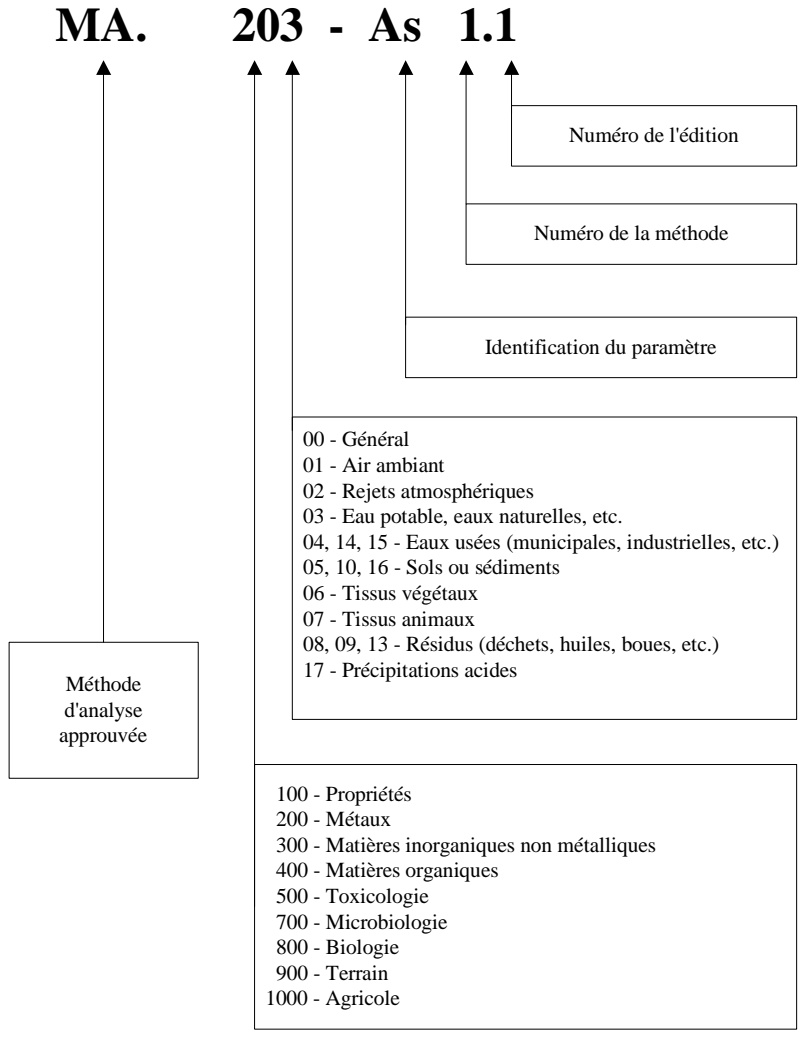


MA. 205 – Se 1.0
Édition : 2003-10-18

Méthode d'analyse

Détermination du sélénium dans les sédiments : méthode
par spectrophotométrie d'absorption atomique après
minéralisation et génération d'hydrure

Exemple de numérotation :



ÉDITION APPROUVÉE LE : 18 octobre 2003

Historique de la méthode

Ce document représente la première édition de cette méthode, qui remplace la méthode MENVIQ 90.02/205-Se 1.1.

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 dans les sédiments : méthode automatisée par
spectrophotométrie d'absorption atomique après minéralisation et génération d'hydrure.
MA. 205 – Se 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 17 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	10
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	11
7.1. Préparation des échantillons	12
7.2. Préparation des échantillons	12
7.3. Minéralisation des échantillons	12
7.4. Dosage	13
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	15
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	15
10. BIBLIOGRAPHIE	16
Figure 1 – Schéma du système de dosage automatisé du sélénium	17

INTRODUCTION

Dans les milieux naturels, le sélénium existe sous forme de sélényde, de sélényate ou de sélényite, et peut aussi être lié à de la matière organique. La concentration moyenne de sélénium dans la croûte terrestre est de 0,09 mg/kg.

Les principales sources de sélénium dans l'environnement sont les effluents industriels (exploitation de mines, raffinage et autres industries connexes) et le lessivage des minéraux et de certains insecticides utilisés pour le traitement des terres agricoles.

L'ingestion de sélénium par l'homme peut être à l'origine de certains désordres cliniques. L'espèce organique est mieux retenue par l'organisme que l'espèce inorganique et elle est, par conséquent, plus toxique pour les mammifères et pour l'homme. Le système gastro-intestinal, le système nerveux, l'appareil respiratoire et la peau sont les principaux organes affectés par l'exposition chronique au sélénium.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination du sélénium dans les sédiments.

