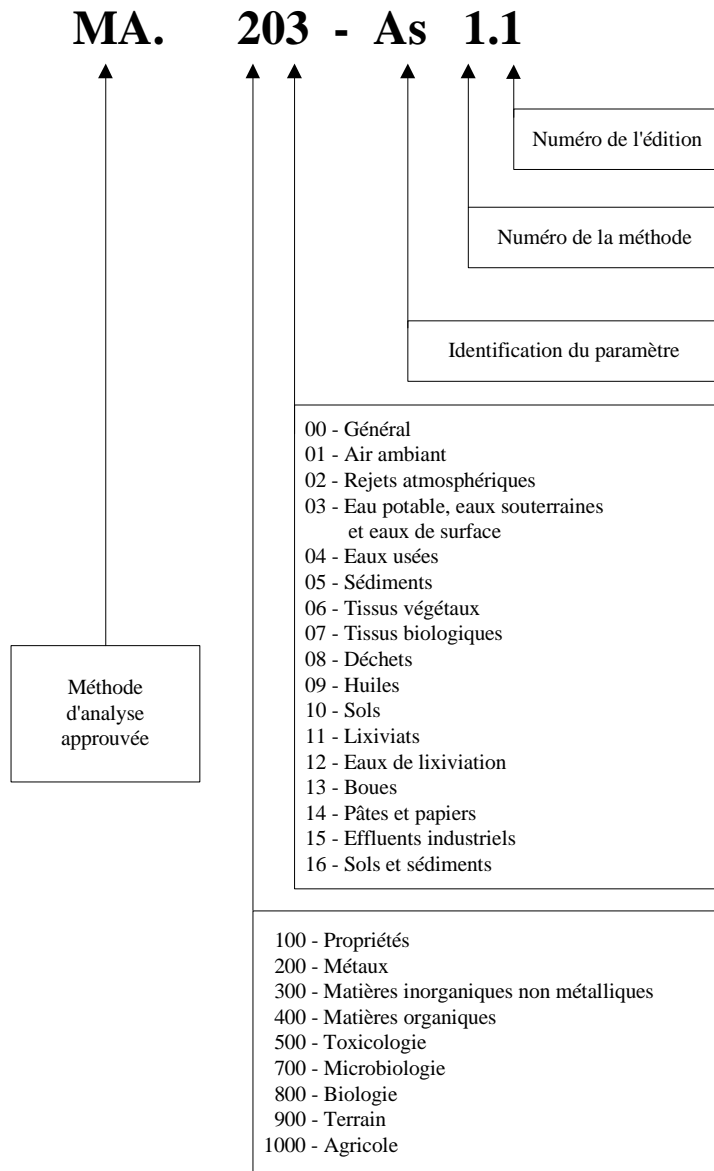


MA. 203 – Se 1.0
Édition : 1999-02-10
Révision : 2003-10-24 (1)

Méthode d'analyse
Détermination du sélénium :
méthode automatisée par spectrophotométrie
d'absorption atomique – formation d'hydrures

Exemple de numérotation :



ÉDITION APPROUVÉE LE : 10 février 1999

Historique de la méthode

Ce document remplace la version préliminaire émise le 1^{er} février 1990.

Reproduction et traduction, même partielles, interdites sans l'autorisation du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, ministère de l'Environnement du Québec.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination du sélénium : méthode automatisée par spectrophotométrie d'absorption atomique – formation d'hydrures. MA. 203 – Se 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 15 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	7
3.1. Interférence	8
3.2. Limite de détection	8
3.3. Limite de quantification	8
3.4. Sensibilité	8
3.5. Fidélité	8
3.6. Justesse	8
3.7. Pourcentage de récupération	8
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	9
5. APPAREILLAGE	9
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	9
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	11
7.1. Préparation du matériel	11
7.2. Dosage	11
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	13
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	14
10. BIBLIOGRAPHIE	14
Figure 1 - Schéma du système de dosage automatisé du sélénium	15

INTRODUCTION

Le sélénium est un élément très commun de la croûte terrestre. Son comportement chimique est semblable à celui du soufre. Bien que le sélénium élémentaire soit insoluble dans l'eau, il peut être transporté en milieu aqueux en se liant à la matière particulaire. Les seules espèces dissoutes sont les sélénites (SeO_3^{2-}) et les sélénates (SeO_4^{2-}). Les sources naturelles de sélénium comprennent les charbons, les schistes argileux et les minerais sulfurés, qui peuvent tous enrichir l'eau en sélénium par transport atmosphérique ou par les émanations volcaniques.

