wzorcowa oraz precyzja

W przyjętej metodzie wyniki pomiarów stężeń selenu w badanych roztworach próbek należy odnosić do aktualnie sporządzanej krzywej wzorcowej. Dla przyrządów nowszej generacji (jak było w tym przypadku) stężenie metalu w podawanym do aparatu roztworze jest odczytywane automatycznie. Bezpośrednio przed wykonaniem analizy dokonuje się wzorcowania aparatu z użyciem roztworów wzorcowych oznaczanego pierwiastka (skala wzorców).

Do wzorcowania aparatu użyto roztworów wzorcowych roboczych o stężeniach selenu: 0,7; 2,0; 4,0; 8,0 i 15,0 $\mu\text{g/ml}$. Analizy były wykonywane w podanych wcześniej warunkach. Dla każdego podawanego do palnika spektrofotometru roztworu były wykonywane po trzy odczyty absorbancji. Do zerowania aparatu używano 0,1 mol/l roztworu kwasu azotowego. Ten roztwór był używany także do sporządzania wszystkich roztworów stosowanych w analizie selenu.

W celu dokonania oceny precyzji wyników oznaczeń kalibracyjnych przygotowano po sześć próbek o tym samym stężeniu selenu z niezależnego roztworu wzorcowego, dla trzech poziomów stężeń selenu z zakresu krzywej wzorcowej: 0,7; 4,0; 14,0 $\mu\text{g/ml}$. Wyniki badań podano w tabeli 1. Uzyskane wartości stężeń wykazują dobrą precyzję. Współczynnik zmienności CV wynosi odpowiednio: 3,1; 1,4 i 1,9%.

Tabela 1.

Ocena precyzji oznaczeń kalibracyjnych selenu (Se) i granicy oznaczania ilościowego

Stężenie Se, $\mu\text{g/ml}$					
0,3	0,4	0,6	0,7	4,0	14,0
odczytane stężenie, $\mu\text{g/ml}$ /współczynnik zmienności, %					
0,31/4,0	0,38/,1	0,61/2,6	0,69/3,0	4,02/2,1	14,44/0,9
0,33/7,9	0,36/1,7	0,58/1,1	0,71/4,0	4,02/1,4	14,03/0,3
0,28/2,5	0,39/3,8	0,58/5,9	0,67/0,8	4,00/0,9	14,39/0,1
0,34/2,5	0,41/3,6	0,63/1,9	0,73/1,4	3,96/0,9	13,89/0,8
0,24/5,6	0,39/1,3	0,60/4,4	0,70/0,9	4,13/2,1	14,33/0,4
0,34/4,4	0,41/1,9	0,65/2,1	0,68/2,9	4,05/0,9	13,82/0,2
Średnia wartość współczynnika odzysku, C_{sr} 0,31	0,39	0,61	0,70	4,03	14,15
Odchylenie standardowe, S 0,0398	0,0190	0,0279	0,0219	0,0573	0,2702
Współczynnik zmienności, CV , % 13,0	4,9	4,6	3,1	1,4	1,9

Zakres pomiarowy dla selenu $0,7 \div 1,5 \mu\text{g/ml}$ roztworu odpowiada zakresowi stężeń w powietrzu od około 0,01 do około $0,2 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości analizowanego roztworu – 10 ml, objętości próbki powietrza – 720 l), co wynosi od około 1/10 do około 2 wartości NDS.

