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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 69 (1978)

Heft: 1

Artikel: Dosage de faibles concentrations de sélénium dans différents substrats par chromatographie en phase gazeuse

Autor: Stijve, T. / Philippossian, G. / Diserens, J.M.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983317

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: 03.07.2025

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

Trav. chim. aliment. hyg. **69**, 74—84 (1978)

T. Stijve et *G. Philippossian*, Société d'assistance technique pour produits Nestlé S. A., Laboratoires de contrôle et de recherche, La Tour-de-Peilz
Assistance technique: J. M. Diserens

Dosage de faibles concentrations de sélénium dans différents substrats par chromatographie en phase gazeuse

Introduction

Malgré sa toxicité bien connue (1), le sélénium est considéré comme un élément essentiel pour plusieurs espèces d'animaux (2). Le rôle du sélénium dans l'organisme de certains mammifères est étroitement lié à celui de la vitamine E (3).

En outre, l'élément semble avoir une action protectrice considérable contre la toxicité de certains métaux lourds, comme le mercure et le cadmium (4). Il y a donc un intérêt évident à disposer de méthodes analytiques aptes à doser rapidement de faibles concentrations de sélénium.

La méthode de dosage la plus souvent appliquée a recours à la fluorimétrie du complexe formé avec le 2,3-diaminonaphtalène (5). Pour certains substrats, cette technique est perturbée par des interférences et la précision, obtenue pour des teneurs en-dessous de 0,2 mg/kg, laisse parfois à désirer.

Le sélénium est difficilement dosable par spectrophotométrie d'absorption atomique. La technique qui consiste à la réduction du sélénium en hydrure et à l'aspiration de ce composé volatile dans la flamme, ne donne pas encore entièrement satisfaction à cause des interférences de certains cations (6).

Au cours de ces dernières années, plusieurs méthodes ont été publiées qui employent la chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec détecteur à capture d'électrons pour mesurer le complexe du type piazsélénole, obtenu par la réaction du sélénium (IV) avec les dérivés chlorées ou nitrés du 1,2-diaminobenzène. *Shimoishi* a utilisé le 1,2-diamino-4-nitrobenzène pour le dosage du sélénium dans l'eau de mer (7), le lait, les produits laitiers et l'albumine (8). Le même réactif fut l'objet d'une étude très poussée de *Poole, Evans* and *Wibberley* (9) qui étendirent le domaine d'application à plusieurs substrats. *Stijve* et *Cardinale* (10) proposèrent l'emploi du 1,2-diamino-4,5-dichlorobenzène pour former le dérivé du sélénium dans des échantillons minéralisés par chauffage en vase clos avec acide nitrique.

La méthode décrite dans ce travail utilise le 1,2-diamino-4-bromobenzène, un composé qui est supérieur aux réactifs mentionnés ci-dessus à cause de sa plus grande stabilité et de la facilité avec laquelle il peut être préparé à l'état pur.

La réponse du détecteur à capture d'électrons au dérivé obtenu, le 5-bromopiazsélénole, est suffisante pour réduire considérablement la prise d'essai. Plusieurs substrats, p. ex. les champignons et les farines de poisson, peuvent être minéralisés par la simple combustion de 50 à 100 mg dans l'oxygène selon la technique de *Schöniger* (11).

Méthode

Domaine d'application

En principe, la méthode peut être appliquée à tous les substrats susceptibles de contenir du sélénium. Ce mode opératoire a cependant été testé sur les produits suivants: champignons, farine de poisson, foie, fruits de mer, poudre de jaune d'œuf et poudre de lait.

Principe de la méthode

L'échantillon est mineralisé, soit par combustion dans l'oxygène selon Schöniger, soit par voie humide dans l'acide nitrique concentré, suivi d'une calcination avec le nitrate de magnésium.