Le sélénium fait partie des rejets de plusieurs industries. Les combustibles fossiles et les eaux résiduaires des égouts municipaux sont également susceptibles de rejeter du sélénium dans l'environnement. Bien qu'il ne soit que modérément toxique pour les végétaux, c'est un poison cumulatif pour les animaux et pour l'homme.

La concentration du sélénium dans l'eau est mesurée pour différentes activités et applications réglementaires du ministère de l'Environnement du Québec dont : le Règlement sur l'eau potable, le contrôle des réseaux d'égouts municipaux, le Règlement sur les matières dangereuses et la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination du sélénium dans les eaux souterraines, les eaux de surface et l'eau potable.

La plage d'étalonnage se situe entre 0 et 50 $\mu\text{g/l}$ Se. Le domaine d'application peut être étendu en effectuant les dilutions appropriées.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Le sélénium est transformé en hydruure volatil en faisant réagir l'échantillon avec du borohydruure de sodium (NaBH_4) en milieu acide. L'hydruure est ensuite oxydé en sélénium élémentaire dans une cellule chauffée.

Le sélénium contenu dans la cellule est dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique. La concentration de l'échantillon est déterminée en comparant les absorbances des échantillons et celles d'une gamme de solutions étalons.

3. FIABILITÉ

Les termes suivants sont définis dans le document DR-12-VMC, intitulé « Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie ».

3.1. INTERFÉRENCE

Le cuivre, le plomb et le nickel interfèrent à des concentrations plus grandes que 1,0 mg/l alors que l'argent, l'or, le platine et le palladium interfèrent à des concentrations supérieures à 0,1 mg/l. De plus, le bismuth, l'antimoine, l'étain et le tellure interfèrent à des concentrations comprises entre 0,1 et 1,0 mg/l.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection est de 0,78 µg/l Se. Cette valeur a été arrondie à 1,0 µg/l pour les applications courantes.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 2,58 µg/l Se. Cette valeur a été arrondie à 3 µg/l Se pour les applications courantes.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité moyenne a été calculée à 1,6 unité/µg·l⁻¹ Se.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de ± 0,42 µg/l Se à une concentration de 26,3 µg/l Se.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de ± 0,32 µg/l Se à une concentration de 20,8 µg/l Se.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais (n = 10), la justesse a été de 99,5 % à une concentration de 20,9 µg/l Se.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Le taux de récupération par cette procédure de dosage a été de 103 % pour un ajout de 10 µg/l Se.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre. Acidifier l'échantillon à $\text{pH} < 2$ en ajoutant environ 0,5 ml de HNO_3 50 % (V/V) par échantillon de 125 ml. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

5. APPAREILLAGE

Les marques de commerce apparaissant ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement.

- 5.1. Échantillonneur de marque Technicon, modèle II
- 5.2. Pompe péristaltique de marque Technicon, modèle III
- 5.3. Système pour la réaction (figure 1)
- 5.4. Spectrophotomètre d'absorption atomique de marque Perkin-Elmer, modèle 603
- 5.5. Brûleur ayant une fente de 4 pouces
- 5.6. Cellule de quartz de marque Perkin-Elmer (cat. no 094-415)
- 5.7. Support à cellule de marque Perkin-Elmer (cat. no 087-355)
- 5.8. Lampe E.D.L. pour le sélénium
- 5.9. Boîte d'alimentation pour une lampe E.D.L., Perkin-Elmer EDL, System 2
- 5.10. Débitmètre réglable de 0 - 150 mm (Advanced Specialty Gas Equipment)
- 5.11. Enregistreur de marque Perkin-Elmer, modèle 56
- 5.12. Filtre Whatman de type GF/C, 1,2 μm .
- 5.13. Appareil de filtration

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Lorsque l'utilisation de réactifs commerciaux de qualité particulière est nécessaire, une mention à cet effet est ajoutée après le nom du produit.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau déminéralisée ultra-pure dont la résistivité mesurée est égale ou supérieure à 18 mégohm-cm.