Badanie odzysku

W celu określenia stopnia odzysku dla selenu przeprowadzono następujące badania. Na filtry membranowe umieszczone w zlewkach (po sześć próbek dla każdego poziomu stężeń) nanoszono po: 10; 40 i 140 μl roztworu wzorcowego podstawowego selenu, uzyskując trzy stężenia z zakresu krzywej wzorcowej i porównywano do wyschnięcia, do następnego dnia. Następnie do każdej zlewki dodawano po 3 ml stężonego kwasu azotowego i ogrzewano na

płytcie grzejnej w temperaturze około $120 \text{ }^\circ\text{C}$ aż do odparowania tlenków azotu i uzyskania suchej pozostałości. Następnie dodawano po 2 ml wody i ogrzewano do uzyskania suchej pozostałości. Po ostudzeniu zawartość zlewki przenoszono ilościowo $2 \div 3$ porcjami roztworu kwasu azotowego o stężeniu 0,1 mol/l do kolby o pojemności 10 ml, uzupełniano do kreski roztworem kwasu azotowego(V) o stężeniu 0,1 mol/l i mieszano. Roztwory analizowano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z płomieniem powietrze-acetylen w ustalonych warunkach. Mierzono stężenie selenu w przygotowanych roztworach oraz w roztworze przygotowanym po jednoczesnej mineralizacji czystego filtra. Absorbancja próbki zerowej była na poziomie tła (przyjęto zero).

Roztwory porównawcze do badania stopnia odzysku przygotowano w identyczny sposób

przez odmierzenie takich samych ilości roztworu wzorcowego podstawowego selenu, jakie nanoszono na filtry, bezpośrednio do kolb o pojemności 10 ml (przygotowano po trzy roz-

twory porównawcze). Wyniki badania stopnia odzysku z filtrów zamieszczono w tabeli 2. (podane wartości współczynnika zmienności dotyczą $n = 3$ oznaczeń dla każdej próbki).

Tabela 2.
Badanie odzysku selenu (Se) z filtra membranowego

Numer próbki	Stężenie Se = 1,0 µg/ml			Stężenie Se = 4,0 µg/ml			Stężenie Se = 14,0 µg/ml			
	odczytane stężenie	współczynnik zmienności, %	współczynnik odzysku	odczytane stężenie	współczynnik zmienności, %	współczynnik odzysku	odczytane stężenie	współczynnik zmienności, %	współczynnik odzysku	
1	1,00	4,8	1,010	4,08	0,8	0,997	14,38	0,3	0,993	
2	1,01	1,3	1,020	4,08	1,6	0,997	14,51	0,5	1,002	
3	0,94	5,6	0,949	4,03	2,2	0,985	14,51	0,2	1,002	
4	0,99	2,5	1,000	4,04	0,7	0,988	14,54	0,8	1,004	
5	0,92	6,2	0,929	4,07	1,1	0,995	14,23	0,2	0,983	
6	0,96	3,7	0,970	4,14	1,0	1,012	14,14	0,4	0,976	
1 _P	1,07	2,3	–	4,16	2,1	–	14,43	0,5	–	
2 _P	0,92	3,7	–	4,06	3,4	–	14,51	0,5	–	
3 _P	0,99	4,4	–	4,06	1,2	–	14,51	0,2	–	
Średnia wartość współczynnika odzysku, C_{sr}			0,980				0,996			
Odchylenie standardowe, S			0,0362				0,0113			
Współczynnik zmienności, CV , %			3,7				1,1			

Objaśnienia:

Numery próbek z indeksem dolnym „P” to roztwory porównawcze.

Jak wynika z prezentowanych danych, przy zastosowaniu podanego wcześniej sposobu przygotowania próbki do oznaczania odzysk z filtra jest bardzo dobry. Uzyskano dla trzech poziomów stężenia selenu: 1,0; 4,0 i 14,0 µg/ml stopień odzysku odpowiednio: 0,980; 0,996; 0,993 oraz współczynnik zmienności CV : 3,4; 1,1 i 1,2%.

Wyznaczanie granicy oznaczania ilościowego

W celu wyznaczenia granicy oznaczania ilościowego przygotowano próbki o stężeniach selenu: 0,6; 0,4 i 0,3 µg/ml. Współczynnik zmienności wynosi odpowiednio: 4,6; 4,9 i 13,0%.

