

Contribution au dosage du sélénium dans les plantes = Selenium determination in plant material

Autor(en): **Paul, J. / Daniel, R.Ch.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **72 (1981)**

Heft 1

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984604>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

J. Paul et R. Ch. Daniel (avec la collaboration technique d'*Ursula Aeschlimann*) Station fédérale de recherches en chimie agricole et sur l'hygiène de l'environnement, Liebefeld-Berne (Directeur: Dr *E. Bovay*)

Contribution au dosage du sélénium dans les plantes

Selenium Determination in Plant Material

Introduction

La toxicité du sélénium et de ses sels est connue depuis fort longtemps, mais son importance comme oligo-élément n'est apparue que ces trente dernières années.

Les travaux de *K. Schwarz* (1) pendant et après la deuxième guerre mondiale ont montré que des traces de sélénium sont essentielles à la vie animale. Il a aussi mis en évidence le rôle d'antioxydant du sélénium, lequel dans la physiologie animale est 1000 fois plus actif que la vitamine E ou la cystéine. Cependant, si des traces de sélénium sont nécessaires à la vie animale, un excédent provoque de graves troubles physiologiques. Notre station s'intéresse au sélénium dans le cadre d'une étude sur les dangers potentiels de divers éléments et leur possibilité d'accumulation dans les plantes.

Trois méthodes permettent d'atteindre le niveau de sensibilité requis pour le dosage du sélénium dans les plantes, ce sont:

l'absorption atomique
la chromatographie en phase gazeuse
la polarographie.

Deux variantes sont couramment citées lors du dosage du sélénium par absorption atomique: la première nécessite la formation de l'hydrure de sélénium et son dosage dans une cellule en quartz; la deuxième fait appel à l'extraction du piäzsélénole et son dosage dans le four en graphite. La formation de l'hydrure est sujette à certaines interférences (Cu, Pb, etc.), tandis que d'assez fortes variations de sensibilité, pour un même dosage, sont signalées lors de l'emploi du four en graphite. Dans le cas du sélénium la présence de cuivre ou de nickel semble améliorer la constance du signal.

Le dosage par chromatographie en phase gazeuse requiert aussi l'extraction du piäzsélénole, donc une durée d'analyse assez longue. En polarographie, la méthode par «cathodic stripping» permet le dosage directement sur la solution d'attaque de

l'échantillon. La plus grande source d'imprécision réside dès lors dans le procédé de mise en solution de l'échantillon. *Schwaer* et *Suchy* (2) furent les premiers à étudier l'électrochimie du sélénium (IV). *Christian* et collaborateurs (3) recommandent un électrolyte de pH 2–2,5. *Arlt* et *Naumann* (4) ont effectué la «cathodic stripping» du sélénium (IV) en présence de cuivre. Ils remarquent que des concentrations de 0,1 $\mu\text{g/ml}$ de Cd^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} sont tolérables. *Andrews* et *Johnson* (5) sont en accord avec cette assertion; *Forbes* et collaborateurs (6) notent que la présence de métaux capables de former des séléniures (Cu^{2+} , Pb^{2+} , etc.) diminuent le signal dû au sélénium.

Partie expérimentable

Appareillage et produits

Les voltagrammes ont été enregistrés sur un polarographe Metrohm, E 506, équipé d'une électrode à goutte de mercure pendante (Metrohm EA 290). Tous les produits chimiques proviennent de Merck et sont de qualité pro-analysis. Les solutions standards de Se (IV) ont été préparées par dilution d'une solution à 1000 ppm H_2SeO_3 (ALFA products).

Minéralisation

La minéralisation utilisée est celle décrite par *Holak* (7). L'échantillon végétal (0,5 g), séché préalablement au dessiccateur, et 2 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont pesés dans un erlenmeyer (200 ml), mélange auquel on ajoute 20 ml de HNO_3 concentré. Une période de prédigestion d'une heure précède la mise de l'erlenmeyer sur plaque chauffante. Le chauffage de la plaque est ajusté de manière à obtenir une température de 85–90 °C dans l'erlenmeyer. La digestion est poursuivie pendant la nuit jusqu'à l'obtention, le lendemain matin, d'un résidu sec. Le chauffage est alors poussé au maximum de la plaque chauffante jusqu'à la cessation du dégagement de vapeurs nitreuses. On termine l'opération par la mise au four de l'erlenmeyer, à 500 °C, pendant une demi-heure.