Le sélénium, réduit à la forme tétravalente, réagit avec le 1,2-diamino-4-bromobenzène selon la formule suivante:

$$NH_2C_6H_3(Br)NH_2 + H_2SeO_3 \longrightarrow \underbrace{SeN{:}C_6H_3(Br)N}_{} + 3H_2O$$

Le complexe ainsi obtenu est extrait avec l'iso-octane, puis dosé par chromatographie en phase gazeuse avec le détecteur à capture d'électrons.

Réactifs

— Acide chlorhydrique concentré 37%, p. a.
— Acide chlorhydrique n, p. a.
— Acide chlorhydrique 6 n, p. a.
— Acide nitrique concentré 65%
— Nitrate de magnésium, hexahydrate, p. a.
— Hydroxyde de sodium 1 n
— Urée puriss., solution aqueuse à 20%
— 1,2-diamino-4-bromobenzène, préparé par la monobromuration de l'o-nitroaniline, suivie de la réduction du groupe nitro à l'aide du zinc en milieu alcalin.

Une autre méthode éprouvée de réduction utilise le $SnCl_2$ en milieu chlorhydrique concentré (12). Le produit est isolé sous la forme de son dichlorhydrate, qui est de meilleure conservation que l'amine libre.

Dans une solution d'o-nitroaniline (13,8 g) et de CH_3COONa (8,2 g) dans du CH_3COOH (100 ml), introduire goutte à goutte une solution de brome (16 g) dans du CH_3COOH (30 ml). Ajouter 500 ml d'eau, filtrer et laver le précipité à l'eau. Recristalliser dans du EtOH aq. (80%): 19 g de bromo-4-o-nitroaniline sous la forme d'aiguilles oranges. Rdt: 87%. F = 104—105°C.

Dans une atmosphère d'azote, chauffer à reflux la bromonitroaniline (43,4 g), en solution dans du EtOH (100 ml) contenant du NaOH aq. à 20% (17 ml). Retirer la source de chaleur et ajouter du zinc en poudre (54,5 g) par portions, de façon à maintenir une ébullition spontanée. Filtrer à chaud et laver le précipité avec du EtOH bouillant (200 ml). Réunir filtrat et eaux de lavage et les concentrer à petit volume (50 à 100 ml). Précipiter le produit avec du HCl conc. Recristalliser le dichlorhydrate dans du HCl 1+1 contenant un peu de $SnCl_2$ et du C actif: 37 g de fins cristaux presque incolores. Rdt: 71%.

Solution du réactif

Dissoudre 100 mg de 1,2-diamino-4-bromobenzène dans 20 ml d'acide chlorhydrique 1 n.

Purifier la solution en l'agitant pendant 1 minute avec 20 ml d'iso-octane dans une ampoule à décantation. Garder la solution ainsi purifiée dans l'armoire frigorifique. Renouveler chaque 2 semaines.

— Sélénium, noir, p. a.

— Solution standard de sélénium:

Dissoudre 100 mg de sélénium noir dans 10 ml d'acide nitrique concentré par chauffage sur un bain-marie. Laisser refroidir et transvaser quantitativement dans un ballon jaugé de 100 ml avec de l'eau distillée. Jauger et homogéniser. Cette solution se garde pendant au moins 6 mois. Préparer des dilutions contenant respectivement 1, 0,1 et 0,01 µg Se par ml. Les renouveler chaque semaine.

— Iso-octane p. a. ou nanograde

Tester sa pureté par injection dans le chromatographe à gaz dans les conditions données sous «dosage par chromatographie en phase gazeuse». 5 microlitres ne doivent pas donner un pic dans la région du 5-bromopiazsélénole.

— Papier filtre, sans cendres, qualité pour la gravimétrie.

Appareillage

— Appareil de chromatographie en phase gazeuse, pourvu d'un détecteur à capture d'électrons avec une source radioactive du type 63 Ni, avec possibilité de chauffage jusqu'à 350°C.

— Colonne pour la chromatographie gazeuse du 5-bromopiazsélénole.