Stężenie selenu 0,4 µg/ml przyjęto za granicę oznaczania ilościowego w opracowanej metodzie. Wyniki przedstawiono w tabeli 1. Stężenie charakterystyczne wynosi 0,32 µg/ml.

Wpływ substancji towarzyszących

Przeprowadzono badania mające na celu sprawdzenie, czy w przyjętych warunkach oznaczania, obecność substancji współwystępujących ma wpływ na wynik oznaczania selenu.

Badania przeprowadzono dla tych czynników, które, jak wynika z przeprowadzonego rozpoznania, mogą występować wraz z selenem w procesach technologicznych. W tym celu przygotowano roztwory próbek zawierające oprócz selenu także inne metale w ilościach odpowiadającym kilku wartościom NDS każdej z nich. Ponadto badano wpływ anionów kwasów: siarkowego i chlorowodorowego.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań nie stwierdzono wpływu na wynik oznaczania selenu zastosowaną metodą obecności: żelaza, chromu, ołowiu, glinu, manganu, kwasu siarkowego i kwasu chlorowodorowego.

PODSUMOWANIE

Znowelizowana metoda przedstawiona w artykule umożliwia oznaczanie selenu od około $0,01 \text{ mg/m}^3$, co stanowi około 1/10 wartości NDS i pozwala zakładom pracy uzyskać zwolnienie z konieczności wykonywania badań na stanowiskach pracy w sytuacjach określonych w rozporządzeniu ministra zdrowia w sprawie badań i pomiarów (DzU 2011, nr 33, poz. 166).

Metoda jest dostosowana także do wykonywania pomiarów stężeń selenu i/lub jego związków na stanowiskach pracy zgodnie z zasadami dozymetrii indywidualnej podanymi w normie PN-Z-04008-7:2002, co umożliwia przeprowadzenie obiektywnej oceny narażenia zawodowego.

Opracowana metoda stanowi podstawę projektu polskiej normy PN, która, po przeprowadzeniu wymaganej procedury normalizacyjnej, zastąpi normę będącą przedmiotem nowelizacji.

Wprowadzenie w punkcie dotyczącym pobierania próbek powietrza dowolności w wyborze objętości pobieranego powietrza – przez zapis „do”, umożliwia oznaczanie danej substancji w szerokim zakresie stężeń.

Przedstawioną w artykule metodę oznaczania selenu i jego związków zapisaną w postaci procedury zamieszczono w Załączniku.

PIŚMIENNICTWO

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1272/2008 z dnia 16.12.2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006.

Rozporządzenie ministra pracy i polityki społecznej z dnia 29.11.2002 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU nr 217, poz. 1833; ze zm.

Rozporządzenie ministra zdrowia z dnia 2.02.2011 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU nr 33, poz. 166.

PN-89/Z-04172/03 Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości selenu. Oznaczanie selenu na stanowiskach pracy metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

PN-Z-04008-7:2002 Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza na stanowiskach pracy i interpretacji wyników.

PN-EN 482:2012 (U) Powietrze na stanowiskach pracy. Ogólne wymagania dotyczące procedur pomiarów czynników chemicznych.

PN-C-84905:1998 Gazy techniczne – acetylen rozpuszczony.

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA SELENU I JEGO ZWIĄZKÓW W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres stosowania metody

Opracowaną metodę stosuje się do oznaczania selenu (nr CAS: 7782-49-2) i jego związków w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej, podczas przeprowadzania kontroli warunków sanitarnohigienicznych.

Metody nie należy stosować w obecności gazowych związków selenu (selenowodoru, fluorków) w badanym powietrzu.

Najmniejsze stężenie selenu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w niniejszej metodzie, wynosi około $0,01 \text{ mg/m}^3$ (dla objętości powietrza 720 l).

2. Normy powołane

PN-C-84905:1998 Gazy techniczne – Acetylen rozpuszczony.