Mise en solution et réduction

Le résidu est repris par de l'acide chlorhydrique (6 ml, 6 m). Pour effectuer la réduction du Se (VI) en Se (IV), on chauffe 10 minutes sur un bain marie à l'ébullition. Le pH de la solution réduite est alors ajusté entre 1–1,5 avec de l'ammoniaque (14 m) avant l'ajout de 1 ml de solution tampon [NH_4 citrate (1 m), Cu^{2+} (50 $\mu\text{g/ml}$), pH 2,9]. Il est important de souligner que le pH ne doit pas dépasser 2,9 au volume final de 10 ml.

Polarographie

Une aliquote de solution (5ml) est pipetté dans une cuve polarographique de 5 ml et après dégazage le voltagramme est enregistré selon les conditions décrites ci-dessous. La méthode adoptée est l'analyse par «cathodic stripping» en polarographie impulsionnelle différentielle sur goutte de mercure pendue. Les conditions optimales ont été obtenues avec les paramètres suivants:

Période d'enrichissement

Potential d'électrolyse: $-0,25$ V
Temps d'électrolyse: 30 s (avec agitation)
20 s (sans agitation)

Enregistrement des voltagrammes

Potential initial: $-0,4$ V
Balayage: $-2,0$ V
Vitesse de balayage: 10 mV/s
Impulsion: -40 mV
Goutte pendue: 3 divisions/goutte

L'électrode de référence est une électrode Ag/AgCl/KCl sat. et l'électrode auxiliaire est en platine.

La concentration de sélénium de l'échantillon est déterminée par la méthode des ajouts.

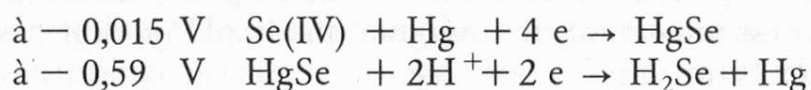
Résultats et discussion

Minéralisation

Le dosage du sélénium par polarographie fait suite, comme méthode de comparaison, à la mise au point d'une méthode de dosage du sélénium dans les plantes par absorption atomique sans flamme. Cette précédente étude avait montré que la présence de nitrate de magnésium était nécessaire pour éviter toute perte de sélénium pendant la minéralisation. D'autres méthodes de destruction de l'échantillon apparemment satisfaisantes, sont citées dans la littérature (8, 9).

Influence du pH

En solution diluée le sélénium donne 2 pics, qui peuvent être représentés par les équations suivantes:



Il est évident, que la première réaction est indépendante du pH. La figure 1 montre la variation du potentiel du deuxième pic et des intensités du courant des deux pics en fonction du pH.