La plage d'étalonnage se situe entre 0,1 et 5,0 mg/kg Se. Le domaine d'application peut être étendu en effectuant les dilutions appropriées.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

La détermination du sélénium s'effectue en deux étapes. La première consiste en une minéralisation acide de l'échantillon. Dans la seconde étape, toutes les formes de sélénium à l'état hexavalent sont réduites à l'état tétravalent avec l'acide chlorhydrique. Par la suite, le sélénium est transformé en hydrure de sélénium en faisant réagir l'échantillon avec du borohydrure de sodium (NaBH_4) en milieu acide. L'hydrure de sélénium est finalement 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 à 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 0,1 mg/kg Se.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 0,3 mg/kg Se.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité d'une série de mesures (n = 3) a été de 1,76 unités d'absorbance/ μ g/l Se.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

La répliquabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de $\pm 0,03$ mg/kg Se à une concentration de 1,19 mg/kg Se.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures (n = 7) a été de $\pm 0,12$ mg/kg Se à une concentration de 1,61 mg/kg Se.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais (n = 11), la justesse du dosage du matériel de référence SED-1 a été de 79 % par rapport à la valeur moyenne certifiée de 1,92 mg/kg Se.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

La récupération d'une série de mesures (n = 5) a été de 92 % pour une concentration ajoutée de 0,9 mg/kg Se à une concentration moyenne de 1,40 mg/kg Se.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de verre ou de plastique exempt de contaminant. Le contenant doit être préalablement rincé avec de l'acide nitrique 50 % (V/V), puis avec de l'eau.

L'échantillon non traité est conservé à environ 4 °C. 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
 - 5.4.1. Brûleur ayant une fente de 4 pouces
 - 5.4.2. Cellule de quartz de marque Perkin-Elmer (cat. n° 094-415)
 - 5.4.3. Support à cellule de marque Perkin-Elmer (cat. n° 087-355)
 - 5.4.4. Lampe E.D.L. pour le sélénium
 - 5.4.5. Boîte d'alimentation pour une lampe E.D.L., de marque Perkin-Elmer EDL, System 2
 - 5.4.6. Débitmètre réglable de 0 – 1,0 pied cube à l'heure
- 5.5. Enregistreur de marque Perkin-Elmer, modèle 56
- 5.6. Plaque chauffante Lindberg 30 × 50 cm
- 5.7. Filtre Whatman, type GF/C, diamètre de 4,7 mm
- 5.8. Tamis de plastique ou de nylon avec ouverture de 2 mm
- 5.9. Tamis de plastique ou de nylon avec ouverture de 180 µm

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 de qualité métaux traces ou équivalent, HCl (CAS n° 7647-01-0)

6.2. Acide nitrique de qualité métaux traces ou l'équivalent, HNO₃ (CAS n° 7697-37-2)

6.3. Argon (CAS n° 7440-37-1)

6.4. Acétylène (CAS n° 74-86-2)

6.5. Borohydrure de sodium, NaBH₄ (CAS n° 16940-66-2)

6.6. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)

6.7. Solution étalon de sélénium de 1 000 mg/l Se (qualité spectroscopique)

6.8. Solution d'acide chlorhydrique 10 % (V/V)

Introduire 800 ml d'eau dans une fiole jaugée de 1 000 ml et ajouter avec précaution 100 ml de HCl (*cf.* 6.1). Laisser refroidir et jauger. Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement.

6.9. Solution d'acide chlorhydrique 50 % (V/V)

Introduire 400 ml d'eau dans un contenant de 1 000 ml et ajouter avec précaution 500 ml de HCl (*cf.* 6.1). Laisser refroidir et jauger. Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement.

6.10. Solution d'acide chlorhydrique 60 % (V/V)

Introduire 300 ml d'eau dans un contenant de 1 000 ml et ajouter avec précaution 600 ml de HCl (*cf.* 6.1). Laisser refroidir et jauger. Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement.

6.11. Solution de décontamination (HNO₃ 20 % (V/V))

Dans un contenant de plastique, diluer 1 volume de HNO₃ (*cf.* 6.2) dans 4 volumes d'eau. Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement.

6.12. Solution d'hydroxyde de sodium 10 N

Dissoudre 400 g de NaOH (cf. 6.6) dans environ 800 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement. Une solution commerciale de NaOH 10 N peut aussi être utilisée.

6.13. Solution de borohydrure de sodium 4 % (P/V)

Dissoudre 40 g de NaBH₄ (cf. 6.5) dans environ 900 ml d'eau contenant 250 ml de NaOH 10 N (cf. 6.12). 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. Cette solution peut être conservée 2 mois.

6.14. Solution de borohydrure de sodium 0,64 % (V/V)

Diluer 80 ml de la solution de NaBH₄ 4 % (P/V) (cf. 6.13) dans environ 300 ml d'eau et compléter à 500 ml avec de l'eau. Refaire cette solution à chaque utilisation.

6.15. 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. 6.7) dans environ 800 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution se conserve 1 semaine.

