

This article was downloaded by:

On: 19 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## International Journal of Environmental Analytical Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713640455>

### Nouvelles Propositions pour la Détermination du Sélénium dans des Eaux Naturelles

Jean Nève<sup>a</sup>; Michel Hanocq<sup>a</sup>; Lèopold Molle<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Analytique et de Toxicologie, Université Libre de Bruxelles, Institut de Pharmacie, Bruxelles, Belgique

**To cite this Article** Nève, Jean , Hanocq, Michel and Molle, Lèopold(1980) 'Nouvelles Propositions pour la Détermination du Sélénium dans des Eaux Naturelles', International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 8: 3, 177 – 188

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03067318008071498

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03067318008071498>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# Nouvelles Propositions pour la Détermination du Sélénium dans des Eaux Naturelles

JEAN NÈVE, MICHEL HANOCQ et LÉOPOLD MOLLE

*Université Libre de Bruxelles, Institut de Pharmacie, Laboratoire de Chimie Analytique et de Toxicologie, Campus Plaine 205/1-B-1050 Bruxelles, Belgique*

*(Received March 6, 1980; in final form May 6, 1980)*

La méthode proposée apporte des simplifications au dosage du sélénium dans certaines eaux naturelles. Elle remplace, par une simple évaporation de l'échantillon en milieu  $\text{HNO}_3$ , des procédés fastidieux et délicats de préconcentration. Elle permet le dosage du sélénium à l'étage d'oxydation IV ainsi que du sélénium total après minéralisation de l'échantillon, réaction sélective avec une *o*-diamine aromatique, et détection du produit de réaction par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme après ajout d'ions nickel (II). La limite de détection est de 20 ng/l.

The proposed method for determination of selenium in some natural waters replaces tedious and difficult preconcentration steps by a simple evaporation of the sample in the presence of nitric acid (to minimize loss of selenium). It allows the determination of the element at oxydation level IV as well as the total selenium content after digestion of the sample, selective reaction with an aromatic *o*-diamine and detection of the reaction product (piaszelenol) by electrothermal atomic absorption spectrophotometry after addition of nickel (II). 100 ng/l and 200 ng/l of selenium can be determined with a relative standard deviation of 14 % and 7.3 % (respectively:  $\bar{x}=97.3\%$ ,  $n=6$  and  $\bar{x}=96.6\%$ ,  $n=9$ ).

The limit of detection is 20 ng/l. The native selenium contents of various natural waters were determined and recovery experiments carried out.

**KEY WORDS:** Selenium, natural waters, atomic absorption spectrophotometry.

La détermination quantitative du sélénium dans les eaux naturelles se heurte en général au manque de sensibilité des procédés utilisés; en effet, il s'agit le plus souvent de doser de quantités de l'ordre de 10 à 100 ng/l avec

une précision suffisante, surtout si l'on désire déterminer différentiellement les étages d'oxydation du sélénium: Se(-II), Se(IV) et Se(VI). Les méthodes étudiées jusqu'à présent, dont les plus importantes sont rassemblées au Tableau I, visent presque toutes le dosage de ces différentes espèces, principalement le sélénium (IV) et (VI) ainsi que des formes volatiles (diméthylséléniure et diméthyldiséléniure<sup>4</sup>). Mise à part une seule étude,<sup>7</sup> aucune technique ne fait appel à un moyen de minéralisation de l'échantillon susceptible de doser les ions du sélénium ainsi que de déterminer l'élément inclus dans certaines combinaisons organiques ou associations minérales.