Utiliser une colonne de verre Pyrex d'environ 1,5 m de long, avec un diamètre intérieur de 3 mm, remplie de support solide Chromosorb W, 100—120 mesh, imprégné de 1,5% OV-17 + 1,95% QF-1:

Peser 0,3 g OV-17 et 0,39 g QF-1 séparément dans des béchers de 100 ml. Dissoudre complètement chaque phase dans le chloroforme et transvaser les soltutions dans un ballon à fond rond de 1 litre, en utilisant un volume total d'env. 200 ml de chloroforme. Ajouter 19,31 g de Chromosorb W, mélanger le contenu du ballon par rotation du poignet et laisser reposer pendant 15 minutes. Connecter le ballon à un évaporateur rotatif et évaporer lentement le solvant au bain-marie à 40°C et sous un léger vide. Eviter la formation de mousse. Lorsque la poudre

commence à sécher, augmenter le vide. Enlever les dernières traces de solvant par séchage à l'air.

Remplir la colonne de verre Pyrex bien propre avec la poudre ainsi préparée et la conditionner à une température de 230°C avec un débit d'azote d'environ 10 ml/min pendant au moins 18 heures.

— Appareils pour la combustion en vase clos selon Ph. Helv. VI, c'est-à-dire erlenmeyers de 500 ml en Pyrex et bouchons rodés avec fil et grille en platine selon *Schöniger* (11).
— Béchers en verre Pyrex de 100 ml
— Ampoules à décanter en forme de poire de 50 ml
— Erlenmeyers rodés de 50 ml avec bouchon
— Ballons jaugés de 50 et 100 ml
— Bain-marie
— Four à moufle réglable à 500°C.

Mode opératoire

Préparation de l'échantillon

Sécher ou lyophiliser des substrats comme les légumes, les fruits, les champignons, les poissons, etc. Réduire ensuite l'échantillon en poudre bien fine et homogène.

Minéralisation par combustion selon Schöniger

Introduire 10 ml d'acide chlorhydrique 1 n dans les flacons selon Schöniger.

Pour les produits qui contiennent beaucoup de protéine ou de graisse, la prise d'essai ne doit pas dépasser 50 mg. On peut prendre jusqu'à 100 mg des substrats composés principalement d'hydrates de carbone ou de cellulose. Emballer la prise dans du papier filtre sans cendres et faire la combustion comme décrite par *Schöniger* (11).

Faire un blanc, en brûlant uniquement le papier filtre.

Préparer un standard en ajoutant dans un flacon selon Schöniger une quantité bien définie de sélénium aux 10 ml d'acide chlorhydrique 1 n et en brûlant simplement du papier filtre dans le même erlenmeyer.

Quantité de sélénium à ajouter dans l'acide chlorhydrique:
pour des teneurs d'environ 0,1 ppm: 0,01 µg
pour des teneurs d'environ 1 ppm: 0,1 µg
pour des teneurs d'environ 10 ppm: 1,0 µg

Une fois la combustion achevée, laisser reposer les erlenmeyers pendant au moins 30 minutes. Agiter de temps en temps pour accélérer l'absorption des produits de combustion par l'acide chlorhydrique. Ouvrir, rincer le bouchon, la grille et les parois avec un peu d'eau distillée et chauffer les erlenmeyers ouverts (pour permettre à l'oxygène résiduel de s'échapper) pendant 1 heure sur un bain-marie bouillant.

Continuer comme décrit sous «préparation du dérivé».

Minéralisation par traitement avec acide nitrique et nitrate de magnésium

Peser 0,5 à 1 g d'échantillon dans un bécher en verre Pyrex de 100 ml. Dans d'autres béchers, ajouter des standards, c'est-à-dire des quantités de sélénium en rapport avec les concentrations présumées des échantillons. Ajouter 10 ml d'acide nitrique concentré et 4,0 g de nitrate de magnésium hexahydrate. Faire un blanc avec les réactifs seulement. Placer les béchers sur une plaque chauffante et minéraliser pendant 2 à 3 h à une température d'environ 90°C. Ensuite, évaporer le mélange à sec en chauffant la plaque au maximum jusqu'à ce que la production des gaz nitreux soit terminée.