PN-Z-04008-07 Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Zasada metody

Znaną objętość badanego powietrza przepuszcza się przez filtr membranowy w celu osadzenia na nim selenu lub/i jego związków. Filtr z pobraną próbką powietrza mineralizuje się w stężonym kwasie azotowym i sporządza roztwór do analizy w rozcieńczonym kwasie azotowym. Selen oznacza się w tym roztworze metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej, w płomieniu powietrze-acetylen.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Podczas analizy, o ile nie zaznaczono inaczej, należy stosować odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

Do przygotowywania wszystkich roztworów należy stosować wodę podwójnie destylowaną lub dejonizowaną, zwaną w dalszej treści wodą.

4.2. Naczynia laboratoryjne

W analizie należy używać wyłącznie naczyń laboratoryjnych ze szkła borowo-krzemowego lub polietylenu. Naczynia należy myć kolejno: roztworem detergentu, ciepłą wodą, roztworem kwasu azotowego(V) o $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$, wodą destylowaną, a następnie kilkakrotnie płukać dwukrotnie destylowaną.

4.3. Przechowywanie roztworów

Roztwory wzorcowe należy przechowywać w naczyniach z polietylenu.

4.4. Postępowanie z substancjami chemicznymi

Wszystkie czynności ze stężonymi kwasami należy wykonywać w odzieży ochronnej i pod sprawnie działającym wyciągiem laboratoryjnym.

Pozostałe po analizie roztwory odczynników i wzorców należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach i przekazywać do unieszkodliwienia uprawnionym instytucjom.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Acetylen rozpuszczony

Stosować acetylen klasy czystości A wg normy PN-C-84905:1998.

5.2. Kwas azotowy

Stosować kwas azotowy stężony, 65-procentowy (m/m) o $d = 1,42 \text{ g/ml}$.

5.3 Kwas azotowy, roztwór I

Stosować kwas azotowy(V), roztwór o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$.

5.4 Kwas azotowy, roztwór II

Stosować kwas azotowy(V), roztwór o stężeniu $c(\text{HNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$.

5.5 Roztwór wzorcowy podstawowy selenu
Stosować roztwór wzorcowy selenu do absorpcji atomowej o stężeniu 1 mg/ml, dostępny w handlu.

5.6 Filtry membranowe
Stosować filtry membranowe z estrów celulozy o średnicy porów 0,85 μm .

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1. Pompa ssąca
Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie powietrza ze stałym strumieniem objętości określonym wg punktu 7.

6.2. Płyta grzejna
Stosować płytę grzejną z termostatem umożliwiającą uzyskanie temperatury $120 \div 140$ °C.

6.3. Spektrofotometr
Stosować spektrofotometr do absorpcji atomowej przystosowany do pracy z płomieniem powietrze-acetylen, wyposażony w lampę z katodą wnątkową do oznaczania selenu.

W celu zapewnienia wymaganej czułości i precyzji oznaczania selenu należy oznaczanie selenu wykonywać przy długości fali 196,0 nm.

Pozostałe parametry pracy spektrofotometru: natężenie prądu lampy, szerokość szczeliny, obszar pomiarowy (wysokość nad palnikiem) i strumień objętości gazów, należy dobrać w zależności od indywidualnych możliwości aparatu.

7. Pobieranie próbek powietrza

Przy pobieraniu próbek powietrza należy stosować zasady podane w normie PN-Z-04008-07.

W miejscu pobierania próbki, przez filtr wg punktu 5.6. umieszczony w oprawce, przepuścić do 720 l powietrza ze strumieniem objętości do 2 l/min (dozymetria indywidualna) lub do 20 l/min (pomiar stacjonarny).

8. Przygotowanie skali wzorców i sporządzenie krzywej wzorcowej

Do pięciu kolb pomiarowych o pojemności 100 ml odmierzyć kolejno następujące objętości roztworu

wzorcowego podstawowego selenu wg punktu 5.5. w mikrolitrach: 70; 200; 400; 800; 1500, a następnie uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i wymieszać. Otrzymane roztwory wzorcowe robocze selenu zawierają odpowiednio w mikrogramach: 0,7; 2,0; 4,0; 8,0; 15,0 selenu w 1 ml roztworu.