Une méthode de dosage du sélénium total reste donc extrêmement utile. L'examen du Tableau I fait aussi apparaître la très grande complexité de certains techniques. A cet égard, la coprécipitation avec l'hydroxyde ferrique semble particulièrement délicate et, en tout cas difficilement adaptable à l'analyse de nombreux échantillons; en outre, la limite de détection atteinte (100 ng/l) n'est pas suffisante pour certaines eaux d'autant plus que la méthode ne permet que la détermination du Se(IV).<sup>1-2</sup> L'extraction par des solvants organiques, après réaction de l'une ou l'autre espèce ionique avec un agent complexant, donne lieu à certaines interférences; de plus, la sensibilité est relativement faible.<sup>3</sup> Certaines techniques utilisent pour la réduction du Se(VI) en Se(IV) de l'acide chlorhydrique à une concentration 4 M: il a été démontré que non seulement la concentration en HCl devait être rigoureusement contrôlée mais aussi que le temps de chauffage devait être fixé à la minute près et ce, en fonction du type d'échantillon utilisé.<sup>4</sup> D'autre part, l'extraction de piäzsélénoles (composés obtenus par réaction du Se(IV) avec une orthodiamine) par de faibles volumes de toluène à partir de grandes quantités d'eau<sup>6</sup> nous est apparue comme une opération difficile à mener à bien. Enfin, un dernier reproche réside dans les méthodes de détection employées: d'une part, la formation d'hydrures est sujette à dans nombreuses interférences surtout lorsqu'il s'agit de déterminer des traces de sélénium (ng/g)<sup>8,9</sup> et, d'autre part, la chromatographie en phase gazeuse n'est possible qu'après une purification de la solution toluénique de piäzsélénole.

Dans ce travail, nous proposons une méthode de dosage du Se(IV) et du Se total dans les eaux: après concentration préalable de l'échantillon par ébullition en milieu acide nitrique, on réalise l'analyse du Se(IV) sur ce concentré par réaction, à un pH adéquat, avec une *o*-diamine aromatique suivie de l'extraction du piäzsélénole formé par le toluène et de la détection par spectrophotométrie d'absorption atomique après ajout de nickel (II).<sup>10,11</sup>

Le sélénium total est déterminé de la même manière après traitement du concentré par les acides perchlorique et sulfurique et par le

TABLEAU I  
Principales méthodes de détermination du Se total ou de ses espèces ioniques dans des eaux naturelles

Espèces déterminées	Techniques utilisées pour la				Limite de détection (ng/l)	Référence		
	Étages d'oxydation	minéralisation	modification des étages d'oxydation	concentration			détermination	Quantité mise en oeuvre
Se(IV)	—	—	—	Coprécipitation avec Fe(OH) <sub>3</sub> et évaporation	Spectrophotométrie après réaction avec le 3,3'-diamino benzidine	5 l	250	1
Se(IV)	—	—	—	Coprécipitation avec Fe(OH) <sub>3</sub>	A.A. après formation d'hydrures	1 l	100	2
Se(IV) Se(VI)	—	—	HCl 4 M et chauffage	Diéthylthiocarbamate-extraction C Cl <sub>4</sub>	A.A. avec four graphite	100 ml	400	3
Se(-II) Se(IV) Se(VI)	—	—	HCl 4 M et chauffage	—	A.A. hydrures GLC	100 ml	5	4
Se(IV) Se(VI)	—	—	HCl 17 % et chauffage	—	GLC après formation du 5 Cl piaszélenole	100 ml	50	5
Se(-II) Se(0) Se(IV) Se(VI)	—	—	HCl-TiCl <sub>3</sub> Tampon Br <sub>2</sub> /Br	—	GLC après formation du 5,6 di Br piaszélenole	500 ml	2	6
Se total	—	—	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub> -KI-HCl	—	A.A. après formation d'hydrures	50 ml	100	7
Se total	—	—	HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Evaporation 5 × 100 ml	A.A. four graphite après formation du 5Cl piaszélenole	500 ml	20	a

<sup>a</sup>Méthode proposée dans ce travail.

perhydrol.<sup>10-12</sup> Différents facteurs susceptibles d'influencer l'efficacité de la détermination sont discutés et la méthode a été finalement appliquée au dosage du sélénium dans des eaux naturelles de diverses provenances. La limite de détection atteinte est de 20 ng/l.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### Appareillage et réactifs

—Spectrophotomètre d'absorption atomique Varian-Techtron AA5 équipé d'un four en graphite modèle 63, d'un enregistreur Varian A 25 et d'une lampe à cathode creuse au sélénium (courant de lampe: 10mA). La longueur d'onde est 196.3 nm, le fente a 300  $\mu$ m de large et 2 mm de haut.

Processus d'atomisation: deshydratation 30 s, 240°C, minéralisation 20 s, 950°C, atomisation 1 s, 2400°C.