Compléter la minéralisation en chauffant dans le four à moufle pendant 30 minutes à 500°C. Laisser refroidir. Ajouter 8 ml d'acide chlorhydrique concentré et chauffer pendant 15 minutes sur un bain-marie bouillant. Ajouter 10 ml d'une solution à 20% d'urée. Laisser refroidir. Transvaser dans un ballon jaugé de 50 ml. Compléter au volume avec de l'eau distillée et agiter pour bien mélanger.

Préparation du dérivé

Echantillons minéralisés selon Schöniger

Laisser refroidir, ajouter 10 ml d'eau et 0,5 ml de la solution du réactif 1,2-diamino-4-bromobenzène. Mélanger. Boucher les erlenmeyers et les chauffer pendant 30 minutes à 80°C dans une étuve.

Après refroidissement, transférer quantitativement avec quelques ml d'eau dans des ampoules à décanter de 50 ml. Maintenir environ le même volume pour les échantillons et les standards.

Extraire le dérivé en agitant vigoureusement pendant une minute avec le volume approprié d'iso-octane:

Pour 0,1 ppm,	prendre 1,00 ml
Pour 1 ppm,	prendre 2,00 ml
Pour 5 ppm et plus,	prendre 5,00 ml

Laisser décanter. Rejeter la phase aqueuse. Laver l'extrait successivement avec 5 ml d'acide chlorhydrique 6 n, 5 ml d'hydroxyde de soude 1 n et 5 ml d'eau distillée. Agiter chaque fois une minute. Rejeter les eaux de lavage. Recueillir les extraits dans de petits flacons rodés et bien boucher jusqu'à l'analyse par CPG.

Echantillons minéralisés en milieu nitrique

Pipetter 10 ml de la solution minéralisée dans un erlenmeyer de 100 ml. Ajouter 10 ml d'eau et 0,5 ml de la solution du réactif. Préparer le dérivé en chauffant les erlenmeyers bouchés pendant 30 minutes à 80°C et continuer l'analyse comme décrit pour les échantillons minéralisés selon Schöniger.

Dosage par chromatographie en phase gazeuse

Les conditions opératoires pour le dosage du sélénium comme 5-bromopiazsélénole sont:

— température de la colonne:	180°C
— température du bloc d'injection:	250°C
— température du détecteur à capture d'électrons:	350°C
— débit du gaz porteur:	35 ml azote/minute

Consulter le manuel de l'appareil pour appliquer le voltage adéquat au détecteur à capture d'électrons et choisir une sensibilité pour laquelle 0,1 ng de sélénium sous forme de 5-bromopiazsélénole donne un pic d'au moins la moitié de l'échelle du papier.

Le composé doit être élué sous forme d'un pic symétrique d'un temps de rétention d'environ 3 minutes.

Injecter 5 microlitres de l'essai à blanc dans l'appareil. Attendre l'apparition de tous les pics éventuellement présents. En général, le blanc est assez propre; il ne doit pas y avoir de pic dans la région du dérivé. Injecter ensuite le même volume de l'extrait de la prise d'essai et attendre de nouveau l'élution de tous les pics. Comparer les chromatogrammes. Celui de la prise d'essai doit avoir un pic du dérivé couvrant au moins 10% de l'échelle du papier. Sinon, répéter la détermination avec une prise d'essai plus grande.

Injecter un volume égal d'un standard approprié, c'est-à-dire d'une solution standard de sélénium traitée comme la prise d'essai.

Déterminer la quantité de sélénium dans la zone de concentration où la réponse du détecteur est linéaire. Comparer seulement les pics qui ont à peu près la même hauteur.