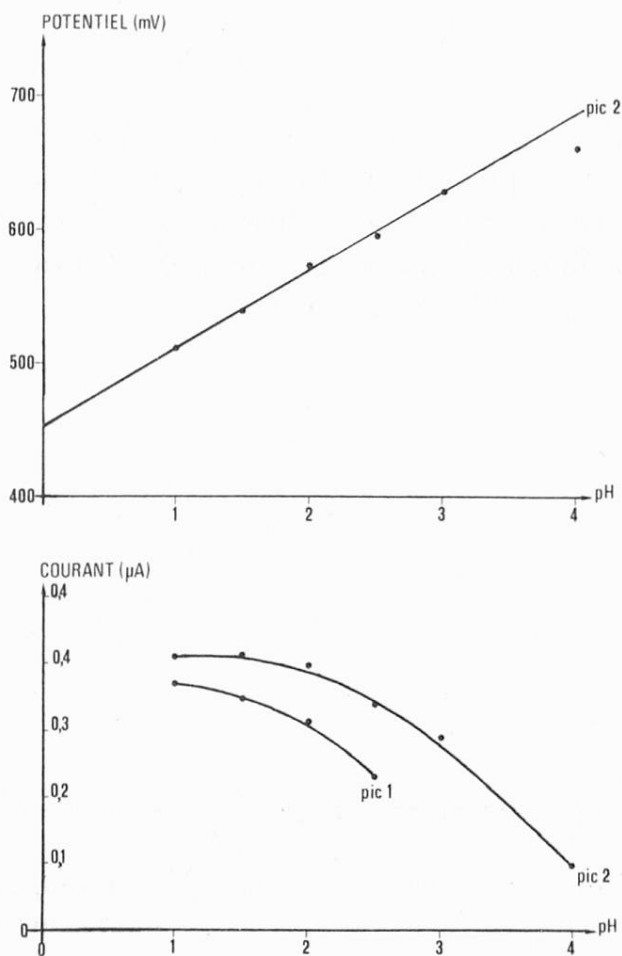


Fig. 1. Influence du pH sur le potentiel et le signal du sélénium

Le graphique $E = f(\text{pH})$ présente une pente égale à 0,06 V, ce qui est en accord avec l'équation de la deuxième réduction.

Le graphique $i = f(\text{pH})$ montre que la sensibilité de la détermination décroît avec l'augmentation du pH. Un pH fortement acide serait une condition optimale, mais il deviendrait impossible, pour des raisons de solubilité, d'ajouter alors un complexant tel que l'EDTA, afin d'empêcher une quelconque interférence. Le compromis adopté a été celui de fixer par un tampon le pH de la solution entre 2–3.

Choix de la solution tampon

Le matériel végétal contient différents éléments qui peuvent gêner le dosage, soit par précipitation (Ca , PO_4) soit par interférence électrochimique. Le tartrate et le citrate sont couramment utilisés afin de pallier ces inconvénients. Le tartrate a été rejeté pour son manque de solubilité. Le citrate ($\text{p}K_1 = 2,9$) a donc été retenu pour

préparer la solution tampon et sa convenance a été confirmée lors de l'établissement des courbes d'étalonnage.

Influence du cuivre

La détermination du sélénium en présence de cuivre est citée plusieurs fois dans la littérature. La quantité optimale de cuivre n'est cependant pas mentionnée et dans le but d'éclaircir ce problème la variation du courant en fonction de la concentration en cuivre de la solution a été étudiée par «cathodic stripping» à une concentration en sélénium fixe (40 ng/ml) (fig. 2).