Débit d'azote dans le four: 6 l.min<sup>-1</sup>.

—Fiole coniques de 150 ml et fioles Kjeldahl de 50 ml en pyrex.

—Tous les réactifs sont de qualité pour analyse. Le toluène est préalablement saturé en eau bidistillée.

—Solution standard de sélénium (1 ppm). Dissoudre 25.0 mg de Se noir élémentaire dans 2 ml HNO<sub>3</sub> conc. en chauffant légèrement et compléter à 11 avec de l'eau bidistillée. Diluer 1:25 à l'aide d'acide chlorhydrique 0.1 M. La solution est stable durant plusieurs semaines à température ordinaire.<sup>10-12</sup>

—Solution de 4-chloro-1,2-diaminobenzène. Le produit est obtenu, purifié et conservé selon une technique décrite précédemment.<sup>13,14</sup> Une solution aqueuse à 0.5 % est préparée extemporanément.

—Solution de nickel (II). Une solution à 0.25 % est préparée par dissolution d'une quantité adéquate de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O dans de l'eau bidistillée.

### Mode opératoire

100 ml d'eau à analyser sont introduits dans une fiole conique de 250 ml contenant deux billes de verre et 10 ml d'acide nitrique concentré. On chauffe à l'ébullition sur plaque chauffante pour réduire le volume et, dès que l'échantillon est suffisamment réduit, on ajoute à nouveau au besoin, suivant la quantité de sélénium présent, un volume connu d'eau à analyser. L'opération est répétée autant de fois que nécessaire (les prises d'essai sont comprises en moyenne entre 250 et 500 d'eau au total) et on laisse finalement concentrer l'échantillon jusqu'à environ 10 ml.

Le dosage du Se(IV) est effectué sur le liquide concentré, préalablement transvasé dans une ampoule à décanter de 50 ml, suivant la réaction décrite plus loin.

La quantité totale de sélénium est déterminée, suivant une technique mise au point précédemment,<sup>10,11</sup> sur un autre concentré transvasé quantitativement dans une fiole Kjeldahl de 50 ml en même temps que les deux billes de verre; on chauffe prudemment sur bain électrique de façon à réduire le volume jusqu'à environ 3 ml puis on ajoute, après refroidissement, 6 ml d'acide perchlorique (71 %) et 3 ml d'acide sulfurique (96 %) et on chauffe à nouveau jusqu'à apparition de fumées denses blanches de SO<sub>3</sub>. Un traitement au perhydrol (3 × 1 ml) permet la conversion quantitative du Se(VI) en Se(IV),<sup>12,17</sup>

La solution de digestion est transvasée quantitativement à l'aide d'eau bidistillée dans des ampoules à décanter de 50 ml et on procède ensuite à la réaction: le pH est ajusté à 1-2 à l'aide d'ammoniaque 8 M et d'acide chlorhydrique 4 M (en utilisant des bandelettes de papier indicateur), puis on ajoute 2 ml de la solution de 4-chloro-1,2-diaminobenzène. On laisse réagir pendant 2 h à température ordinaire et on réalise ensuite, par agitation durant 5 min, l'extraction composé sélénié formé à l'aide de toluène dont le volume (1, 0.5 ou 0.25 ml) est conditionné par la quantité de sélénium présent (voir discussion). On recueille la phase organique et en introduit, à l'aide d'une seringue micrométrique, 2.5 µl dans le four en graphite d'un spectrophotomètre d'absorption atomique. Cette injection est suivie de l'ajout d'un même volume de la solution de nickel (II) et le processus d'atomisation est enclenché.

Les résultats sont obtenus par appréciation de la hauteur du signal d'absorption sur enregistrement graphique et comparaison à une droite d'étalonnage réalisée simultanément ou par la méthode des ajouts.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### Effet du volume d'échantillon

Il est tentant, comme le préconise d'ailleurs Shimoishi,<sup>6</sup> d'effectuer le dosage direct du sélénium (IV) sur une prise d'essai importante (500 ml), après formation de piásélénole et extraction par de faibles volumes de toluène. Cet auteur a ainsi dosé le sélénium à partir de 550 ml de solution après formation du 4,6 dibromopiásélénole qui pouvait s'extraire quantitativement par 1 ml de toluène.