Limite de détection

Etant donné la petite quantité de la prise d'essai, la minéralisation selon Schöniger n'est pas recommandée pour déterminer des teneurs inférieures à 0,1 ppm. En minéralisant des prises plus grandes avec l'acide nitrique et le nitrate de magnésium, la limite de détection est de 0,005—0,02 ppm selon la quantité utilisée pour la préparation du dérivé et la sensibilité du détecteur à capture d'électrons.

Résultats

Pour tester la fiabilité de la méthode, nous avons fait des analyses sur cinq substrats dont les teneurs en sélénium avaient été soigneusement déterminées selon d'autres techniques. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 1.

Pour le «Bovine liver» et les «Orchard leaves» fournis par le National Bureau of Standards (NBS), les 4 méthodes donnent les teneurs en sélénium certifiées.

Les écarts les plus grands entre les dosages exécutés en duplo sont observés sur l'échantillon de «Fish solubles», fourni comme matériel de référence par l'Agence

Tableau 1. Analyses comparatives de sélénium selon 4 méthodes différentes

Substrats	Minéralisation avec HNO_3/ $HClO_4$. Dosage par fluorimétrie (5)	Minéralisation avec HNO_3 en vase clos. Traitement supplémentaire avec $HClO_4$. Dosage par CPG comme dichloropiaszélénole (10)	Minéralisation selon Schöniger (11)	Minéralisation avec HNO_3, suivie d'une calcination avec $Mg(NO_3)_2$	Teneurs en sélénium certifiées
			Dosage par CPG comme 5-bromopiazsélénole		
Boletus edulis WES — N 770	18,6 /19,4	19,8 /21,5	19,7 /21,2	20,2 /21,5	20 ±2
Fish solubles A-6 / 1975	2,80/ 3,40	2,60/ 2,85	2,55/ 3.30	2,49/ 2,78	3 ±0,6
Bovine liver NBS 1577	0,95/ 1,10	1,00/ 1,10	0,89/ 1,09	1,00/ 1,23	1,1 ±0,1
Sole lyophilisée	1,25/ 1,45	1,40/ 1,50	1,20/ 1,31	1,24/ 1,40	—
Orchard leaves NBS 1571	0,06/ 0,10	0,08/ 0,10	0,06/ 0,10	0,10/ 0,11	0,08 ±0,01

Tous les valeurs sont exprimées en mg/kg (ppm)

internationale de l'énergie atomique à Vienne. Toutefois, les résultats concordent assez bien avec la teneur déclarée de 3 ± 0,6 ppm. Au cours de ces analyses comparatives, nous avons aussi observé que la technique de *Stijve* et *Cardinale* (10) qui utilise la minéralisation avec acide nitrique en vase clos, donne des résultats trop bas pour les substrats d'origine animale. En effet, le poisson et le foie contiennent des composés organosélériés qui résistent à la minéralisation en milieu nitrique. Cette difficulté fut surmontée par un traitement supplémentaire de l'échantillon, déjà minéralisé, avec acide perchlorique concentré pendant 16 h à 150°C.

Le tableau 2 donne la teneur en sélénium de différents substrats. La poudre de lait est assez pauvre en cet oligo-élément: même les produits laitiers provenant des régions sélénifères, comme par exemple le Vénézuela, contiennent généralement bien moins que 1 ppm de sélénium.

En revanche, les poissons et les fruits de mer, ainsi que les produits dérivés, ont des teneurs appréciables en sélénium. Notons aussi que l'extrait de viande de baleine ne contient pas moins de 5,5 ppm de sélénium! Parmi les plantes, certains genres de champignons ont le pouvoir d'accumuler fortement le sélénium (13, 14).

Les espèces du genre Agaricus (anciennement Psalliota), auquel appartient le Champignon de Paris, ont tous la propriété de concentrer cet élément.