- 6.1. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)
- 6.2. Acide nitrique de qualité Aristar ou l'équivalent, HNO₃ (CAS n° 7697-37-2)
- 6.3. Borohydrure de sodium, NaBH₄ (CAS n° 16940-66-2)
- 6.4. Hydroxyde de sodium 10 N, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.5. Solution commerciale de sélénium 1 000 mg/l Se (CAS n° 7782-49-2)
- 6.6. Solution d'acide chlorhydrique 60 % (V/V)
- Diluer 1 200 ml de HCl (*cf.* 6.1) dans environ 600 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 2 000 ml avec de l'eau.
- 6.7. Solution d'acide nitrique 0,2 % (V/V)
- Diluer 4,0 ml de HNO₃ (*cf.* 6.2) dans environ 1 600 ml d'eau et compléter à 2 000 ml avec de l'eau.
- 6.8. Solution de borohydrure de sodium 4 % (P/V)
- Dissoudre 40 g de NaBH₄ (*cf.* 6.3) dans un mélange d'environ 650 ml d'eau et 250 ml de NaOH 10 N (*cf.* 6.4). Agiter pendant 1 heure et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Filtrer la solution sous vide avec un filtre Whatman de type GF/C, 1,2µm.
- Cette solution peut être conservée 2 mois.
- 6.9. Solution de borohydrure de sodium 0,64 % (V/V)
- Diluer 80 ml d'une solution de NaBH₄ 4 % (P/V) (*cf.* 6.8) dans environ 300 ml d'eau et compléter à 500 ml avec de l'eau. Cette solution se conserve 24 heures.
- 6.10. Solution étalon de sélénium de 1,0 mg/l Se
- Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, introduire à l'aide d'une pipette 1 ml de la solution étalon de sélénium de 1 000 mg/l Se (*cf.* 6.5) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée 1 semaine.
- 6.11. Solutions étalons de sélénium de 0, 5, 10, 20, 30, 40 et 50 µg/l Se
- Dans une série de fioles jaugées de 200 ml, introduire à l'aide de pipettes 0, 1, 2, 4, 6, 8 et 10 ml de la solution étalon de sélénium de 1,0 mg/l Se (*cf.* 6.10), ajouter 0,4 ml de HNO₃ concentré (*cf.* 6.2) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée 1 semaine.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des « Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie », DR-12-SCA-01, sont suivies afin de s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

7.1. PRÉPARATION DU MATÉRIEL

Aucune préparation spéciale n'est requise pour cette analyse. Le matériel utilisé pour les solutions étalons est nettoyé selon la procédure interne de lavage « DR-09-01-SCS-03 » et le matériel utilisé pour le dosage des échantillons est jeté après chaque usage.

7.2. DOSAGE

- Assembler les appareils (figure 1).
- Effectuer la mise sous tension du spectrophotomètre d'absorption atomique et de l'enregistreur.
- Fixer le niveau énergétique de l'alimentation de la lampe E.D.L. à 280 mA. Le temps de stabilisation de la lampe est d'environ 1 heure. Après ce délai, un réajustement du niveau d'énergie est parfois nécessaire.
- Démarrer la ventilation.
- Ouvrir l'alimentation des gaz suivants : air, acétylène et argon.
- Ajuster la pression et le débit des gaz comme suit :

	Acétylène	Air
Pression au niveau du détendeur (lb/po ²)	13	60
Pression au niveau du contrôle d'admission des gaz (lb/po ²)	8	26
Débit des gaz lors de l'allumage (échelle relative)	35	50
Débit des gaz pour l'opération (échelle relative)	25	50

- Ajuster le débitmètre de l'argon à 125 mm après avoir fixé la pression de la sortie du détendeur à 5 lb/po².
- Dévier vers le contenant à rejets la sortie du serpentin où a lieu la réaction avec le borohydrure.
- Démarrer la pompe, faire aspirer de l'acide nitrique 0,2 % (V/V) (cf. 6.7) et de l'eau dans les autres tubes de réactifs (sauf le tube d'Acidflex[®] qui aspire de l'air). Attendre 1 minute,

faire aspirer l'acide chlorhydrique 60 % (V/V) (cf. 6.6) pendant 1 minute, puis faire aspirer le borohydrure de sodium.

- Lorsque le borohydrure a atteint le serpentin de réaction, diriger sa sortie vers la colonne de séparation de la phase gazeuse et liquide. (Cette opération peut aussi être effectuée juste avant le début de l'ajustement avec la solution étalon de 0,020 mg/l.)
- Ajuster les conditions d'opération du spectrophotomètre d'absorption atomique comme suit :

Longueur d'onde :	196,0 nm
Fente :	5
Mode continu :	(CONT)
Signal d'absorbance :	(ABS)
Enregistreur :	TC3

Ajuster le zéro et laisser le temps d'intégration à 0,5 seconde en retirant la cellule du faisceau optique.

