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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 80 (1989)

Heft: 4

Artikel: Influence de différents modificateurs de matrice sur le dosage du sélénium dans les céréales par spectrométrie d'absorption atomique avec technique du four à tube de graphite = Influence of different matrix modifiers on the determination of selenium in ...

Autor: Erard, M. / Zimmerli, B.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983615

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 17.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Trav. chim. aliment. hyg. **80**, 452–466 (1989)

Influence de différents modificateurs de matrice sur le dosage du sélénium dans les céréales par spectrométrie d'absorption atomique avec technique du four à tube de graphite*

Influence of Different Matrix Modifiers on the Determination of Selenium in Cereals by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

M. Erard et *B. Zimmerli*
Office fédéral de la santé publique, Contrôle des denrées alimentaires, Berne

Introduction

Depuis 1976, on sait que le sélénium est un élément indispensable à l'organisme humain (1, 2) et, dès lors, le sujet a fait l'objet de très nombreuses études analytiques et toxicologiques.

Si une carence en sélénium peut donc avoir de graves conséquences pour la santé, une dose unique de 10 à 20 mg provoque par contre déjà une intoxication aigue, alors que 200 mg constituent une dose létale (3). C'est pourquoi, dès 1980, une commission américaine («Commission on allowances») de la «National Academy of Sciences» préconisait un apport quotidien en sélénium situé entre 0,05 et 0,2 mg (4).

Pour avoir une idée précise de l'apport en sélénium provenant des denrées alimentaires et pour évaluer d'éventuelles répercussions de l'environnement sur ces denrées, il est nécessaire de connaître, en plus de la teneur des aliments en sélénium, la biodisponibilité de ce dernier dans les sols. Les particularités géologiques de la Suisse, où dominent largement les roches granitiques et basaltiques, laisse prévoir une pauvreté des sols en sélénium et, sans doute aussi, une mauvaise biodisponibilité de cet élément. Nous avons décidé d'étudier ces effets en prenant les céréales comme bioindicateurs.

Il y a eu plusieurs raisons à ce choix: les cultures céréalières occupent de vastes zones de notre territoire, les aires de cultures et les systèmes d'assolement sont connus, le recensement des centres de ramassage locaux et régionaux est précis et enfin la consommation des produits à base de céréales représente en Suisse environ 480 000 tonnes par an (5).

* Exposé tenu lors de la 100e Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie analytique et appliquée le 2 septembre 1988 à Neuchâtel.

Plusieurs méthodes de dosage étaient envisageables, mais ce qu'il nous fallait, c'était une méthode à la fois rapide, si possible hautement automatisée, et sensible; rapide, pour pouvoir doser un grand nombre d'échantillons dans un temps raisonnable, sensible, car nous devions nous attendre à de petites quantités de sélénium.

Tant la chromatographie en phase gazeuse (6–8) que la spectrométrie d'absorption atomique par la technique des hydrures (9–12) sont des méthodes très sensibles et très spécifiques. Les deux techniques nécessitent toutefois la réduction dans les solutions de l'échantillon d'éventuels sels de sélénium (VI) dans les solutions d'échantillons en sélénium (IV), car seul ce dernier peut être dosé sous forme de piazosélénole ou sous forme d'hydrures. En outre, jusqu'à ces derniers mois tout au moins, les deux techniques et plus particulièrement la technique des hydrures, ne se prêtaient pas ou que partiellement à une automatisation.

En raison de sa sensibilité, de son indifférence aux diverses valences du sélénium et de son haut degré d'automatisation, nous avons choisi la technique de dosage du sélénium par spectrométrie d'absorption atomique avec correcteur de fond Zeeman et four à tube de graphite, technique combinée en plus avec des modificateurs de matrice. Cette technique est de plus en plus utilisée pour le dosage du sélénium dans certains substrats, comme en témoignent de nombreuses publications (13–28). En raison des différences fondamentales qui apparaissent dans ces dernières, caractérisées par l'emploi des modificateurs de matrice les plus divers, et vu qu'aucune application de cette technique au dosage du sélénium dans les céréales n'a été décrite dans la littérature, nous avons jugé nécessaire d'effectuer des essais préliminaires avec un certain nombre de modificateurs de matrice en portant une importance toute particulière à l'uniformité du nuage d'atomisation.

Partie expérimentale

Réactifs

Acide nitrique distillé (subboiling point), 14 n.
Eau, NANOpure, Barnstead.
Sélénium (VI), Aldrich Chemie. A dissoudre dans de l'acide nitrique à 0,3%, pour une concentration finale de 0,1 mg/l.
Sélénium (IV) AAS, 1000 ppm, Alfa/Morton Thiokol Inc. Solution à diluer avec de l'acide nitrique à 0,3% pour une concentration finale de 0,1 mg/l.
Sélénium (-II), en tant que séléno-DL-méthionine, Sigma. A dissoudre dans de l'acide nitrique à 0,3% pour une concentration finale de 0,1 mg/l.
Modificateurs de matrice:
Nitrate de cuivre, Puratronic, Johnson Matthey GmbH/Alfa Produkte. A diluer avec de l'acide nitrique à 0,5% pour une concentration finale de 1,5 mg/ml.
Nitrate de nickel, Puratronic, Johnson Matthey GmbH/Alfa Produkte. A diluer avec de l'acide nitrique à 0,5% pour une concentration finale de 2,0 mg/ml.

Poudre de palladium, m4N8, Ventron/Alfa Produkte. A dissoudre après adjonction de quelques gouttes d'acide chlorhydrique dans de l'acide nitrique 14 n, puis diluer avec de l'eau pour une concentration finale de 1,5 mg/ml.
Nitrate de magnésium, Puratronic, Johnson Matthey GmbH/Alfa Produkte. A dissoudre dans de l'acide nitrique à 0,5%, pour une concentration finale de 1,0 mg/ml.
Acide ascorbique, p. a. Merck. A dissoudre avec de l'eau pour une concentration finale de 1%. Volume d'injection 10 μl.
Glycérol (87%), p. a. Merck. Volume d'injection 10 μl.

Equipement

Spectromètre d'absorption atomique Perkin-Elmer 5000 avec correcteur de fond Zeeman, programmeur HGA-500 et tube de graphite avec plateau de L'vov, munis d'un recouvrement pyrolytique et distributeur automatique d'échantillons AS-40. Système d'interprétation des données, data station 3060 et imprimante PR-100 de Perkin-Elmer.
Bombes Parr pour minéralisation avec récipients en Téflon.

Minéralisation de l'échantillon

Introduire dans un récipient en Téflon d'une bombe Parr, 250 mg d'échantillon et 1,5 ml d'acide nitrique 14 n, laisser reposer pendant au moins 6 heures et après adjonction de 1,5 ml de Perhydrol minéraliser sous pression tout d'abord pendant 1 heure à 120 °C, puis pendant 4 heures à 180 °C. Diluer la solution de l'échantillon à 3 ml avec de l'eau. Programmer le distributeur d'échantillon à 20 μl pour la solution d'échantillon et à 10 μl pour la solution du modificateur de matrice.

Programme de températures (programmeur HGA-500)

Les paramètres du prétraitement thermique et d'atomisation des solutions étalons de sélénium et de la solution de l'échantillon sont décrits dans le tableau 1.