Tableau 2. Teneur en sélénium de différents substrats

Poudre de lait entier de Suisse	0,07 mg/kg
Poudre de lait du Vénézuela	0,45 mg/kg
Poudre de jaune d'œuf	1,14 mg/kg
Concentré de protéines de poisson du Maroc	1,12 mg/kg
Concentré de protéines de poisson des USA	1,70 mg/kg
Extrait de viande de baleine	5,5 mg/kg
Extrait de langouste	1,20 mg/kg
Moules lyophilisées	1,50 mg/kg
Bolets séchés (Boletus edulis)	20,0 mg/kg
Morilles séchées (M. conica)	0,10 mg/kg
Chanterelles	0,17 mg/kg*
Champignons de Paris	1,60 mg/kg*

* Rapporté à la matière sèche

Lors d'une recherche comparative, comprenant 83 espèces de champignons, l'auteur a trouvé que le fameux Cèpe (Boletus edulis, en allemand Steinpilz) contenait jusqu'à 20 ppm de sélénium. En revanche, d'autres champignons, comme les Chanterelles et les Morilles, en contenaient très peu (15).

Discussion

La présente méthode a été développée pour éliminer les inconvénients de la technique proposée par *Stijve* et *Cardinale* (10). Ces auteurs utilisaient la minéralisation avec acide nitrique concentré en vase clos, qui s'est montrée insuffisante pour détruire certains composés organiques du sélénium, surtout présents dans les poissons (16). Ils convertissaient ensuite le sélénium en dichloropiazsélénole par traitement avec le 1,2-diamino-3,4-dichlorobenzène. Bien que cette réaction s'accomplît très facilement, il se formait simultanément de nombreux autres dérivés qu'il fallait éliminer par passage sur une colonne de Florisil. La durée de l'analyse se trouvait ainsi augmentée.

Il était donc nécessaire de trouver d'abord une technique de minéralisation simple, rapide et efficace. C'est pourquoi nous avons adopté la technique de Schöniger, qui s'est montrée très appropriée au travail en série au cours de notre étude sur la teneur en sélénium des champignons (15).

Il va de soi que cette technique ne se prête guère aux substrats liquides et, en raison de la faible quantité mise en oeuvre, les teneurs inférieures à 0,1 ppm ne peuvent être déterminées avec une précision suffisante.

Dans ce cas, nous avons appliqué avec succès la minéralisation à l'acide nitrique et nitrate de magnésium selon *Poole* et al. (9).

En outre, il fallut remplacer le 1,2-diamino-3,4-dichlorobenzène par un réactif semblable, mais beaucoup plus stable pour éliminer la nécessité d'une purification très poussée avant la chromatographie en phase gazeuse.

Selon les indications de *Shimoishi* (7, 8), nous avons essayé le 1,2-diamino-4-nitrobenzène. Le dérivé obtenu, le 5-nitropiazsélénole, s'est très bien laissé chromatographier, mais le dosage de teneurs inférieures à 1 ppm a toujours été perturbé par des impuretés que nous n'avons pas réussi à éliminer.

Il était évident qu'on pouvait remplacer les chloro- ou nitrodiaminobenzènes par leurs analogues bromés. Nous avons donc synthétisé le 1,2-diamino-4-bromobenzène et le 1,2-diamino-3,5-dibromobenzène et testé la fiabilité de ces deux réactifs au dosage du sélénium. Les deux composés se sont montrés plus stables, c'est-à-dire beaucoup moins sensibles à l'oxygène que les réactifs utilisés auparavant. Une solution de 1,2-diamino-4-bromobenzène dans l'acide chlorhydrique ne se colore que très lentement à l'air. La formation des bromopiazsélénoles se fait plus lentement que leurs analogues chlorés et nitrés, mais en chauffant 30 minutes à 80°C, la réaction est quantitative.

Les dérivés peuvent être extraits avec le toluène; malheureusement, des impuretés passent aussi dans ce solvant et donnent des pics au chromatogramme. Nous avons alors essayé d'autres solvants et trouvé que l'iso-octane donne des extraits beaucoup plus propres. Finalement, les dernières impuretés ont été éliminées par simple lavage des extraits avec l'hydroxyde de sodium et l'acide chlorhydrique.

