

# Les plans d'expériences en spectrométrie d'absorption atomique : application à la détermination du sélénium

G. Lespes et M. Potin-Gautier

Laboratoire de Chimie Analytique, EP CNRS 132, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Avenue de l'Université, 64000 Pau, France

The optimisation of the determination of inorganic selenium by Hydride Generation/Quartz Furnace-Absorption Atomic Spectrometry was performed considering 12 operating parameters. The research of the influent factors was carried out from two experimental designs  $2^4$ . Their realisation has allowed the determination of the operating conditions of the hydridation (HCl concentration and  $\text{NaBH}_4$  solution flow rate), the adjustment of the gas flow rates (He,  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2$ ) and consequently the control of the whole analytical process. The optimized method for the determination of inorganic selenium has been found to be sensitive, repeatable and reliable with absolute detection limits lower than 2 ng and relative standard deviations evaluated from 6 determinations ranging from 3 to 6%.

## Introduction

Le sélénium est un oligo-élément à la fois indispensable et toxique pour les organismes biologiques, la gamme de concentration entre la dose nécessaire et la dose nocive étant très étroite [1,2]. Cependant, sa toxicité et sa bio-disponibilité dépendent de sa forme physico-chimique. Le sélénium inorganique est le plus toxique. Il peut exister sous différents degrés d'oxydation (-II, 0, +IV et +VI). Les sélérites ( $\text{Se(IV)}$ ) et séléniates ( $\text{Se(VI)}$ ) sont les formes prépondérantes dans tous les compartiments de l'écosystème terrestre.

Compte tenu de l'importance environnementale du sélénium, une méthode de spéciation de ces formes inorganiques a été développée au laboratoire, basée sur le couplage Génération d'Hydrides-Four en Quartz-Spectrométrie d'Absorption Atomique (GH-FQ-SAA). Cette méthode, rapide, sensible et sélective, permet de s'affranchir en grande partie des effets de matrices en générant l'hydruure de sélénium ( $\text{SeH}_2$ ) volatil. Elle paraît donc bien adaptée au dosage d'échantillons naturels et doit permettre de déterminer avec fiabilité des teneurs en sélénium de l'ordre du ng.

Cependant, le nombre de paramètres opératoires intervenant dans ce couplage est important et la maîtrise du processus analytique repose sur une étude exhaustive. En raison des contraintes matérielles et temporelles, une expérimentation fiable n'est possible qu'avec l'aide des plans d'expériences [3-6]. Cette méthode a été particulièrement utilisée dans le domaine de la chimie [7-9] et de l'analyse chimique

[10-13]. Elle s'est avérée bien adaptée aux exigences expérimentales rencontrées dans le dosage d'éléments-traces [14,15].

Le but du présent article est donc de montrer, au travers du dosage du sélénium, comment les plans d'expériences peuvent être simplement mis en œuvre et ce qu'ils apportent à l'optimisation d'une technique analytique de pointe.

## Méthode analytique

Le couplage GH-FQ-SAA utilisé a précédemment [14-16] été décrit. L'échantillon aqueux est introduit dans un réacteur en présence d'acide chlorhydrique. L'ajout, par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique, d'une solution de borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) permet de former l'hydruure de sélénium qui est entraîné sous courant d'hélium dans un piège cryogénique. Après quelques minutes de collecte, le piège est progressivement réchauffé et l'hydruure est amené jusqu'à un four en quartz où il est détecté par spectrométrie d'absorption atomique dans une flamme hydrogène/oxygène.

Cette technique est spécifique du sélénium à l'état d'oxydation IV. La détermination du  $\text{Se(VI)}$  se fait par réduction préalable en  $\text{Se(IV)}$  dans une ampoule scellée contenant du  $\text{HCl}$  6 mol  $\text{L}^{-1}$  et laissée dans un bain-marie à 90 °C durant 40 minutes. Cette étape a précédemment été optimisée dans notre laboratoire pour le dosage du sélénium par Voltamétrie de Redissolution Cathodique Différentielle Pulsée (VRCDP) [17]. Après refroidissement, le chlore formé durant la réduction doit être éliminé. Cette opération s'avère nécessaire si l'on veut éviter l'inhibition partielle ou totale du signal spectrométrique dû à la disparition du  $\text{Se(IV)}$  par un phénomène d'oxydation en retour induit par le chlore [18,19]. L'élimination du chlore s'effectue simplement par un dégazage de la solution sous courant d'azote.