Tableau 1. Programme de températures

Step	1	2	3	4	5	6	7
Temp (C°)	80	120	440	1100 (800–1400)	2300	2650	20
Ramp (s)	10	40	5	10	0	1	1
Hold (s)	40	10	15	20	4	2	10
Read					0		
Rec.					–3		
Baseline					0		
Int. Flow ml/min					0		

Résultats et discussion

Influence des modificateurs de matrice ou «modifiers» et du prétraitement thermique sur le dosage du sélénium

En nous fondant sur certains travaux (13–28), nous avons étudié le comportement des différentes valences du sélénium dans des solutions étalons et dans la solution de l'échantillon de référence NBS 1567, fleur de farine de blé. En même temps, nous avons étudié l'influence du modificateur de matrice ou «modifier» sur le dosage du sélénium, «modifier» qui permet, d'une part, une forte élévation de la température dans le prétraitement thermique et qui assure, d'autre part, l'uniformisation des conditions d'atomisation du sélénium; en plus, nous avons examiné l'influence du prétraitement thermique sur la formation des pics d'atomisation des différentes valences du sélénium dans des solutions étalons et la solution de l'échantillon.

La méthode a été mise au point avec une solution étalon de sélénium (-II), sous forme de sélénométhionine, forme de sélénium que l'on trouve plus particulièrement dans les céréales et de solutions étalons de sélénium (IV) et (VI); ces solutions étalons correspondent à 2 ng en quantité absolue de sélénium à doser. Parallèlement, nous avons dosé le sélénium dans une solution de l'échantillon, d'une concentration d'environ 1 ng de sélénium en quantité absolue. Dans les conditions de minéralisation que nous avons établies, l'échantillon n'est pas minéralisé complètement. De ce fait, nous avons porté une attention toute particulière au prétraitement thermique, en prévision du manque d'uniformité du nuage d'atomisation du sélénium.

Dosage du sélénium sans modificateur de matrice (18, 21)

Le sélénium ne peut pratiquement pas être dosé sans perte par la technique du tube de graphite, comme le démontre la figure 1a. Si, dans cette étude, le dosage du sélénium paraît déjà aléatoire pour les solutions étalons de sélénium (-II), sous forme de sélénométhionine, de sélénium (IV) et (VI) vu les doubles pics dus à un manque d'uniformité du nuage d'atomisation, une élévation de température de 200 °C dans le prétraitement thermique provoque en outre pour les standards de sélénium (IV) et (VI) des pertes de l'ordre de 60% (fig. 1a), le dosage devient absolument impossible dans la solution de l'échantillon, où aucune différence n'est décelable entre l'absorption non spécifique et l'absorption spécifique correspondant au signal corrigé du sélénium (fig. 1b).

Influence du modificateur de matrice, nickel (16–18, 22, 23, 26, 27)

On constate dans la figure 2a qu'avec l'utilisation du nickel comme modificateur de matrice, la valence du sélénium dans les solutions étalons et la température-

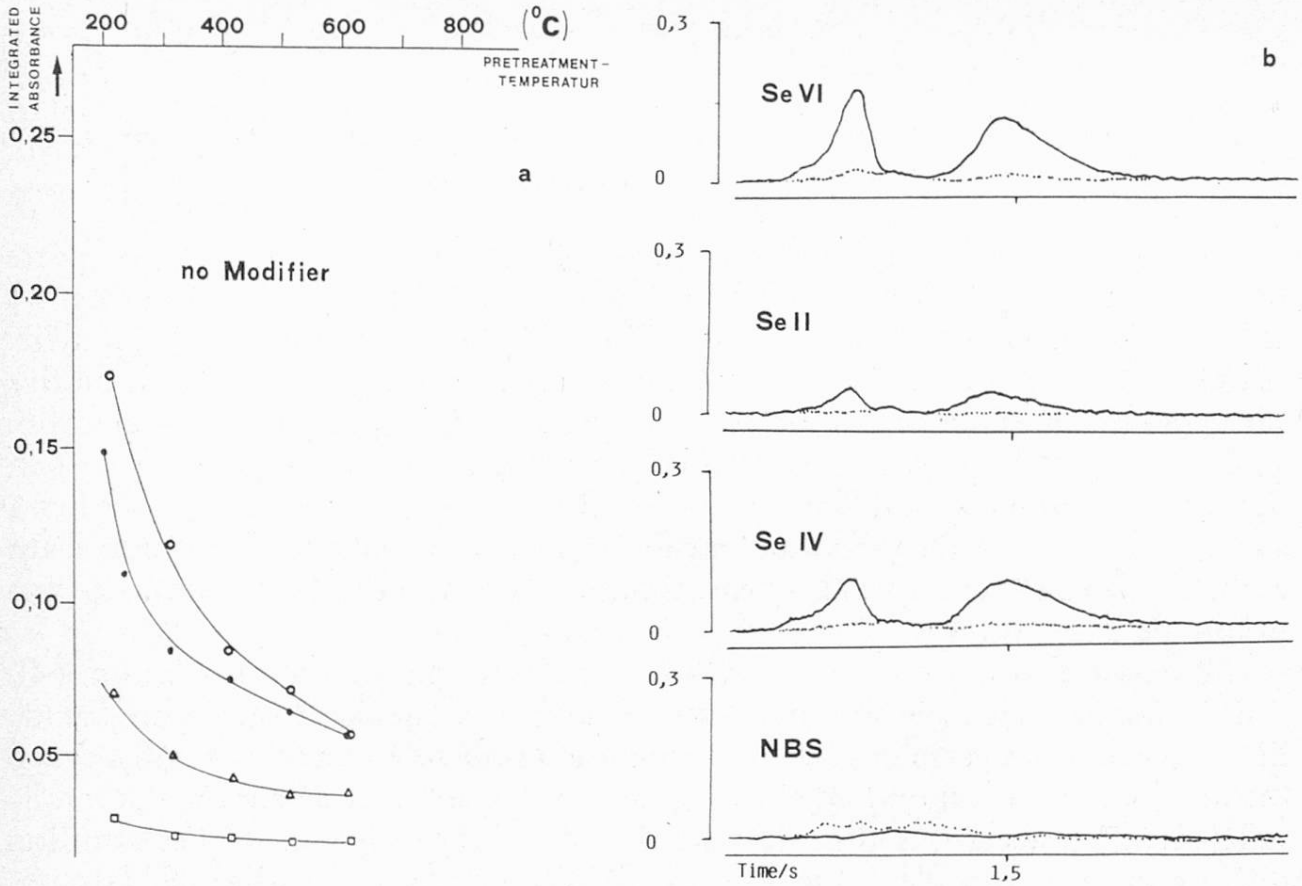

Fig. 1. Prétraitement thermique et pics d'atomisation
a Influence du prétraitement thermique du programme de température de l'HGA-500: le dosage a été effectué sans «modifier». Solutions étalons de ● Se (IV), ○ Se (VI) et de △ Se (-II) sous forme de sélénométhionine à 2 ng en quantité absolue et □ solution de l'échantillon de référence NBS 1567 à environ 1 ng de sélénium en quantité absolue.
b Pics d'atomisation à 2300 °C pour un palier de dégradation de 200 °C sans modificateur de matrice ou «modifier», pour 2 ng en quantité absolue de Se (-II), sous forme de sélénométhionine, de Se (IV) et de Se (VI) dans les solutions étalons et environ 1 ng de sélénium en quantité absolue dans la solution de l'échantillon NBS 1567.

re du palier de dégradation ont une très grande influence sur le dosage. Le sélénium (IV) présente la plus grande sensibilité avec des absorptions de 0,31 pour un prétraitement thermique à 1000 °C, sensibilité qui diminue d'environ 12% à 1300 °C. La courbe des pics d'atomisation du sélénium (VI) démontre une très forte thermo-dépendance dans le prétraitement et sa forme très particulière ne permet pas une interprétation valable. A part une faible sensibilité quant à l'absorption (valeur des pics d'atomisation) et une insensibilité aux températures du palier de dégradation, la solution de l'échantillon ne présente aucun des effets remarqués pour les standards de sélénium, si ce n'est un manque d'uniformisation: doubles pics d'atomisation (fig. 2b).