Wykonać trzykrotny pomiar absorbancji każdego z tak przygotowanych roztworów wzorcowych roboczych selenu, przyjmując ustalone wg punktu 6.2. warunki pracy spektrofotometru. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. Roztwory wzorcowe robocze selenu zachowują trwałość przez siedem dni.

Krzywą wzorcową sporządzić, odkładając na osi odciętych stężenia selenu w poszczególnych roztworach wzorcowych roboczych, a na osi rzędnych – odpowiadające im wartości absorbancji. Krzywą wzorcową należy sporządzić bezpośrednio przed wykonaniem oznaczania.

Dopuszcza się korzystanie z automatycznego wzorcowania lub komputerowego zbierania danych analitycznych, zgodnie z instrukcją do aparatu.

9. Wykonanie oznaczania

Filtr, na który pobrano próbkę powietrza, należy umieścić w zlewce o pojemności 50 ml, dodać 3 ml kwasu azotowego wg punktu 5.2. i ogrzewać na płycie grzejnej w temperaturze około 120 °C do odparowania tlenków azotu i uzyskania suchej pozostałości. Następnie dodać 2 ml wody i ogrzewać do uzyskania suchej pozostałości. Po ostudzeniu przenieść zawartość zlewki ilościowo 2 ÷ 3 porcjami kwasu azotowego wg punktu 5.4. do kolby o pojemności 10 ml, uzupełnić do kreski roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i wymieszać, uzyskując w ten sposób roztwór do badania.

Jednocześnie z mineralizacją filtra, na który pobrano próbkę powietrza, przeprowadzić w identyczny sposób mineralizację czystego, nieużywanego filtra i przygotować, jak podano wcześniej, roztwór do ślepej próby oznaczanego pierwiastka.

Wykonać pomiar absorbancji roztworu do badania i roztworu do ślepej próby, zachowując takie same warunki pomiarowe jak przy sporządzeniu krzywej wzorcowej. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. Stężenie selenu w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby odczytać z krzywej wzorcowej przygotowanej wg punktu 8.

W przypadku gdy spektrofotometr jest wyposażony w komputer, należy bezpośrednio przed przeprowadzeniem oznaczania selenu w roztworze do badania i roztworze do ślepej próby dokonać jego wzorcowania, używając pięciu roztworów wzorcowych roboczych przygotowanych wg punktu 8. i wykonać trzykrotny pomiar absorbancji. Do zerowania spektrofotometru używać roztworu kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. Stężenie selenu w roztworze badanej próbki i roztworze do ślepej próby jest podawane automatycznie.

W przypadku uzyskania wyniku przekraczającego zakres krzywej wzorcowej, roztwór do badania rozcieńczyć roztworem kwasu azotowego(V) wg punktu 5.4. i w obliczeniach uwzględnić krotność rozcieńczenia.

10. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenie selenu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(C - C_0) \cdot V_1}{V},$$

w którym:

- C – stężenie selenu w roztworze do badania, w miligramach na mililitr,
- C_0 – stężenie selenu w roztworze do ślepej próby, w miligramach na mililitr,
- V_1 – objętość roztworu do badania, w mililitrach,
- V – objętość powietrza przepuszczonego przez filtr, w metrach sześciennych.

INFORMACJE DODATKOWE

Badania przeprowadzono z zastosowaniem spektrofotometru AA firmy Thermo Electron Corporation SOLAAR M przystosowanego do pracy z płomieniem powietrze-acetylen wyposażonego w lampę z katodą wnątkową do oznaczania selenu.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano następujące dane walidacyjne:

- granica oznaczania ilościowego 0,4 µg/ml
- współczynnik korelacji 1,000
- precyzja całkowita metody 5,48%
- niepewność całkowita metody 12,96%.