L'utilisation de cette technique pose cependant divers problèmes: la manipulation d'ampoules de 500 ml est assez malaisée et le résultat est fortement influencé par l'efficacité de l'agitation. De plus, le coefficient de

partage toluène/eau du dérivé sélénié doit être suffisamment élevé pour permettre une extraction complète en une seule opération. Nous avons testé le pouvoir extracteur de quantités de plus en plus petites de toluène (1, 0,5, 0,25 et 0,1 ml) vis-à-vis de 5-chloro-piazsélénole dissous dans des quantités variables d'eau (50, 100, 250 et 500 ml). Pour ce faire, nous avons opéré sur des solutions de concentrations en piazsélénole telles que les pics d'absorption obtenus devaient théoriquement être, dans tous les cas, de même intensité, pour autant que l'extraction du piazsélénole soit complète en une seule agitation de 5 min. Les résultats rassemblés à la Figure 1 montrent qu'au départ de 50 ml de solution, l'extraction est

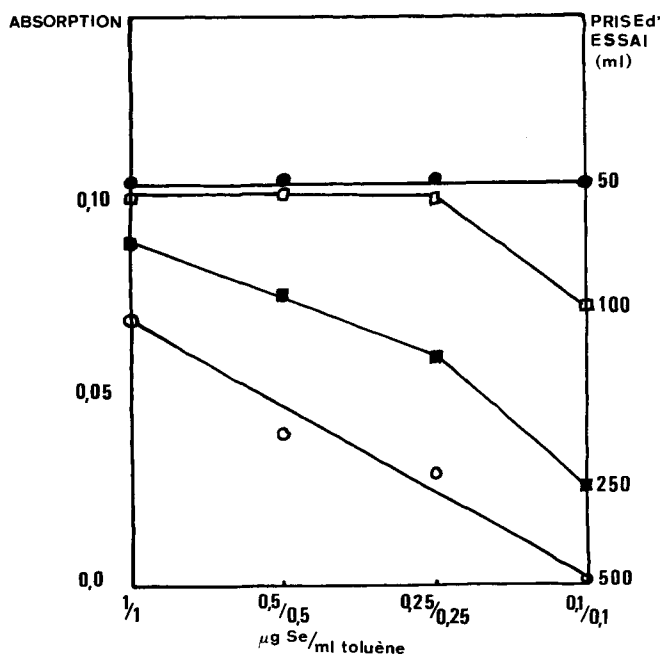


FIGURE 1 Influence du volume de la prise d'essai sur l'extractibilité du 5-chloropiazsélénole par le toluène (2 essais par point).

quantitative même avec de faibles volumes de toluène; il en est de même pour des volumes de solution aqueuse et de solvant respectivement de 100 et 0,25 ml. Par contre, l'extraction en une seule opération du 5-chloropiazsélénole dissous dans 250 ou 500 ml d'eau n'est plus complète même avec 1 ml de toluène. Une étude du même genre utilisant le 5,6-dichloropiazsélénole, dérivé qui présente un coefficient de partage plus élevé, ne nous a

pas donné de meilleurs résultats. C'est pourquoi, nous donnons la préférence à une technique faisant appel à une préconcentration de l'échantillon par évaporation.

### Réduction du volume des solutions

En pratique, la réduction de volume s'effectue en portant à l'ébullition sur plaque chauffante la solution à analyser contenue dans une fiole conique de 250 ml. L'évaporation se fait en présence d'acide nitrique afin de prévenir les pertes en sélénium, dues notamment à la possibilité de précipitation sous forme de sélénate ou sélénite ferrique basique à des pH de 6-7.<sup>7</sup> Le milieu nitrique permet aussi la fixation en solution de certaines espèces volatiles de l'élément telles les méthyl séléniures, certains auteurs n'en ayant cependant pas détecté dans les eaux.<sup>4</sup> L'usage d'acide chlorhydrique est peu recommandable; en effet, il provoque, à certaines concentrations, une réduction du Se(VI) en Se(IV) et même en Se(0) lors du chauffage.<sup>4</sup>

L'acide nitrique quant à lui, s'il ne modifie pas, dans les conditions de travail prescrites, l'étage d'oxydation du Se(VI), oxyde le Se(-II) et (0) en Se(IV);<sup>5,15</sup> son utilisation peut donc être à la base d'une détermination sélective de certaines espèces ioniques du sélénium.