En conclusion, vu que la thermostabilité des différentes valences du sélénium est tellement dépendante du prétraitement thermique, le nickel ne devrait pas

être utilisé en tant que modificateur de matrice sous les conditions de travail qui sont les nôtres. De plus, sous ces conditions, une courbe étalon établie au moyen de solutions de l'échantillon avec ajouts ne peut conduire à une interprétation valable des pics d'atomisation.

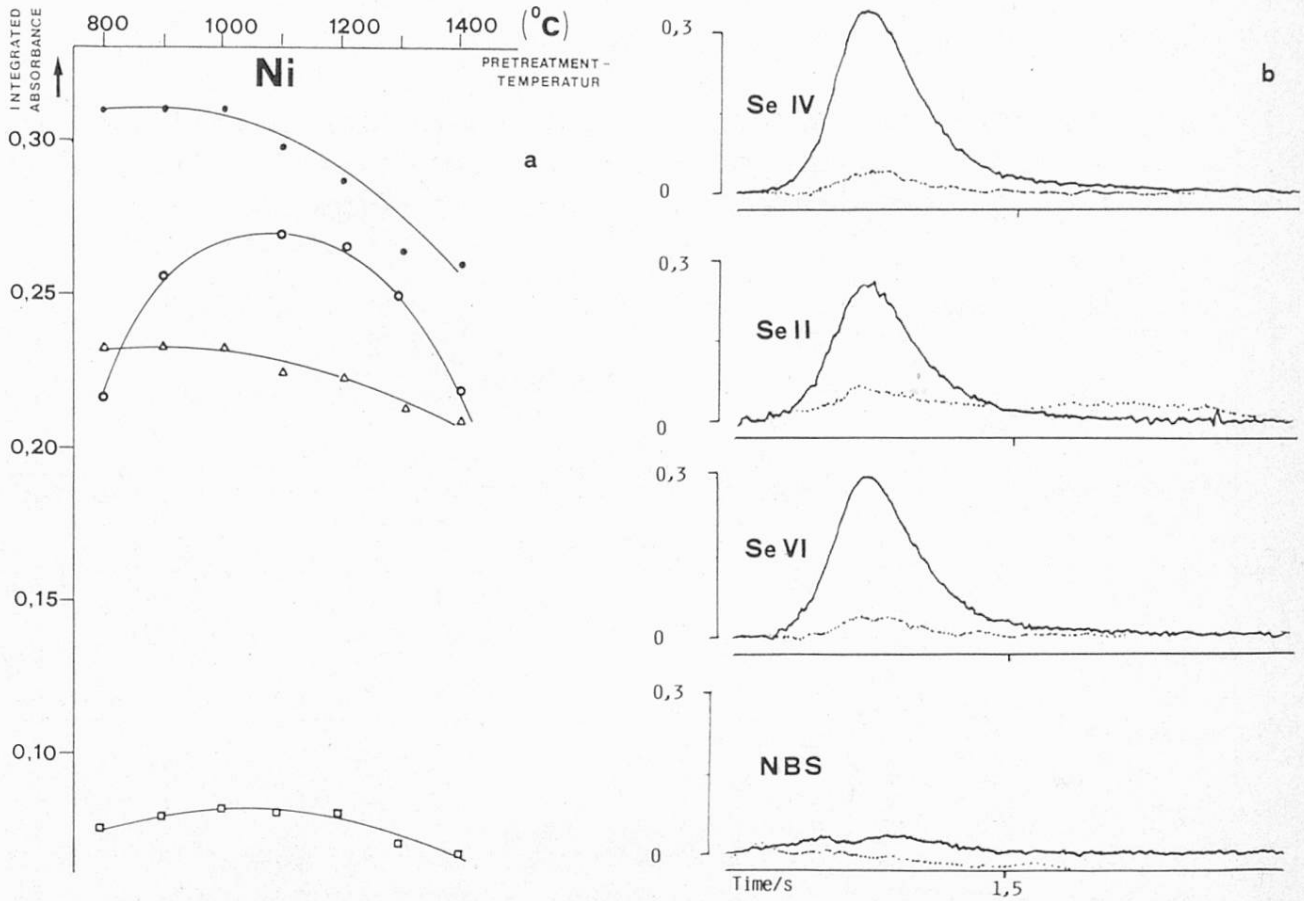

Fig. 2. Prétraitement thermique et pics d'atomisation
a Influence du prétraitement thermique: dosage effectué avec 20 μg de nickel (calculés en tant que nitrate de nickel) en quantité absolue comme «modifier». Solutions étalons de ● Se (IV), ○ Se (VI) et de △ Se (-II) sous forme de sélénométhionine à 2 ng en quantité absolue et □ solution de l'échantillon de référence NBS 1567 à environ 1 ng de sélénium en quantité absolue.
b Pics d'atomisation à 2300 °C pour un palier de dégradation de 1100 °C, pour 2 ng en quantité absolue de Se (-II), de Se (IV) et de Se (VI) dans les solutions étalons et environ 1 ng de sélénium en quantité absolue dans la solution de l'échantillon NBS 1567.

Influence du modificateur combiné cuivre/magnésium (17, 23, 24)

Si les solutions étalons restent stables jusqu'à une température de 1100 °C environ dans le prétraitement, il n'en est pas de même pour la solution de l'échantillon dans laquelle les pertes en sélénium commencent déjà lors d'un prétraitement à 950 °C, pour atteindre l'ordre de 27% à 1100 °C (fig. 3a). Pour les trois valences du sélénium, les pics des solutions étalons ont sensiblement la même va-

leur et la même hauteur pour un signal optimal d'atomisation (fig. 3b). La forme des pics laisse en outre supposer une formation extrêmement rapide du nuage atomique de sélénium, soit une excellente uniformité dans l'atomisation du sélénium: de prime abord, ce modificateur de matrice devrait permettre des dosages d'une grande sensibilité et reproductibilité. Malheureusement, on doit constater pour la solution de l'échantillon la formation d'un double pic d'atomisation très prononcé qui laisse supposer une mauvaise uniformité dans l'atomisation du sélénium.

Le modificateur de matrice combiné, cuivre/magnésium, ne produit pas les effets escomptés, tout au moins pour les échantillons de céréales minéralisés et dosés sous les conditions de travail qui ont été les nôtres.