- Replacer la cellule dans le faisceau optique et effectuer l'alignement vertical, horizontal et rotatif afin d'obtenir le minimum d'absorbance. Cette valeur devrait se situer entre 0,15 et 0,25 unité d'absorbance. La position verticale du brûleur devrait indiquer environ 8,5 et la position horizontale environ 3,0.
- Retirer la cellule du faisceau, allumer le brûleur et ajuster le débit d'acétylène selon les conditions d'opération.

NOTE – Le système de détection de la flamme ne doit pas être en fonction.

- Ramener la cellule dans la flamme et optimiser les alignements, ajuster le zéro et laisser chauffer la cellule pendant 30 minutes.
- Fixer le mode du signal de l'absorption atomique à « concentration ». Fixer le temps d'intégration à 2 secondes et le facteur d'expansion à environ 2.
- Ajuster la sensibilité de l'enregistreur à 10 mV et la vitesse de déroulement du papier à 10 mm/min.
- Faire aspirer un étalon de 0,020 mg/l (20 µg/l) et observer le signal sur l'enregistreur. Ajuster l'expansion de façon à obtenir un signal de 40 divisions. Le niveau d'expansion doit se situer à environ 2.
- Lorsque le niveau d'expansion est ajusté correctement, procéder à la préparation du plateau d'échantillonnage.

- Placer les étalons, les échantillons et les échantillons de contrôle (cf. 7.). L'étalonnage devrait être réalisé avec au moins 4 concentrations d'étalons différentes, incluant le zéro. Il devrait être repris aux 40 positions.
- Démarrer l'échantillonneur.
- Au besoin, ajouter les échantillons qui nécessitent une dilution dans le plateau en s'assurant de respecter les conditions prescrites (cf. 7.).
- Lorsque le plateau est terminé, enlever la cellule de la flamme et éteindre la flamme. Dévier la sortie du serpentin vers le contenant à rejets.
- Enlever les réactifs et faire aspirer de l'eau pendant 10 minutes à l'exception du tube d'Acidflex[®], qui doit aspirer de l'air.
- Fermer les gaz et les diverses composantes du montage et vidanger le module des gaz.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Tracer une courbe d'étalonnage à partir des mesures d'absorbance et des concentrations des solutions étalons. Déterminer la teneur en sélénium des échantillons à l'aide de cette courbe.

Toutefois, il est nécessaire de vérifier la linéarité de la courbe d'étalonnage. La validité et la linéarité de la courbe d'étalonnage sont démontrées en la traçant avec le logiciel de calcul Microsoft Excel®. Pour accepter la linéarité, le coefficient de corrélation doit être supérieur à 0,995, tel que mentionné dans le document « Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie » (DR-12-VMC) du ministère de l'Environnement du Québec. Si le coefficient de corrélation est égal ou inférieur à 0,995, se référer au document de référence « Critère de validation de la linéarité des courbes d'étalonnage » (DR-07-CIS-12).

Les résultats sont exprimés en mg/l de sélénium dans l'échantillon, selon l'équation suivante :

$$C = \frac{A}{1\ 000} \times F$$

où

- C : concentration de sélénium dans l'échantillon (mg/l Se);
- A : concentration de sélénium dans la solution dosée (µg/l Se);
- 1 000 : facteur de conversion de µg à mg/l;
- F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés dans cette section sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

En ce qui concerne les matériaux de référence et matériaux de référence certifiés, les critères d'acceptabilité sont définis par le responsable désigné.

La valeur du blanc de méthode ne doit pas dépasser la limite de détection.

L'étalonnage est accepté si les concentrations des échantillons de contrôle de l'étalonnage se situent entre des valeurs de référence définies par le responsable désigné et inscrites sur les feuilles de travail ou tout autre document de référence pertinent.

Les résultats des duplicata et des replica ne doivent pas différer de plus de deux fois la limite de détection ou 10 % de la valeur moyenne selon la concentration analysée.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement des composés d'intérêt dans la même plage de recouvrement acceptée pour une matrice donnée, selon les critères d'acceptabilité définis par le responsable désigné.

Les résultats des échantillons de contrôle insérés dans les routines d'analyse sont acceptés par le système de gestion des analyses lorsqu'ils se situent à l'intérieur de l'écart attendu.