Nous avons ajouté des quantités connues de Se(IV) (0.25 à 0.75  $\mu\text{g}$ ) à 200 ml d'eau et réalisé le dosage du Se(IV) après réduction du volume par chauffage en présence de 10 ml  $\text{HNO}_3$ ; les résultats indiquent que la technique est quantitative (94-100% de recouvrement) et confirment ainsi les observations d'autres auteurs.

### Effet d'ions étrangers. Influence de la matrice saline

Si la concentration par évaporation permet une manipulation plus aisée des échantillons, elle conduit cependant à une augmentation très importante de la matrice saline. Afin d'en étudier l'influence, nous avons ajouté diverses quantités de Se(IV) à deux échantillons reconstitués d'eau de mer; le premier à une concentration saline normale, le second, triple de la normale.<sup>6</sup> L'analyse du tableau II où figurent les résultats obtenus montre que la teneur élevée en sels ne provoque aucune interférence sur la réaction du Se(IV) avec l'*o*-diamine considérée.

Des ions autres que ceux constituant ce milieu artificiel ont été étudiés par Shimoishi:<sup>6</sup> aucune interférence n'a été rapportée même pour des quantités en ions étrangers 10.000 fois supérieures.<sup>6</sup>

Des phénomènes d'insolubilisation dus à l'effet de sel peuvent être



TABLEAU II  
Influence de la matrice saline sur l'extraction du sélénium (IV)

Milieu	Ajout Se(IV) ( $\mu\text{g}$ )	Toluène (ml)	Se(IV) trouvé <sup>a</sup> ( $\mu\text{g}$ )	Se(IV) trouvé (%)
100 ml H <sub>2</sub> O	1	1	0.95	95
+ 2.8 g NaCl	0.5	0.5	0.50	100
+ 1.26 g MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.2	0.2	0.18	90
+ 0.08 g KCl	0.02	0.2	0.018	90
+ 0.18 g CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O				
100 ml H <sub>2</sub> O	1	1	1.05	105
+ 8.4 g NaCl	0.5	0.5	0.55	110
+ 3.78 g MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.2	0.2	0.17	85
+ 0.24 g KCl	0.02	0.2	0.02	100
+ 0.54 g CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O				

<sup>a</sup>deux essais

observés durant la concentration de la solution; dans ces conditions la quantité d'échantillon mise en oeuvre doit être limitée à 100 ou 250 ml. Remarquons cependant que les sels qui risquent de précipiter lors du traitement se redissolvent en général par dilution ou mise au pH de 1-2.

### Détermination du sélénium (IV) et du sélénium total

Dans la méthode que nous proposons, l'échantillon est prétraité par l'acide nitrique seul. Ce dernier a pour effet d'oxyder à chaud le Se(-II) et le Se(0) en Se(IV), lequel ne subit pas d'oxydation ultérieure tandis que le Se(VI) est inchangé<sup>15</sup> dans les conditions de travail décrites ci-dessus. Signalons qu'une étude récente de l'application de cette technique à dans milieux biologiques complexes a montré que l'acide nitrique utilisé seul n'assure pas une destruction complète de la matrice organique<sup>12</sup>: tant le sélénium natif qu'ajouté ne sont pas retrouvés quantitativement après ce traitement et ce, en raison de la trop grande complexité de ces milieux. D'autre part, comme le préconise Shimoishi,<sup>15</sup> la destruction n'est susceptible d'être complète que si le volume d'acide nitrique est finalement réduit à 0,2-0,3 ml. Aussi, la méthode proposée dans ce travail ne dosé-t-elle dans un premier stade que le Se(-II), (0) et (IV), libre de toute combinaison organique. L'analyse du sélénium total est réalisée après mise en oeuvre d'une technique très efficace de minéralisation:<sup>10,12</sup> elle permet non seulement une destruction complète de la matrice organique, mais fournit finalement le sélénium total à l'étage d'oxydation IV sans avoir recours à

l'utilisation peu aisée d'agents réducteurs et de milieux tamponnés rédox<sup>6</sup> où à l'addition d'acide chlorhydrique avec les désavantages déjà décrits.