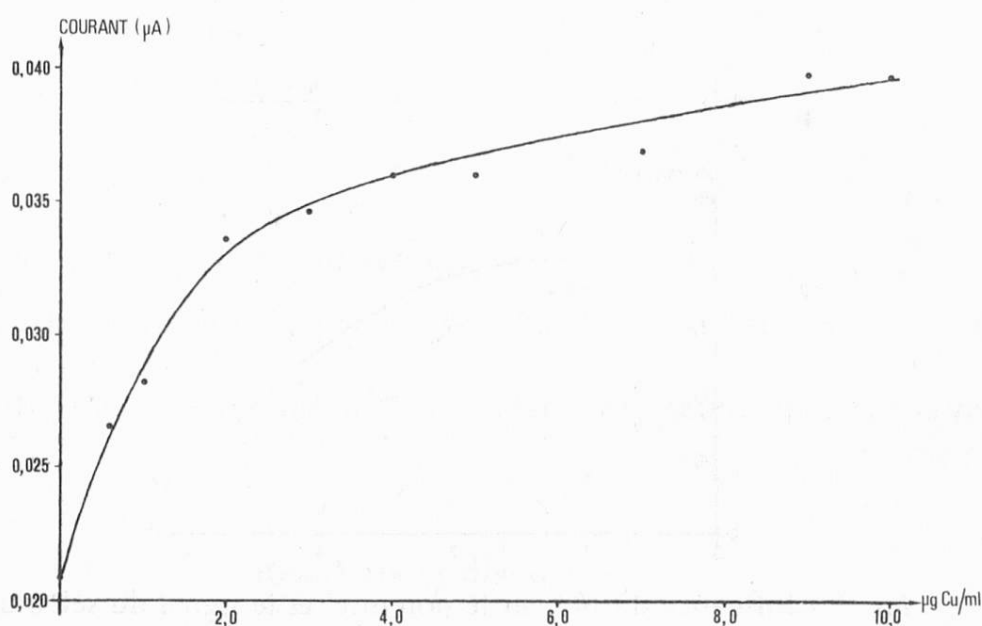


Fig. 2. Influence du cuivre sur le signal du sélénium

Les résultats montrent que le signal augmente rapidement au début pour tendre vers un plateau. Cette augmentation ne résulte pas d'une interférence du cuivre au potentiel d'analyse du sélénium, car le voltagramme d'une solution de concentration équivalente en cuivre seul ne donne pratiquement pas de signal à ce potentiel. La formation de composés intermétalliques au niveau de la surface de la goutte pourrait augmenter la solubilité du sélénium dans le mercure et de ce fait améliorer la sensibilité de la détermination. Il est important de noter, que ce phénomène n'est observable qu'en «cathodic stripping» (voir ci-après). Car, au contraire, en polarographie impulsionnelle différentielle sur goutte de mercure tombante, l'ajout de cuivre réduit la sensibilité. Pour la détermination du sélénium dans nos échantillons, un niveau de $5 \mu\text{g Cu}^{2+}/\text{ml}$ a été fixé, concentration qui est largement supérieure à celle du cuivre provenant de l'échantillon lui-même, et qui rend cette dernière sans influence.

Influence du plomb

Le plomb est actuellement le polluant le plus commun, surtout aux abords des grands axes routiers, où les teneurs de la végétation en cet élément peuvent être très élevées, 100 ppm ne sont pas rares. L'étude de son influence ne peut donc être négligée. L'intensité du signal du sélénium, à concentration constante, 10 ng/ml, a été étudiée en fonction de teneurs croissantes de plomb dans la solution; bien qu'une certaine variation du signal soit visible, le courant ne semble pas notablement influencé par un excès de plomb (fig. 3).

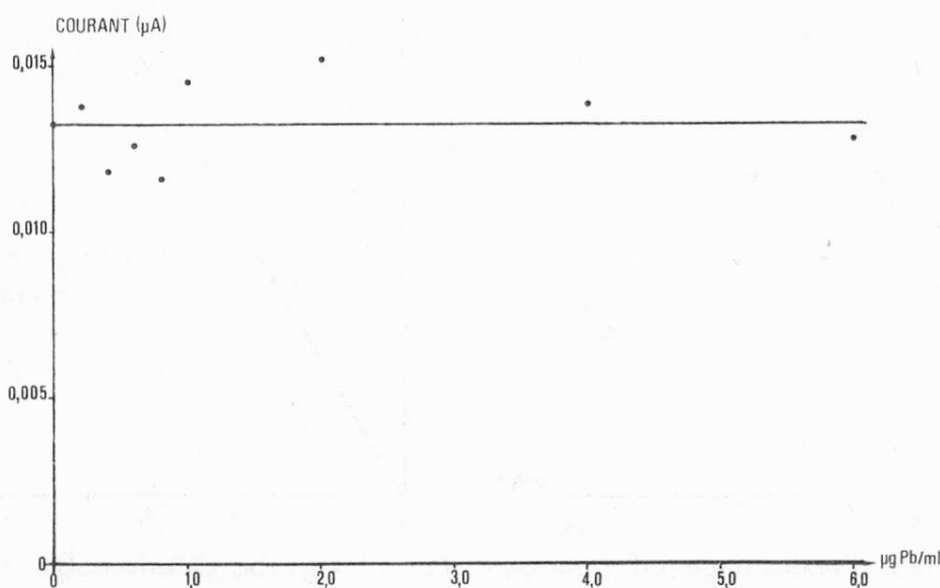


Fig. 3. Influence du plomb sur le signal du sélénium par «cathodic stripping» en présence de cuivre

Courbes d'étalonnage

Au début de cette étude des essais en polarographie impulsionnelle différentielle sur goutte de mercure tombante avaient été entrepris; ils ont montré que le cuivre diminue la sensibilité du dosage et que les courbes d'étalonnage ne sont pas linéaires dans le domaine qui intéresse l'analyse végétale (0—0,2 µg Se/ml) (fig. 4).

Pour des concentrations de sélénium plus élevées la courbe devient linéaire (fig. 5).

La méthode de «cathodic stripping» présente par contre une courbe d'étalonnage linéaire, dans le domaine de concentrations du sélénium dans les plantes, et une sensibilité plus élevée. Ces deux avantages nous ont donc conduit à préférer cette dernière méthode; bien qu'elle soit moins rapide que la précédente (fig. 6).