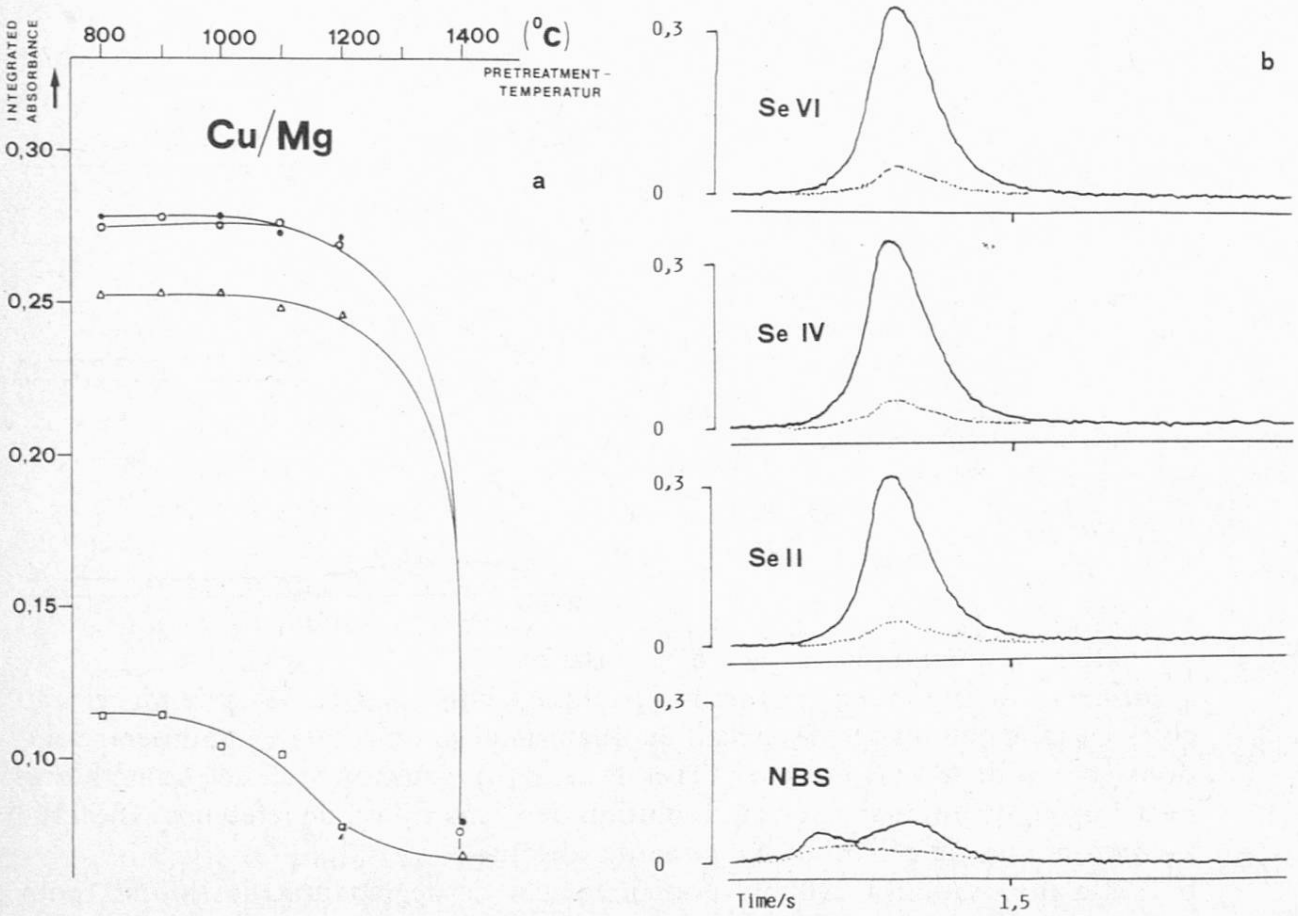

Fig. 3. Prétraitement thermique et pics d'atomisation

a Influence du prétraitement thermique: dosage effectué avec 15 μg de cuivre (en tant que cuivre métallique) et 10 μg de nitrate de magnésium en quantité absolue, comme «modifier» combiné. Solutions étalons ● de Se (IV), ○ Se (VI) et de △ Se (-II) sous forme de sélénométhionine à 2 ng en quantité absolue et □ solution de l'échantillon de référence NBS 1567 à environ 1 ng de sélénium en quantité absolue.

b Pics d'atomisation à 2300 °C pour un palier de dégradation de 1100 °C pour 2 ng en quantité absolue de Se (-II), de Se (IV) et de Se (VI) dans les solutions étalons et environ 1 ng de sélénium en quantité absolue dans la solution de l'échantillon NBS 1567.

Influence du modificateur combiné palladium/magnésium/acide ascorbique (20, 26–28)