En pratique, il s'est avéré que les chromatogrammes obtenus avec le réactif «monobromé» sont les plus propres: les extraits ne donnent que le pic du 5-bromopiazsélénole.

En revanche, en travaillant avec le 1,2-diamino-3,5-dibromobenzène, les résultats sont moins bons: le 4,6-dibromopiazsélénole est souvent accompagné de quelques pics, dont un le couvre partiellement. Cette interférence peut être réduite par des lavages répétés avec l'acide chlorhydrique, mais elle ne disparaît pas totalement.

C'est pourquoi nous avons choisi de travailler avec le 1,2-diamino-4-bromobenzène, qui est aussi plus facile à synthétiser.

En ce qui concerne la réponse de ces dérivés au détecteur à capture d'électrons, nous avons confirmé l'observation de *Poole* et al. (9), selon laquelle la sensibilité augmente sensiblement avec la température de détecteur: à 350°C le pic obtenu en injectant 20 pg est 10 fois plus grand que celui enregistré à 250°C.

Pendant la rédaction de cet article, une étude de *Shimoishi* sur les différents réactifs du type 1,2-diaminobenzène pour le dosage du sélénium (17) a été publiée.

L'auteur a aussi travaillé avec les dérivés bromés et il recommande l'emploi du 1,2-diamino-3,5-dibromobenzène comme étant le meilleur réactif parmi une douzaine de composés étudiés.

Shimoishi prépare le dérivé dans l'acide chlorhydrique 2 n et il l'en extrait avec le toluène. Contrairement à notre expérience, l'auteur obtient des extraits très purs par simple lavage avec l'acide chlorhydrique 9 n.

Résumé

Les auteurs proposent une méthode pour le dosage du sélénium dans différents substrats. Dans celle-ci, l'échantillon est minéralisé, soit par combustion dans l'oxygène selon

Schöniger, soit par traitement avec l'acide nitrique concentré, suivi d'une calcination avec le nitrate de magnésium. Le sélénium est ensuite réduit à l'état tétravalent, puis converti en 5-bromopiazsélénole par traitement en milieu acide chlorhydrique avec le 1,2-diamino-4-bromobenzène. Le dérivé est extrait avec l'iso-octane et dosé par chromatographie en phase gazeuse au moyen d'un détecteur à capture d'électrons.

La méthode, appliquée aux substrats fournis par le National Bureau of Standards (USA), permet de retrouver les teneurs en sélénium certifiées.

A cause de sa fiabilité et de sa facilité d'exécution, la méthode est recommandée pour les analyses de routine.

Zusammenfassung

Die Autoren schlagen eine Methode vor zur Bestimmung von Selen in verschiedenen Substraten. Diese werden hierzu mineralisiert, entweder durch Verbrennung im Sauerstoff nach Schöniger oder durch Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure und anschließender Veraschung unter Zusatz von Magnesiumnitrat. Anschließend wird das Selen in vierwertige Form gebracht und, durch Behandlung mit 1.2-Diamino-4-brombenzol in salzsaurem Milieu, in 5-Brompiazselenol übergeführt, welches schließlich gaschromatographisch bestimmt wird (Elektronen-Einfang-Detektor). Mittels dieser Methode wurden in vom National Bureau of Standards (USA) gelieferten Substraten die bescheinigten Selengehalte wiedergefunden. Wegen der Zuverlässigkeit und Einfachheit kann die Methode für Routineanalysen empfohlen werden.

Summary

In the proposed method for the determination of selenium in various substrates, the sample is either dry-ashed by oxygen-combustion according to Schöniger or wet-ashed with concentrated nitric acid, followed by calcination with magnesium nitrate.