Analyse et comparaison d'échantillons standards

La méthode a été mise à l'épreuve par l'analyse de deux échantillons standards de l'Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA, Vienne) et par l'analyse

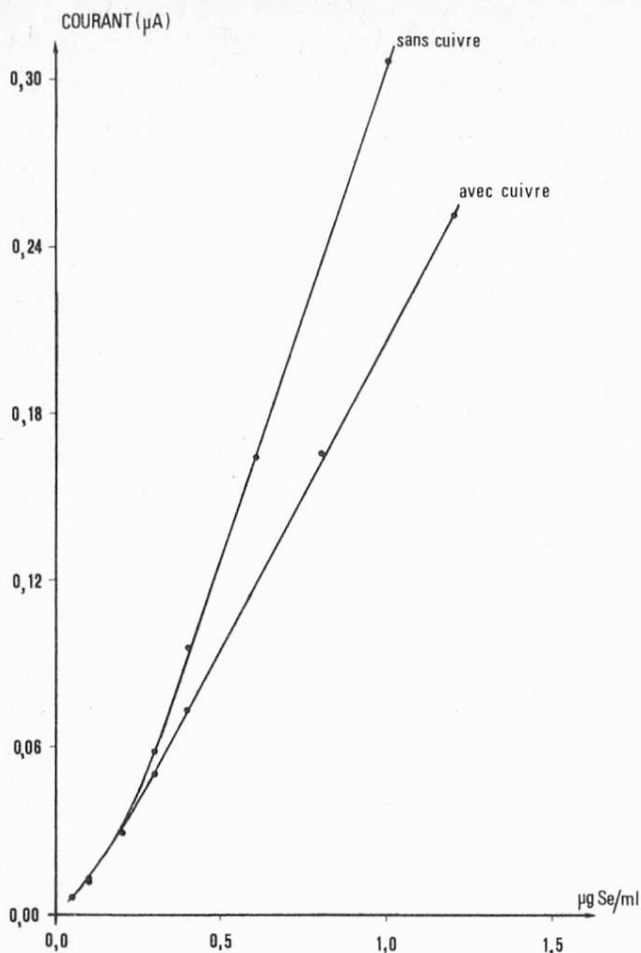


Fig. 4. Courbes d'étalonnage en polarographie impulsionnelle différentielle sur goutte de mercure tombante

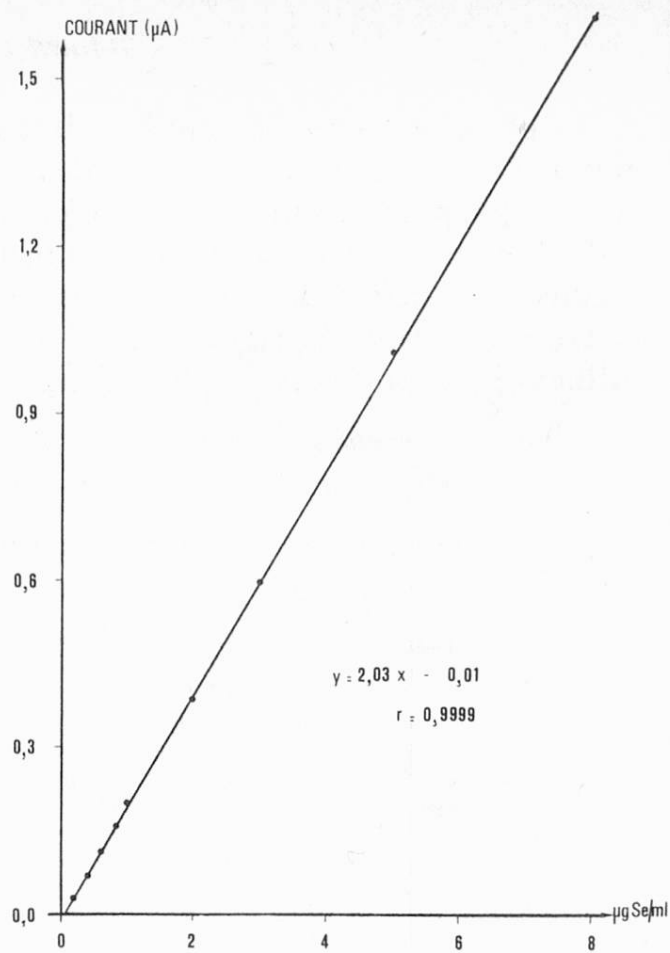


Fig. 5. Courbe d'étalonnage en polarographie impulsionnelle différentielle sur goutte de mercure tombante en présence de cuivre

d'échantillons d'aliments pour le bétail, que la Station fédérale des recherches agronomiques de Changins avait analysés par chromatographie en phase gazeuse (tableau 1).