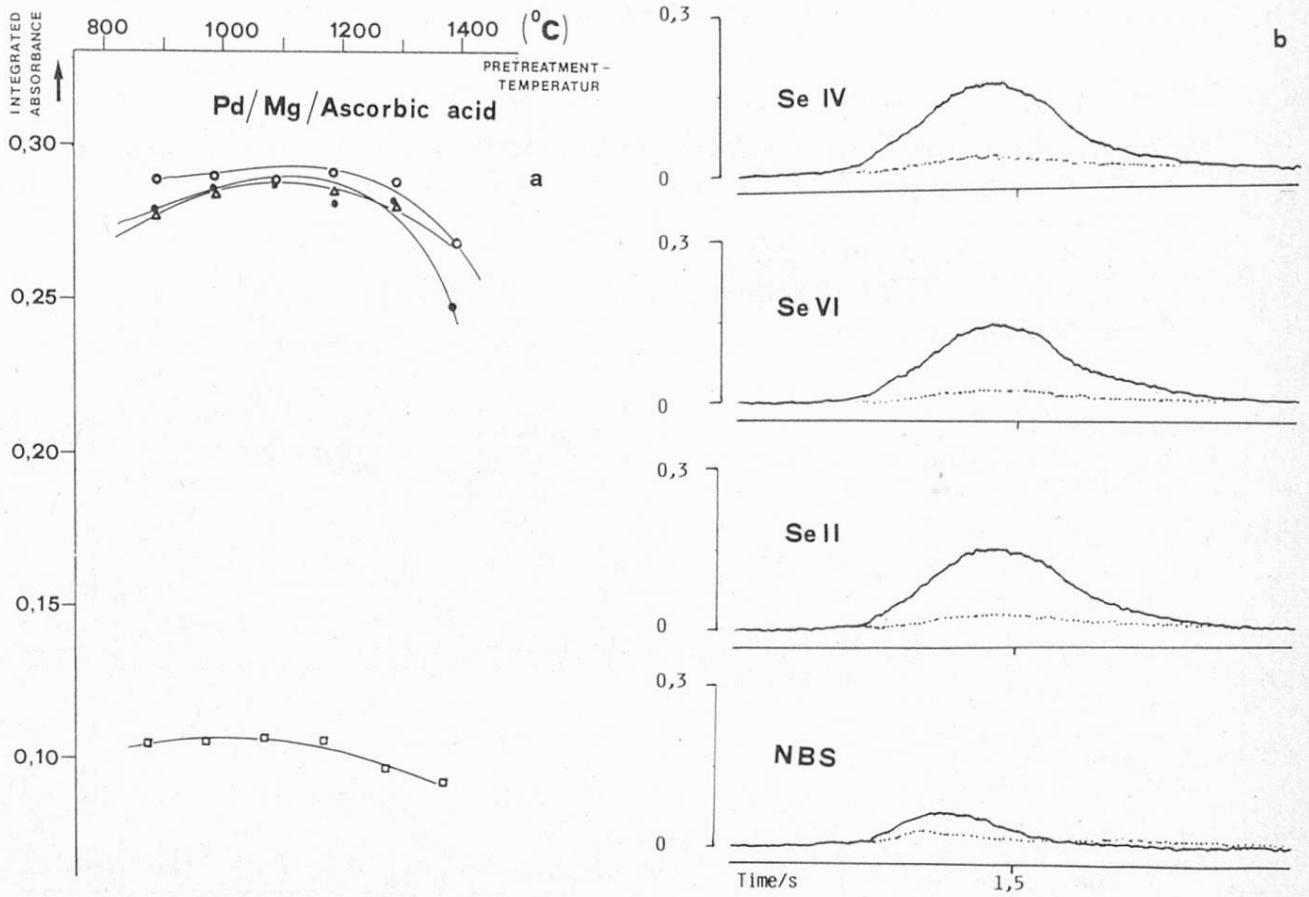

Fig. 4. Prétraitement thermique et pics d'atomisation
a Influence du prétraitement thermique: dosage effectué avec 15 μg de palladium (en tant que palladium métallique) et 10 μg de nitrate de magnésium en quantité absolue et 1% d'acide ascorbique, comme «modifier» combiné. Solutions étalons ● de Se (IV), ○ Se (VI) et de △ Se (-II) sous forme de sélénométhionine à 2 ng en quantité absolue et □ solution de l'échantillon de référence NBS 1567 à environ 1 ng de sélénium en quantité absolue.
b Pics d'atomisation à 2300 °C pour un palier de dégradation de 1100 °C, pour 2 ng en quantité absolue de Se (-II), de Se (IV) et de Se (VI) dans les solutions étalons et environ 1 ng de sélénium en quantité absolue dans la solution de l'échantillon NBS 1567.

L'acide ascorbique est employé comme agent réducteur du palladium, afin d'obtenir une répartition plus fine et homogène du palladium qui devrait permettre un contact plus étroit avec le sélénium et faciliter ainsi la formation du séléniде de palladium; l'obtention d'une excellente uniformisation des conditions d'atomisation du sélénium devrait ainsi être garantie. Vu l'effet réducteur de l'acide ascorbique, il doit être introduit séparément dans la solution du mélange échantillon-«modifier», ce qui complique le dosage. Avec ce modificateur de matrice combiné, les valences du sélénium n'ont aucune influence sur le dosage et

en plus, le prétraitement thermique peut atteindre 1200 °C sans pertes significatives de sélénium pour les solutions étalons et 1100 °C pour la solution de l'échantillon (fig. 4a). Tant pour les solutions étalons que pour la solution de l'échantillon, l'uniformité du pic d'atomisation escomptée est garantie (fig. 4b).

Influence du modificateur combiné palladium/magnésium/glycérol (20)

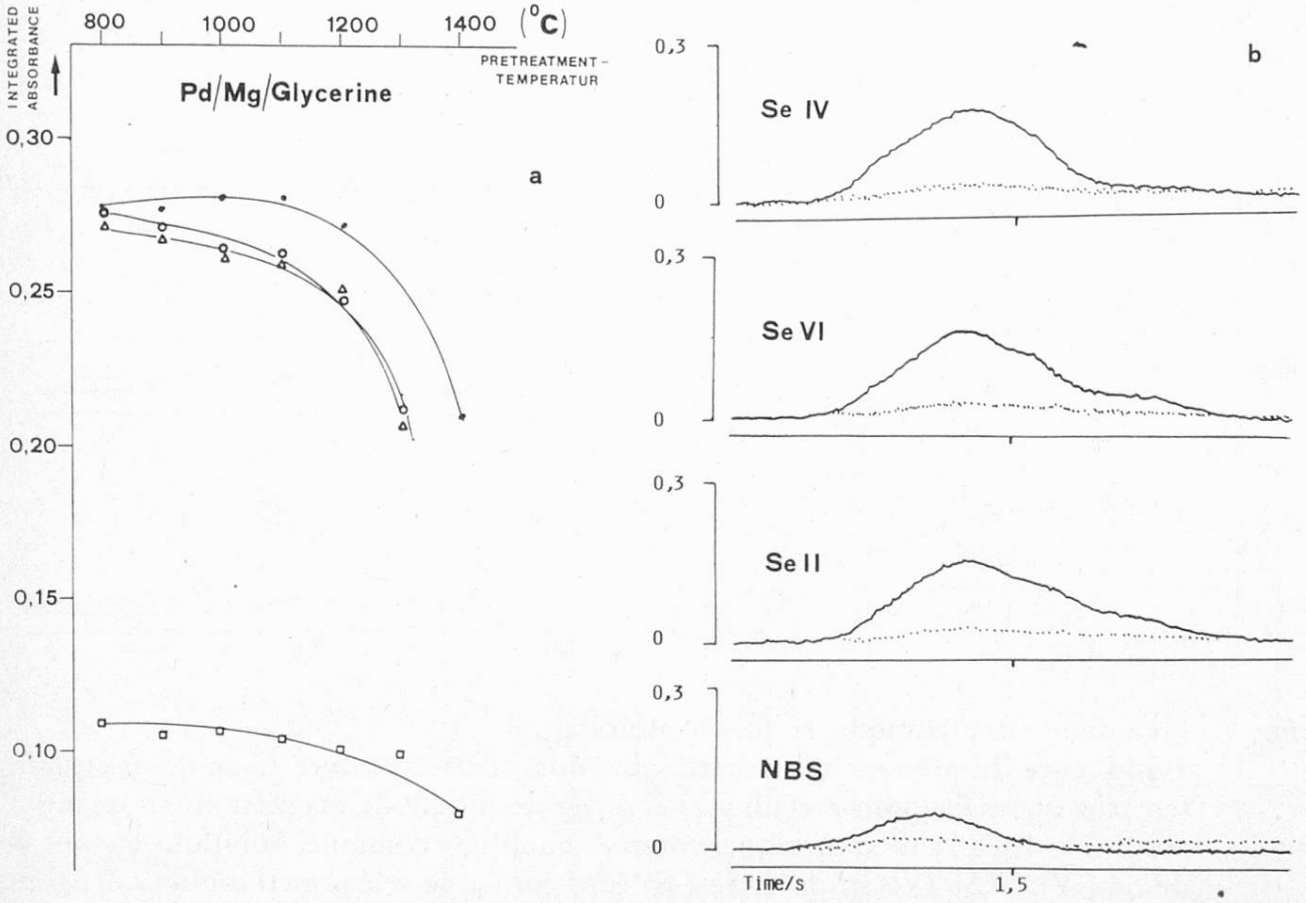

Fig. 5. Prétraitement thermique et pics d'atomisation
a Influence du prétraitement thermique: dosage effectué avec 15 μg de palladium (en tant que palladium métallique) et 10 μg de nitrate de magnésium en quantité absolue, avec 1% de glycérol, comme «modifier» combiné. Solutions étalons de ● Se (IV), ○ Se (VI) et de △ Se (-II) sous forme de sélénométhionine à 2 ng en quantité absolue et □ solution de l'échantillon de référence NBS 1567 à environ 1 ng de sélénium en quantité absolue.
b Pics d'atomisation à 2300 °C pour un palier de dégradation de 1100 °C, pour 2 ng en quantité absolue de Se (-II), de Se (IV) et de Se (VI) dans les solutions étalons et environ 1 ng de sélénium en quantité absolue dans la solution de l'échantillon NBS 1567.