Les chimistes peuvent valider les résultats des analyses à partir de l'étude de l'ensemble des données du contrôle de la qualité même s'il y a dépassement des critères.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 3114C. Continuous hydride generation/atomic absorption spectrometric method, 20th Edition, 1998.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie, DR-12-SCA-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

ENVIRONNEMENT CANADA, DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES, DIRECTION DE LA QUALITÉ DES EAUX, Références sur la qualité des eaux, Guide des paramètres de la qualité des eaux, 1980.

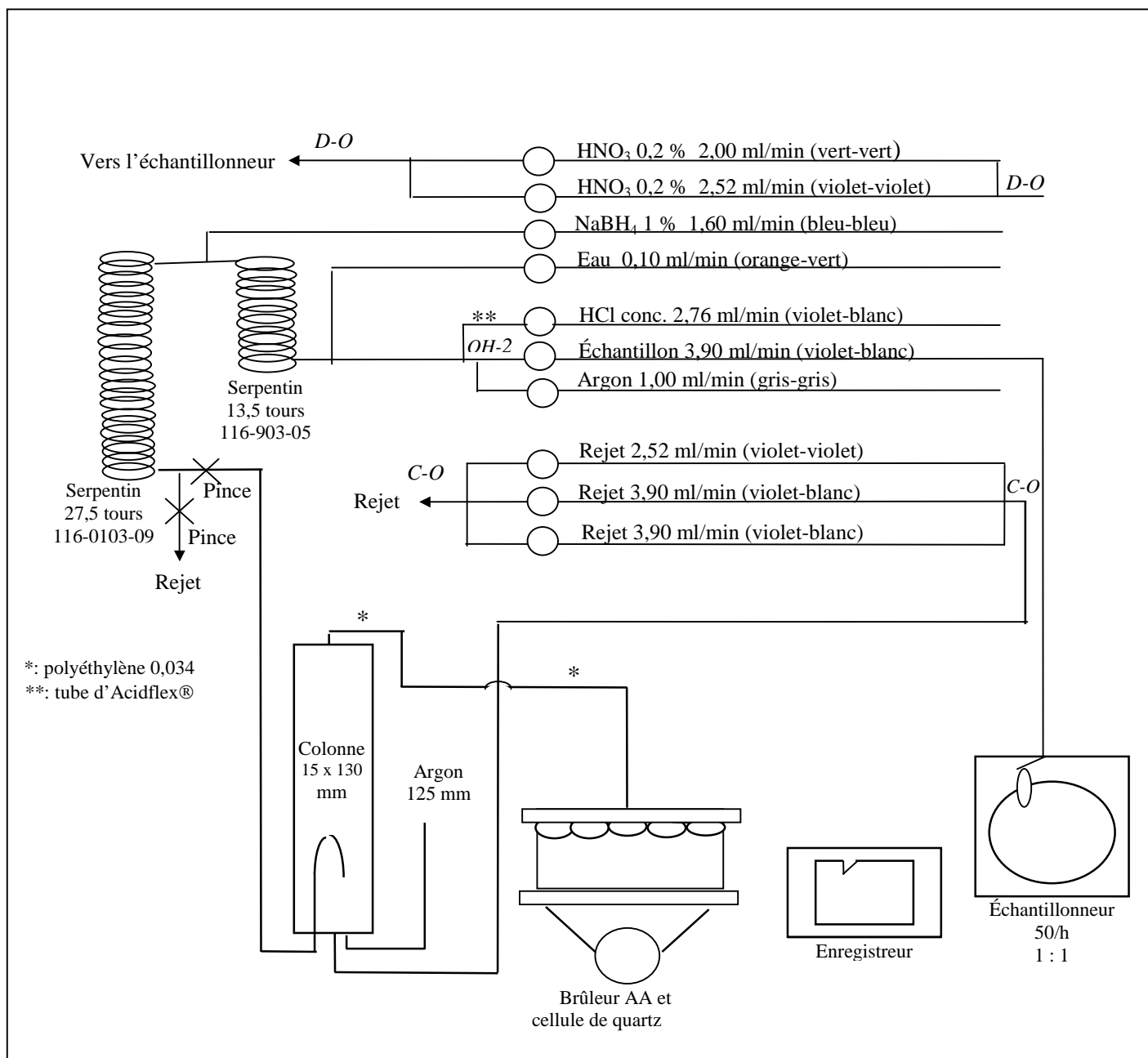


Figure 1 - Schéma du système de dosage automatisé du sélénium