Les résultats par absorption atomique sans flamme, méthode précédemment développée, ont été déterminés par courbe d'étalonnage, tandis que les résultats polarographiques sont calculés par la méthode d'addition.

Les limites de dosage par polarographie et absorption atomique se situent respectivement à 8 et 20 ng Se/ml; basé sur une prise d'échantillon de 0,5 g amenée à un volume final de 10 ml, cela représente des concentrations respectives de 0,16 et 0,4 ppm dans la matière végétale sèche.

Conclusions

L'excellente concordance des trois méthodes de détermination est à relever, l'exactitude du dosage est donc assurée. Il faut toutefois remarquer que dans ces

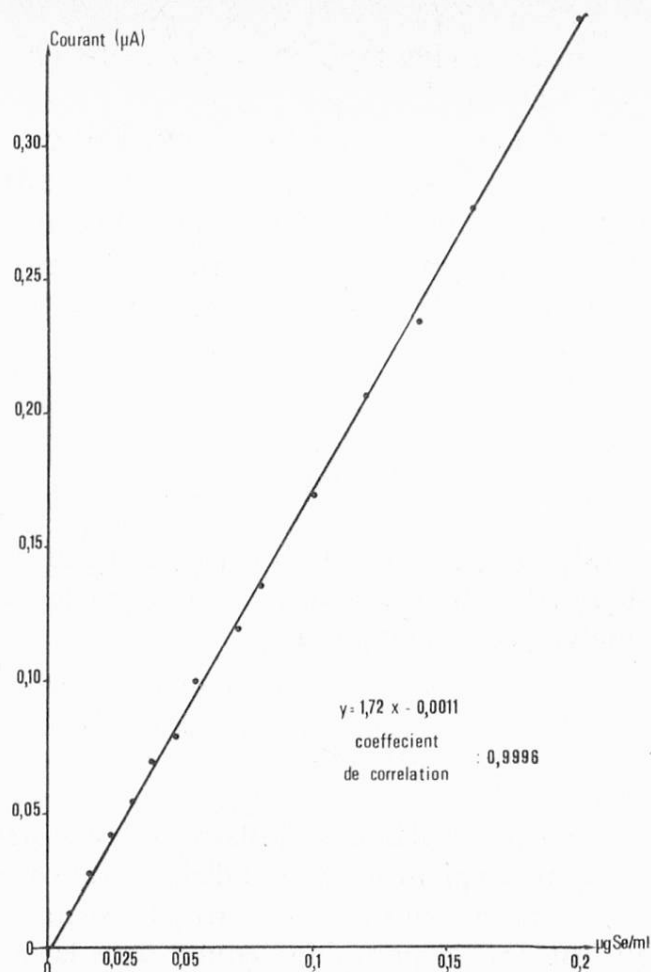


Fig. 6. Courbe d'étalonnage par «cathodic stripping» en présence de cuivre

Tableau 1. Analyses d'échantillons standards et comparaison des méthodes

Échantillons	Moyennes (Cathodic stripping)	Moyennes (Absorption atomique)	Moyennes (Chromatographie)
50439	0,44 (± 0,04)	0,37 (± 0,04)	0,42
50440	0,19 (± 0,02)	0,19 (± 0,02)	0,21
50441	0,33 (± 0,01)	0,31 (± 0,06)	0,38
51766	0,26 (± 0,02)	0,26 (± 0,03)	0,28
Farines de poissons (A6)	2,80 (± 0,13)	3,07* (± 0,61)	
sang (A2)	0,60 (± 0,10)	0,59* (± 0,09)	

Les valeurs entre parenthèses indiquent l'écart type (1s); toutes les valeurs sont exprimées en ppm/matière sèche.