De même que l'acide ascorbique, le glycérol sert de réducteur du palladium et de ce fait, il doit être de même introduit séparément dans la solution du mélange échantillon-«modifier» lors du dosage.

Le comportement des solutions étalons de sélénium (-II) et (VI) est pratiquement identique; le sélénium (IV) de la solution étalon présente une meilleure sensibilité, ainsi qu'une plus longue stabilité thermique de 800 °C à 1200 °C, alors que les pertes en sélénium pour les valences (-II) et (VI) atteignent environ 10% à 1200 °C (fig. 5a). La solution de l'échantillon reste stable jusqu'à 1100 °C, ce qui est donc comparable à l'application du «modifier» contenant de l'acide ascorbique. On constate de même avec ce modificateur combiné une excellente uniformité des pics d'atomisation tant des solutions étalons que de la solution

Palladium/magnésium (19, 23–28)

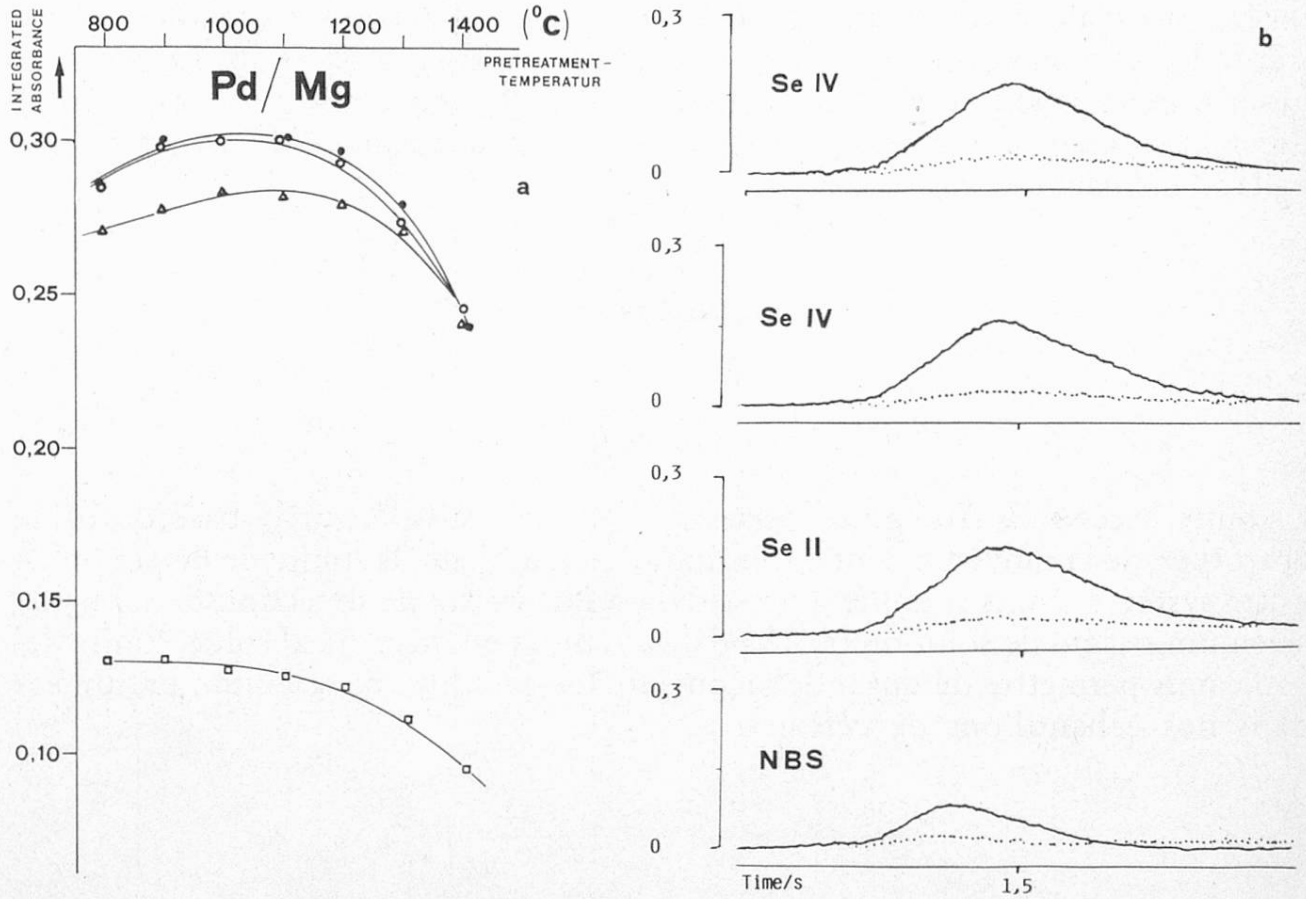

Fig. 6. Prétraitement thermique et pics d'atomisation

a Influence du prétaitement thermique: dosage effectué avec 15 μg de palladium (en tant que palladium métallique) et 10 μg de nitrate de magnésium en quantité absolue comme «modifier» combiné. Solutions étalons de ● Se (IV), ○ Se (VI) et de △ Se (-II) sous forme de sélénométhionine à 2 ng en quantité absolue et □ solution de l'échantillon de référence NBS 1567 à environ 1 ng de sélénium en quantité absolue.

b Pics d'atomisation à 2300 °C pour un palier de dégradation de 1100 °C, pour 2 ng en quantité absolue de Se (-II), de Se (IV) et de Se (VI) dans les solutions étalons et environ 1 ng de sélénium en quantité absolue dans la solution de l'échantillon NBS 1567.

de l'échantillon (fig. 5b) et leurs courbes d'atomisation présentent la même forme de pics que celle des pics obtenus avec le modificateur de matrice combiné palladium/magnésium/acide ascorbique.

Comme le démontre la figure 6a, il est possible d'appliquer un prétraitement thermique de 1100 °C à 1200 °C pour toutes les solutions étalons, sans pertes significatives en sélénium dans cette phase. En ce qui concerne la solution de l'échantillon, la sensibilité (valeur des pics d'atomisation) obtenue correspondant à environ la moitié de celle des solutions étalons, est excellente (fig. 6b). Les valences du sélénium dans les solutions étalons présentent le même type de courbe et leur influence est des plus minimes. Le modificateur combiné palladium/magnésium sans réducteur donne une nette amélioration du signal d'intensité pour la solution de l'échantillon par rapport aux modificateurs de matrice précédents.

Les pics d'atomisation tant des solutions étalons que de la solution de l'échantillon de la figure 6b sont superposables à ceux des figures 5b et 4b; les effets du modificateur palladium/magnésium («modifier» d'application plus simple) sont donc identiques aux modificateurs palladium/magnésium/acide ascorbique et palladium/magnésium/glycérol.

Conclusion

Limite de détection et limite de mesure

Suite à ces résultats, nous avons tout d'abord calculé, sur la base du triple écart type de la moyenne d'une solution d'essai à blanc, la limite de détection de notre système. Nous sommes ainsi arrivés à une limite de détection de 1,2 ng de sélénium par ml de solution ou 25 pg de sélénium en quantité absolue, limite devant nous permettre de doser de façon sûre les quantités de sélénium présumées dans nos échantillons de céréales.