Ashes are collected in diluted hydrochloric acid and the solution is heated to reduce selenium to the tetravalent state. Subsequently, selenium is reacted with 1,2-diamino-4-bromobenzene, whereupon the derivative 5-bromopiazselenole, is extracted with iso-octane and determined by electron capture gas liquid chromatography.

When analyzing standard reference materials supplied by the US National Bureau of Standards, results were obtained that were in good agreement with the certified selenium contents.

Because of its reliability and simplicity the method is recommended for routine analyses.

Bibliographie

1. *Cooper, W. C.:* Selenium toxicity in man. Dans O. H. Muth (éditeur), Selenium in biomedicine, Chap. 12. Avi Publishing Co, Westport, Conn. 1967.
2. *Oksanen, H. E.:* Selenium deficiency: Clinical aspects and physiological responses in farm animals. Dans O. H. Muth (éditeur), Selenium in biomedicine, Chap. 14. Avi Publishing Co, Westport, Conn. 1967.
3. *Jenkins, K. J.* und *Hiriroglou, M.:* A review of selenium-vitamin E responsiv problems in livestock: A case for selenium as a feed additive in Canada. Can. J. Animal Sci. **52**, 591—599 (1972).
4. *Ganther, H. E., Wagner, P. A., Sunde, M. L.* and *Hoekstra, W. G.:* Protective effects of selenium against heavy metal toxicities. Dans D. D. Hemphill (éditeur), Trace

substances in environmental health VI, pp. 247—252. Univ. Missouri Columbia, Mo. 1972.
5. *Ihnat, M.:* Fluorimetric determination of selenium in foods. J. Assoc. Offic. Anal. Chemists **57**, 368—373 (1974).
6. *Pierce, F. D.* and *Brown, H. R.:* Inorganic interference study of automated arsenic and selenium determination with atomic absorption spectrometry. Anal. Chem. **48**, 693—695 (1976).
7. *Shimoishi, Y.:* The determination of selenium in sea water by gas chromatography with electron capture detection. Anal. Chim. Acta **64**, 465—468 (1973).
8. *Shimoishi, Y.:* The gas chromatographic determination of selenium (VI) and total selenium in milk, milk products and albumin with 1,2-diamino-4-nitrobenzene. Analyst **101**, 298—305 (1976).
9. *Poole, C. F., Evans, N. J.* and *Wibberley, D. G.:* Determination of selenium in biological samples by gas-liquid chromatography with electron-capture detection. J. Chromatog. **136**, 73—83 (1977).
10. *Stijve, T.* and *Cardinale, E.:* Rapid determination of selenium in various substrates by electron capture gas-liquid chromatography. J. Chromatog. **109**, 239—245 (1975).
11. *Schöniger, W.:* Eine mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogen in organischen Substanzen. Mikrochim. Acta, 123—129 (1955).
12. *Dandegaonker, S. H.* und *Shastru, D.:* Brombenzimidazole. Monatsh. Chem. **96**, 614—624 (1965).
13. *Stijve, T.* and *Cardinale, E.:* Selenium and mercury content of some edible mushrooms. Trav. chim. aliment. hyg. **65**, 476—478 (1974).
14. *Stijve, T.* and *Besson, R.:* Mercury, cadmium, lead and selenium content of mushroom species belonging to the genus Agaricus. Chemosphere **2**, 151—158 (1976).
15. *Stijve, T.:* Selenium content of mushrooms. Z. Lebensm. Unters.-Forsch. **164**, 201—203 (1977).
16. *Ruiter, A.:* Institute for fishery products TNO. Ymuiden, Netherlands. Communication personnelle, octobre 1975.
17. *Shimoishi, Y.:* Some 1,2-diaminobenzene derivatives as reagents for gaschromatographic determination of selenium with an electron-capture detector. J. Chromatog. **136**, 85—93 (1977).

T. Stijve
G. Philippossian
Société d'assistance technique
pour produits Nestlé S. A.
Laboratoire de Contrôle
Case Postale 88
CH-1814 La Tour-de-Peilz