Signalons en outre que certains auteurs préconisent une filtration préalable de l'échantillon à travers une membrane filtrante de  $0.5 \mu\text{m}^1$  ou de  $0.45 \mu\text{m}^6$  tandis que d'autres manipulent les solutions directement; nous avons opté pour cette deuxième façon qui nous paraît offrir plus de garantie quant à la justesse de la détermination du sélénium total dans les eaux.

Nous effectuons l'analyse du sélénium par la réaction avec une *o*-diamine aromatique dont le principe est bien connu et les avantages largement décrits.<sup>11</sup> L'extraction quantitative du produit de réaction s'effectue à l'aide de 0.2 ml de toluène à partir de 50 à 100 ml de solution; outre l'avantage d'une concentration, cette façon de faire diminue les interférences lors de la détection par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme.<sup>10, 11, 16</sup>

Cette dernière technique, peut-être un peu moins sensible que la chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons, est d'utilisation fort pratique: elle ne requiert ni le lavage préalable de la solution par du toluène, ni l'extraction après réaction, à l'aide de solutions d'hydroxyde de sodium et d'acide chlorhydrique, de substances interférant en chromatographie.<sup>6, 15</sup>

Enfin, si la génération d'hydrures suivie de la détermination par spectrophotométrie d'absorption atomique en tube de quartz offre aussi un moyen de détermination sélective de l'étage tétravalent—vu que, en milieu HC14M, seule cette espèce est convertie en hydrures,<sup>4</sup>—cette technique est cependant sujette à de nombreuses interférences,<sup>8-9</sup> contrairement à la réaction de formation de piásélénoles.

### **Précision et reproductibilité de la méthode. Limite de détection**

La limite de détection—définie comme étant la concentration minimale en sélénium donnant un signal net dont la hauteur est égale à deux fois la déviation standard des lectures du blanc—est de  $0.05 \mu\text{g}$  de sélénium. Si la prise d'essai est de  $5 \times 100 \text{ ml}$  d'eau et que l'on extrait finalement le piásélénole par 0.2 ml de toluène, la quantité minimale de sélénium détectable est de 20 ng/l.

La fiabilité et la précision de la méthode ont été évaluées par des tests de recouvrement de quantités connues de sélénium ajoutées à divers échantillons d'eau. Les résultats figurant au Tableau III montrent que les quantités ajoutées sont retrouvées avec une précision compatible avec les normes admises en microanalyse. Cette précision ainsi que la repro-

TABLEAU III  
Recouvrement de Se(IV) et détermination du Se(IV) et du Se total dans des eaux naturelles

Echantillon	Recouv. ml par essai	Ajout Se(IV) (ng/l)	Se(IV) trouvé (ng/l)	Recouv. (%) <sup>a</sup>	Ajout Se(IV) (ng/l)	Se total trouvé (ng/l)	Recouv. (%) <sup>a</sup>
Eau potable de distribution (Bruxelles)	500 cc	—	0(<20)	—	—	375	—
	28.11.79	—	—	—	—	—	—
	500 cc	100	100	100	100	525	110
	28.11.79	—	—	—	—	—	—
	500 cc	—	0(<20)	—	—	340	—
	3.12.79	200	190	95	100	375	85
Eau d'étang (Ixelles)	500 cc	—	25	—	—	175	—
	28.11.79	—	—	—	—	—	—
	500 cc	100	100	80	100	320	116
	28.11.79	—	—	—	—	—	—
	500 cc	—	0(<20)	—	—	125	—
	3.12.79	200	175	88	100	210	93

TABLEAU III (cont.)