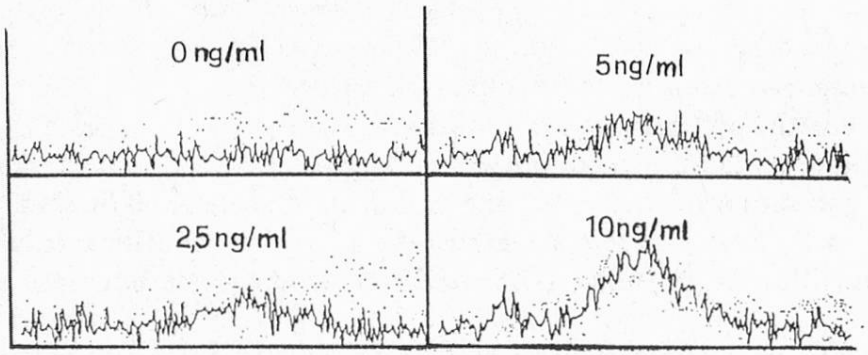

Fig. 7. Limite de mesure
Recherche de la limite de mesure: signaux d'atomisation spécifiques (traits pleins) et non spécifiques (en pointillés) de solutions étalons de sélénium (IV)

Puis, sur la base de solutions étalons de sélénium (IV), nous avons établi une limite de mesure, grâce à laquelle nous avons pu déterminer quantitativement des teneurs en sélénium comprises entre 2,5 et 5 ng/ml, soit, d'après nos pesées, des quantités comprises entre 10 et 20 ng/g d'échantillon. Le modificateur de matrice ou «modifier» utilisé pour ces dosages était composé de 15 μg de palladium et 10 μg de nitrate de magnésium par volume d'injection (fig. 7).

Les premiers dosages effectués sur des échantillons minéralisés de blés durs à haute teneur en sélénium (> à 1,5 μg/g) en provenance du Canada et des USA ont donné des résultats satisfaisants (fig. 8a), par contre les dosages sur des blés indigènes à faible teneur en sélénium (environ 150 ng/g), effectués sous les mêmes conditions, ont donné des résultats décevants: il a été impossible de doser des teneurs en sélénium inférieures à 50 ng/g (fig. 8b), quant aux teneurs d'environ 150 ng/g, elles ne peuvent être établies, vu la formation de doubles pics d'atomisation (fig. 8c). Les essais de mise au point seront donc poursuivis en portant une attention toute particulière à la minéralisation des échantillons ainsi qu'aux quantités de palladium et de nitrate de magnésium prévues pour le dosage.

Application

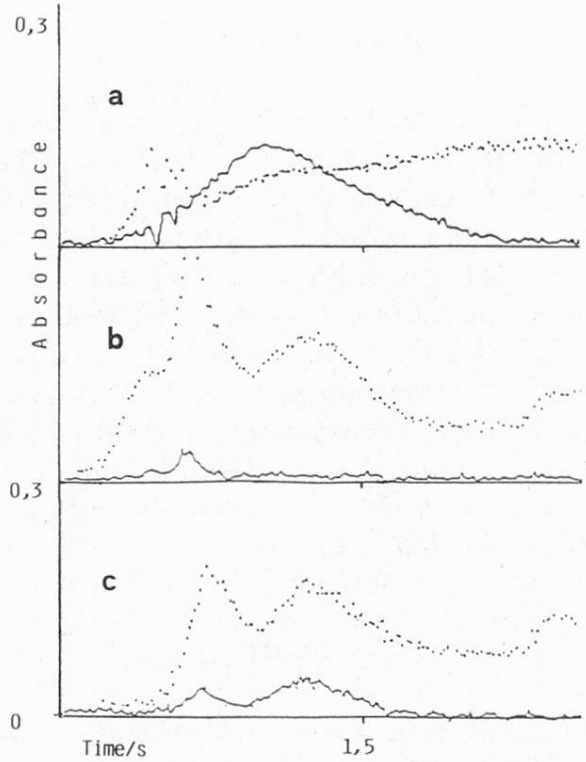

Fig. 8. Pics d'atomisation de différentes solutions d'échantillons de céréales
Pics d'atomisation à 2300 °C pour un prétraitement thermique à 1100 °C
a blé dur du Canada (2 μg/g)
b blé tendre indigène (< 50 ng/g)
c blé tendre indigène (env. 150 ng/g): signaux d'atomisation spécifiques du sélénium (traits pleins) et non spécifiques (en pointillés)

Remerciements

Je tiens à remercier vivement Mme *N. Jakimow-Barras,* Dr sc. nat., pour sa lecture critique du manuscrit et les corrections qu'elle y a apportées.

Résumé

L'influence des différents modificateurs de matrice étudiés (nickel, cuivre/nitrate de magnésium, palladium/nitrate de magnésium/acide ascorbique, palladium/nitrate de magnésium/glycérol et palladium/nitrate de magnésium), du prétraitement thermique et des valences du sélénium sur le dosage de ce dernier par spectrométrie d'absorption atomique avec correcteur de fond Zeeman et technique du four à tube de graphite a été étudiée sur des solutions étalons de sélénium (IV), (VI) et (-II) sous forme de sélénométhionine et sur la solution de l'échantillon de référence NBS 1567. Le modificateur de matrice combiné ou «modifier» retenu pour les dosages (palladium/nitrate de magnésium) donne des résultats satisfaisants pour des échantillons de blé à teneurs élevées en sélénium (supérieures à 1,0 μg/g). Pour les échantillons de blé à faibles teneurs en sélénium (inférieures à environ 0,1 μg/g), les valeurs ne sont pas interprétables, vu le manque d'uniformité du nuage d'atomisation, caractérisé par la formation de doubles pics d'atomisation. Les essais seront poursuivis en vue de l'obtention d'une limite de mesure nettement plus sensible.

Zusammenfassung

Es wurden die Einflüsse der verschiedenen «Modifiers» (Nickel, Kupfer/Magnesiumnitrat, Palladium/Magnesiumnitrat/Ascorbinsäure, Palladium/Magnesiumnitrat/Glycerin und Palladium/Magnesiumnitrat), der thermischen Vorbehandlung und der Oxidationsstufen des Selens auf seine Bestimmung mittels Atomabsorptionsspektrometrie mit Zeeman-Untergrund-Korrektur und Graphitrohrofentechnik auf die Bezugslösungen von Selen (IV), (VI) und (-II) als Selenmethionin sowie die Probelösung der Referenzprobe NBS 1567 (Weizenmehl) studiert. Der kombinierte «Modifier» (Palladium/Magnesiumnitrat) ergibt befriedigende Resultate für Weizenproben mit hohem Selengehalt (um 1,0 μg/g). Für Weizenproben mit niedrigen Selengehalten (um 0,1 μg/g) sind die Resultate durch ungenügende Selen-Isoformierung in der Atomisierung, durch Bildung von Doppelatomisierungspeaks charakterisiert, nicht auswertbar. Um eine empfindlichere Bestimmungsgrenze erhalten zu können, werden die Versuche fortgesetzt.