* Il s'agit des moyennes AIEA

trois cas le même principe de minéralisation a été utilisé; une erreur systématique aurait donc pu se glisser dans cette phase de l'opération sans pour autant apparaître.

L'emploi d'échantillons standards, les farines de poissons (A6) et de sang (A2), montre qu'il n'en est rien. La méthode dans son ensemble, minéralisation et dosage, fournit donc des résultats exacts. Quant à la sensibilité, avec une limite de dosage de 0,16 ppm, elle peut être encore améliorée en modifiant les conditions instrumentales, par exemple le temps d'enrichissement, la grosseur de la goutte, la hauteur de l'impulsion. Les conditions retenues sont en fait un compromis entre la sensibilité, la sélectivité et la durée d'analyse. La méthode est donc amplement suffisante pour l'analyse végétale.

Remerciements

Les auteurs remercient MM. *J.-P. Quinche* et *V. Dvorak*, de la Station fédérale des recherches agronomiques de Changins, de leur avoir aimablement fourni les échantillons de fourrages ainsi que les résultats analytiques s'y rapportant.

Résumé

Lors du dosage du sélénium dans les plantes, la polarographie représente une alternative aux méthodes de chromatographie en phase gazeuse et d'absorption atomique. Pour les conditions expérimentales choisies, la sensibilité de la «cathodic stripping» en polarographie impulsionnelle différentielle est de 0,16 ppm de sélénium dans la matière végétale sèche. Cependant, elle peut être encore améliorée par modification des conditions instrumentales; elle n'est donc pas limitative. L'exactitude de la méthode a été vérifiée par l'analyse d'échantillons standards.

Zusammenfassung

Für die Bestimmung von Selen in Pflanzenmaterial bietet die Polarographie eine Alternative zu den Methoden der Gaschromatographie und der Atomabsorption. Bei den gewählten Meßbedingungen beträgt die Empfindlichkeit der «cathoding stripping»-Methode mit Differential-Pulspolarographie 0,16 ppm Selen in getrocknetem Pflanzenmaterial. Jedoch kann sie durch Ändern der benützten Meß-Parameter noch gesteigert werden. Die Genauigkeit der Methode wurde durch die Bestimmung von Standardproben geprüft.

Summary

For the analysis of selenium in plants, polarography allows an alternative to the gas chromatography or atomic absorption methods. For our conditions, the sensibility of cathodic stripping allied to differential pulse polarography is 0.16 ppm in the dried plant material. However, it can be greatly improved by a modification of the instrumental parameters. The accuracy of the method has been verified by analysis of standard samples.

Bibliographie

1. *Schwartz, K.*: In: Selenium. National academy of Sciences, Washington D. C., 1976.
2. *Schwaer, L. and Suchy, D.*: Polarographic studies with the dropping mercury cathode. Part 45 — The electro-reduction of selenites and tellurites. Coll. Czech. Chem. Comm. 7, 25–36 (1935).
3. *Christian, G., Knoblock, E. and Purdy, W.*: Polarography of Se (IV). Anal. Chem. 35, 1128–1132 (1963).
4. *Arlt, C. und Naumann, R.*: Vorschlag zur Bestimmung des Selens im Trinkwasser. Z. anal. Chem. 282, 463 (1976).
5. *Andrews, R. and Johnson, D.*: Voltametric deposition and stripping of Se (IV) at a rotating gold-disc electrode in 0.1 M perchloric acid. Anal. Chem. 47, 294–299 (1975).
6. *Forbes, S., Bounds, G. and West, T.*: Determination of selenium in soils and plants by differential cathodic-stripping voltametry. Talanta 26, 473–477 (1979).
7. *Holak, W.*: Determination of arsenic and selenium in foods by electroanalytical techniques. J. Assoc. Offic. Analyt. Chemists 59, 650–654 (1976).
8. *Gorsuch, T. T.*: Radiochemical investigations on the recovery for analysis of trace elements in organic and biological materials. Analyst. 84, 135–173 (1959).
9. *Kapel, M. and Komaitis, M. E.*: Polarographic determination of trace elements in food from a single digest. Analyst. 104, 124–128 (1979).

J. Paul
Dr R. Ch. Daniel
Station fédérale de recherches en
chimie agricole et sur l'hygiène
de l'environnement
CH-3097 Liebefeld