6.16. Solutions étalons de sélénium de 0, 10, 20, 30, 40 et 50 µg/l Se

NOTE – La solution étalon de 50 µg/l Se est facultative. Si elle n'est pas préparée, la plage d'étalonnage aura une limite supérieure de 40 µg/l Se.

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes 0, 1, 2, 3, 4 et 5 ml de la solution étalon de sélénium de 1,0 mg/l Se (cf. 6.15). Ajouter 10 ml de la solution de HCl 50 % (cf. 6.9) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Ces solutions se conservent 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

La verrerie utilisée est laissée une nuit à tremper dans une solution de HNO₃ 20 % (cf. 6.11) puis rincée avec de l'eau déminéralisée. Les fioles volumétriques sont placées dans une solution de HCl 10 % (cf. 6.8) pendant une nuit et rincées avec de l'eau déminéralisée. Les tamis utilisés sont décontaminés par un rinçage avec du HNO₃ 20 % (cf. 6.11) et avec de l'eau ultra-pure. Ils sont par la suite séchés à l'air libre dans une salle propre. Le matériel utilisé pour le dosage des échantillons est jeté après chaque usage.

7.2. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

- Sécher l'échantillon à 60 °C. Défaire les agrégats sans toutefois briser la matrice ultime. Passer l'échantillon par un tamis de plastique ou de nylon décontaminé dont l'ouverture est de 2 mm.
- Par la suite, passer l'échantillon par un tamis de plastique ou de nylon décontaminé dont l'ouverture est de 180 µm (80 mailles).
- Seule la fraction passant par le tamis de 180 µm (80 mailles) est analysée.

7.3. MINÉRALISATION DES ÉCHANTILLONS

- Peser précisément environ 0,5 g d'échantillon dans un becher de 150 ml et ajouter 15 ml de HNO₃ concentré (cf. 6.2).
- Recouvrir le becher d'un verre de montre et laisser réagir à la température ambiante pendant une nuit.
- Retirer les verres de montre, ajouter 5 ml de HCl concentré (cf. 6.1) et chauffer jusqu'à évaporation complète.

NOTE – Ne pas laisser calciner.

- Enlever les bechers de la plaque chauffante, laisser refroidir et ajouter 20 ml de la solution HCl 50 % (cf. 6.9). Replacer les bechers sur la plaque chauffante et chauffer pendant 1 heure sans amener à ébullition.
- Transférer le contenu des bechers dans des fioles jaugées de 100 ml.
- Rincer les bechers avec de l'eau, transvider dans les fioles jaugées correspondantes et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Agiter, laisser reposer et doser la solution surnageante.

NOTE – Une solution témoin et deux solutions étalons de contrôle sont traitées de la même façon que les échantillons.

7.4. 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 du régulateur 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 serpentín où a lieu la réaction avec le borohydrure.
- Démarrer la pompe, faire aspirer la solution de HCl 10 % (cf. 6.8) 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 % (cf. 6.10) pendant 1 minute, puis faire aspirer le borohydrure de sodium 0,64 % (cf. 6.14).
- Lorsque le borohydrure a atteint le serpentín de réaction, diriger sa sortie vers la colonne de séparation des phases gazeuse et liquide. (Cette opération peut aussi être effectuée juste avant le début de l'ajustement avec la solution étalon de 20 µg/l Se (cf. 6.16).)
- Effectuer les ajustements 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 fixer le temps d'intégration à 2 secondes. Durant cette opération, la cellule est retirée 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.
- Retirer la cellule du faisceau, allumer le brûleur et ajuster le débit d'acétylène selon le mode d'emploi.

NOTE – Le système de détection de la flamme ne doit pas être en fonction, c'est-à-dire qu'il faut presser sur le bouton « sensor override » afin que le voyant lumineux soit allumé.

- Ramener la cellule dans la flamme, 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 et le facteur d'expansion permettant d'obtenir les conditions d'opération souhaitées. Ces conditions peuvent être établies en se référant aux données de la plus récente utilisation.
- Ajuster la sensibilité de l'enregistreur à 10 mV et la vitesse de déroulement du papier à 10 mm/min.
- Faire aspirer une solution étalon de 20 µg/l (cf. 6.16) et observer le signal sur l'enregistreur. Ajuster l'expansion de façon à obtenir un signal de 40 divisions.
- Afin d'éviter l'obtention de signaux négatifs, ajuster la lecture numérique à 0,030 en abaissant légèrement la cellule.
- 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. L'étalonnage devrait être réalisé avec au moins 4 concentrations d'étalons différentes, incluant le zéro.
- Démarrer l'échantillonneur.
- Au besoin, ajouter les échantillons qui nécessitent une dilution dans le plateau en s'assurant de respecter les conditions prescrites.

- Lorsque les analyses sont terminées, 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.