Summary

The influence of different matrix modifiers (nickel, copper/magnesium nitrate, palladium/magnesium nitrate/ascorbic acid, palladium/magnesium nitrate/glycerol and palladium/magnesium nitrate), of the thermal pretreatment and of the oxidation state of selenium on its determination with atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction and the graphite furnace technique on the reference solutions of selenium (IV), (VI) and (-II) as selenomethionine as well as the sample solution of the reference material NBS 1567 (wheat flour) has been studied. The combined matrix modifier (palladium/magnesium nitrate) provides satisfying results for wheat samples with a high sele-

nium contents (range of 1.0 μg/g); for wheat samples with low selenium contents (range of 0.1 μg/g), the results cannot be evaluated because of the shortage of uniformity of the atomisation's cloud characterized by the formation of double atomisation's peaks. In view to achieve a lower detection limit, work will be continued.

Bibliographie

1. *McKeehan, W. L., Ham, R. G.* and *Hamilton, W. G.:* Selenium is an essential trace nutrient for growth of WI-38 diploid human fibroblast. Proc. Nat. Acad. Sci. USA **73**, 2023–2027 (1976).
2. *World Health Organization:* Selenium. Environmental Health Criteria **No. 58.** World Health Organization, Geneva 1987.
3. *Kieffer, F.:* Selen, ein medizinisch bedeutungsvolles Spurenelement. Ars Medici **2/87**, 60–74 (1987).
4. *Committee on Dietary Allowances, Food and Nutrition Board:* Recommended dietary allowances. 9th revised edition. National Academy of Sciences Washington DC 1980.
5. *Erard, M., Dick, R.* und *Zimmerli, B.:* Studie zum Lebensmittel-Pro-Kopf-Verzehr der Schweizer Bevölkerung. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. **77**, 88–130 (1986).
6. *Stijve, T.* and *Cardinale, E.:* Rapid determination of selenium in various substrates by electron capture gas-liquid chromatography. J. Chromatogr. **109**, 239–245 (1975).
7. *Shimoishi, Y.:* Some 1,2-diaminobenzene derivatives as reagents for gas chromatographic determination of selenium with electron-capture detector. J. Chromatogr. **136**, 85–93 (1977).
8. *Dilli, S.* and *Sutikno, I.:* Analysis of selenium at the ultra-trace level by gas chromatography. J. Chromatogr. **300**, 265–301 (1984).
9. *Sinemus, H. W., Melcher, M.* and *Welz, B.:* Influence of valence state on the determination of antimony, arsenic, bismuth, selenium and tellurium in lake water using the hydrid technique. At. Spectrosc. **2** (3), 81–86 (1981).
10. *Brooks, R. R., Willis, J. A.* and *Liddle, J. R.:* Optimum conditions for hydride generation of selenium and its determination by atomic absorption spectrometry. J. Assoc. Offic. Anal. Chem. **66**, 130–134 (1983).
11. *Krivan, V., Petrick, K., Welz, B.* and *Melcher, M.:* Radiotracer errordiagnostic investigation of selenium determination by hydride-generation atomic absorption spectrometry involving treatment with hydrogen peroxide and hydrochloric acid. Anal. Chem. **57**, 1703–1706 (1985).
12. *Bye, R.* and *Lund, W.:* Optimal conditions for the reduction of selenate to selenite by hydrochloric acid. Fresenius Z. Anal. Chem. **332**, 242–244 (1988).
13. *Kirkbright, G. F., Hsiao-Chuan, S.* and *Snook, R. D.:* An evaluation of some matrix modification procedures for use in the determination of mercury and selenium by atomic absorption spectroscopy with a graphite tube electrothermal atomizer. At. Spectrosc. **1** (4), 85–89 (1980).
14. *Saeed, K.* and *Thomassen, Y.:* Spectral interferences from phosphate matrices in the determination of arsenic, antimony, selenium and tellurium by electrothermal atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta **130**, 281–287 (1981).
15. *Fernandez, F. J.* and *Giddings, R.:* Elimination of spectral interferences using Zeeman effect background correction. At. Spectrosc. **3** (3), 61–65 (1982).
16. *Bauslaugh, J., Radziuk, B., Saeed, K.* and *Thomassen, Y.:* Reduction of effects of structured non-specific absorption in the determination of arsenic and selenium by electrothermal atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta **165**, 149–157 (1984).

17. *Welz, B., Schlemmer, G.* and *and Voellkopf, U.:* Influence of the valency state on the determination of selenium in graphite furnace atomic absorption spectrometry. Spectrochim. Acta **39 B**, 501–510 (1984).
18. *Welz, B.:* Abuse of the analyte addition technique in atomic absorption spectrometry. Fresenius Z. Anal. Chem. **325**, 95–101 (1986).
19. *Welz, B.* and *Schlemmer, G.:* Determination of arsenic, selenium and cadmium in marine biological tissue samples using a stabilised temperature platform furnace and comparing deuterium arc with Zeeman-effect background correction atomic absorption spectrometry. J. Anal. At. Spectrom. **1**, 119–124 (1986).
20. *Voth-Beach, L. M.* and *Shrader, D. E.:* Investigations of a reduced palladium chemical modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. J. Anal. At. Spectrom. **2**, 45–50 (1987).
21. *Dedina, J., Frech, W., Lindberg, I., Lundberg, E.* and *Cedergren, A.:* Determination of selenium by graphite furnace atomic absorption spectrometry: Part. 1. Interaction between selenium and carbon. J. Anal. At. Spectrom. **2**, 187–291 (1987).
22. *Dedina, J., Frech, W., Cedergren, A., Lindberg, I.* and *Lundberg, E.:* Determination of selenium by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Part. 2. Role of nickel for analyte stability. J. Anal. At. Spectrom. **2**, 435–439 (1987).
23. *Teague-Nishimura, J. E., Tominaga, T., Katsura, T.* and *Matsumoto, K.:* Direct experimental evidence for in situ graphite and palladium selenide formations with improvement of sensivity of selenium in graphite furnace atomic absorption spectrometry. Anal. Chem. **59**, 1647–1651 (1987).
24. *Shand, Ch. A.* and *Ure, A. M.:* Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of selenium in plant material following combustion in a stream of oxygen. J. Anal. At. Spectrom. **2**, 143–149 (1987).
25. *Welz, B., Schlemmer, G.* and *Mudakavi, J. R.:* Palladium nitrate – magnesium nitrate modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. Part. 1. Determination of arsenic, antimony, selenium and thallium in airborne particulate matter. J. Anal. At. Spectrom. **3**, 93–97 (1988).
26. *Lindberg, I., Lundberg, E., Arkhammar, P.* and *Berggren, P. O.:* Direct determination of selenium in solid biological materials by graphite furnace atomic absorption spectrometry. J. Anal. At. Spectrom. **3**, 497–509 (1988).
27. *Knowles, M. B.* and *Brodie, K. G.:* Determination of selenium in blood by Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry using a palladium-ascorbic acid modifier. J. Anal. At. Spectrom. **3**, 511–516 (1988).
28. *Jacobson, B. E.* and *Lockitch G.:* Direct determination of selenium in serum by graphite-furnace atomic absorption spectrometry with deuterium background correction and a reduced palladium modifier: age-specific reference ranges. Clin. Chem. **34/4**, 709–714 (1988).

Dr M. Erard
Dr B. Zimmerli
Office fédéral de la santé publique
Division du contrôle des denrées alimentaires
Section chimie alimentaire et radiochimie
Case postale
CH-3000 Berne 14