Échantillon	Recouv. ml par essai	Ajout Se(IV) (ng/l)	Se(IV) trouvé (ng/l)	Recouv. (%) <sup>a</sup>	Ajout Se(IV) (ng/l)	Se total trouvé (ng/l)	Recouv. (%) <sup>a</sup>
Eau de Vichy Célestins	250 cc	—	50	—	—	130	—
	250 cc	200	230	92	200	350	106
	100 cc	—	0(<100)	—	—	120	—
	100 cc	200	255	102	200	290	91
	100 cc	—	—	—	400	560	108
Eau de Vichy Hôpital	100 cc	—	0(<100)	—	—	140	—
	100 cc	200	210	105	200	300	88
	100 cc	—	—	—	400	630	117
Eau de pluie accumulée en citerne	500 cc	—	—	—	—	910	—

<sup>a</sup>Le recouvrement est de 100 % si la quantité de Se retrouvée dans l'échantillon où l'ajout a été effectué est égale à la somme : quantité de Se retrouvée sur le même échantillon sans ajout et quantité de Se ajoutée.

ductibilité de la méthode sont démontrées par la valeur de la déviation standard relative, respectivement de 14 et 7.3% pour des quantités de 100 ng/l ( $\bar{x}$  = 97.3%,  $n$  = 6) et de 200 ng/l ( $\bar{x}$  = 96.6%,  $n$  = 9).

### Détermination du sélénium dans les eaux naturelles

Des échantillons d'eau de diverses origines ont été analysés (Tableau III). Dans tous les cas, la concentration en Se(IV) est faible et ne dépasse pas 50 ng/l. Par contre, la quantité de Se total est plus importante: 130 ng/l pour les eaux de Vichy (Célestins et Hôpital) connues pour leur haute teneur en sels, 150 ng/l pour les eaux d'étangs (proches de la source avec renouvellement continu des eaux) et 360 ng/l pour les eaux potables de distribution. Une concentration de 910 ng/l a aussi été trouvée dans des eaux de pluie accumulées en citerne. Ces valeurs sont comparables à celles données par d'autres auteurs.<sup>4,5,18</sup>

Des expériences ultérieures s'attacheront à montrer l'importance de la détermination du sélénium total dans les eaux par rapport au dosage de l'une ou l'autre espèce ionique. En effet, aucun auteur, à notre connaissance, n'a déterminé quelle était l'importance réelle du sélénium organique ou en suspension dans les eaux; d'autre part, il serait utile de tester l'influence sur le recouvrement du sélénium total d'un prétraitement de l'échantillon comme la filtration à travers une membrane de 0.5 ou 0.45  $\mu$ m.<sup>1,6</sup>

### Bibliographie

1. Y. K. Chau et J. P. Riley, *Anal. Chim. Acta* **33**, 36 (1965).
2. S. Nakashima, *Anal. Chem.* **51**(6), 654 (1979).
3. T. Kamada, T. Shiraishi et Y. Yamamoto, *Talanta* **25**, 15 (1978).
4. G. A. Cutter, *Anal. Chim. Acta* **98**, 59 (1978).
5. N. Nakamuro, Y. Sayato, M. Tonomura et Y. Ose, *J. Hyg. Chem.* **18**(4), 237 (1972).
6. Y. Shimoishi et K. Toei, *Anal. Chim. Acta* **100**, 65 (1978).
7. P. D. Goulden et P. Brooksbank, *Anal. Chem.* **46**, 1431 (1974).
8. A. Meyer, C. Hofer, G. Tolg, S. Rapter et G. Knap, *Fres. Z. Anal. Chem.* **296**, 337 (1979).
9. F. D. Pierce et H. R. Brown, *Anal. Chem.* **49**, 1417 (1977).
10. J. Nève et M. Hanocq, *Anal. Chim. Acta* **93**, 85 (1977).
11. J. Nève, M. Hanocq et L. Molle, *Anal. Chim. Acta* **115**, 133 (1980).
12. J. Nève, M. Hanocq et L. Molle, *Mikrochim. Acta* accepté pour publication (1980).
13. J. Nève et M. Hanocq, *Anal. Lett.* **10**(2), 133 (1977).
14. J. Nève, M. Hanocq et L. Molle, *Talanta* **26**, 15 (1979).
15. Y. Shimoishi, *Analyst* **101**, 298 (1976).
16. T. D. Martin, J. F. Knopp et R. D. Ediger, *Atom. Abs. Newslett.* **14**(5), 109 (1975).
17. N. D. Michie, E. J. Dixon et N. G. Bunton, *J. Am. Assoc. Offic. Anal. Chem.* **61**, 48 (1978).
18. Y. Shimoishi, *Anal. Chim. Acta* **64**, 465 (1973).