Il est nécessaire de vérifier la linéarité de la courbe. 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 « DR-07-CIS-12 », critère de validation de la linéarité des courbes d'étalonnage.

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

$$C = \frac{A \times B}{D} \times F$$

où

- C : concentration du sélénium dans l'échantillon (mg/kg Se);
- A : concentration du sélénium dans la solution dosée (mg/l Se);
- B : volume final de la solution dosée (ml)
- D : poids d'échantillon utilisé (g)
- F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les critères d'acceptabilité 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 3 fois 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 15 % de la valeur moyenne ou de plus de 3 fois la limite de détection, 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 sont compris à l'intérieur de l'écart attendu.

Les chimistes peuvent valider les résultats des analyses à partir 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, 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.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Methods for Chemical Analysis of solids wastes. SW-846.

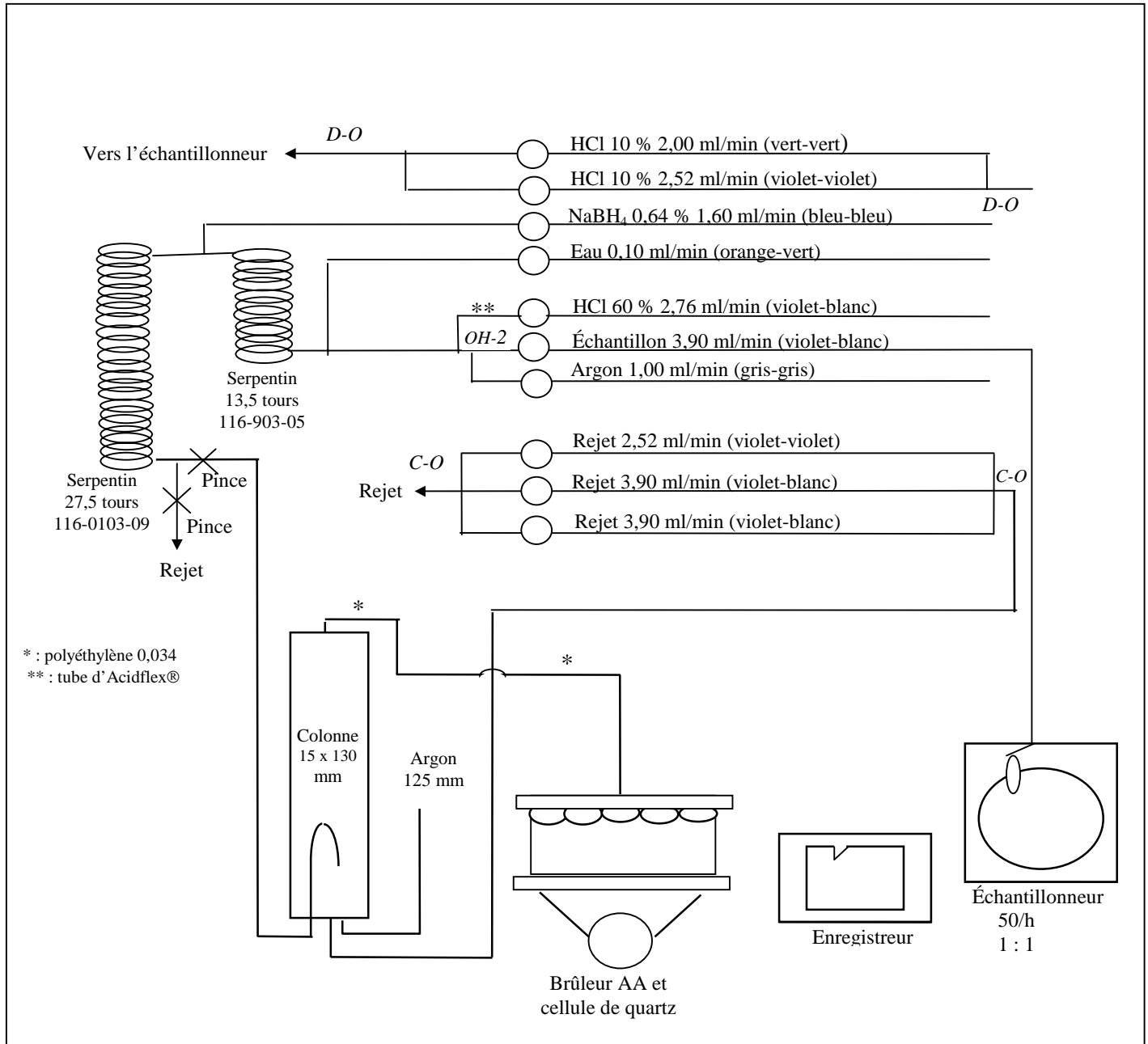


Figure 1 – Schéma du système de dosage automatisé du sélénium