La spéciation du sélénium inorganique se fait donc suivant le processus suivant : 1) l'analyse directe de l'échantillon permet d'accéder à la concentration [ $\text{Se(IV)}$ ], 2) la réduction puis l'analyse de l'échantillon donnent [ $\text{Se(IV)} + \text{Se(VI)}$ ], 3) la différence des deux résultats permet d'atteindre [ $\text{Se(VI)}$ ].

## Échantillons

Ils ont été choisis de part leurs natures complexes et variées. L'eau analysée est l'eau naturellement riche en sélénium de

La Roche-Posay. Elle a été étudiée dans notre laboratoire par différentes méthodes analytiques (VRCDF, GH-FQ-SAA, et électrophorèse capillaire). Elle contient des carbonate ( $396 \text{ mg L}^{-1}$ ), du calcium ( $140 \text{ mg L}^{-1}$ ), des silicate ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ), du zinc ( $22 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) et du cuivre ( $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ). Le végétal est un trèfle blanc certifié (CRM 402) par le Bureau de la Communauté Européenne pour sa teneur en sélénium total :  $6.70 \pm 0.25 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ . Il est également certifié pour ses teneurs en As ( $0.09 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ), Co ( $0.2 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ) et Mo ( $6.9 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ) ; il contient de plus d'importantes quantités de Cr ( $5.2 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ), Fe ( $244 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ), Ni ( $8.25 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ) et Zn ( $25 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ). Le sol est d'origine irlandaise. Il a donné lieu à un exercice d'intercomparaison entre plusieurs laboratoires européens. Sa teneur moyenne en sélénium inorganique est de  $5.92 \pm 0.57 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ .

### Méthode d'optimisation

Compte tenu du processus de spéciation, l'optimisation du couplage GH/SAAFQ doit s'effectuer selon les deux étapes suivantes : 1) l'analyse du Se(IV), 2) l'analyse du Se(VI). Ceci impose donc deux optimisations successives.

#### Étude préliminaire

Elle est essentielle afin de pouvoir planifier l'expérimentation visant à optimiser la méthode analytique. Elle a permis dans un premier temps de dénombrer de manière exhaustive les paramètres expérimentaux susceptibles d'influencer le processus. Cet inventaire s'est fait selon les connaissances de la méthode que nous possédions déjà. Dans un deuxième temps, nous avons évalué les contraintes liées à la méthode analytique : elles sont matérielles (géométrie de l'appareillage fixée, réglage limité des débits...) et ont pour effet de réduire le nombre de facteurs à étudier. Puis le domaine expérimental de variations (c'est-à-dire les valeurs limites entre lesquelles les différents facteurs vont être étudiés) a été déterminé, toujours en fonction de nos connaissances expérimentales et des contraintes d'appareillage. Ainsi, les renseignements fournis par la première optimisation ont permis de fixer certains paramètres pour le dosage du Se(VI). Ceci nous a finalement conduit à réduire le nombre de facteurs pris en compte lors de la deuxième optimisation.

Le tableau I résume les paramètres considérés.

Les réponses représentant au mieux les caractéristiques de sensibilité et précision de la méthode analytique ont été choisies : la surface du pic de sélénium ( $S$ ), le rapport signal/bruit ( $S/B$ ) et la répétabilité. Ce choix multiple est intéressant puisqu'il n'implique pas un nombre d'expériences plus grand, alors que le nombre de renseignements obtenus est plus important.

#### Stratégie de recherche des facteurs influents

Pour répondre à cette question, les plans factoriels à deux niveaux ont été utilisés. On peut ainsi étudier simultanément et aisément jusqu'à une dizaine de facteurs en faisant varier chacun d'eux sur les valeurs minimale (-) et maximale (+) délimitant le domaine expérimental. Le principal avantage de la méthodologie des plans d'expériences réside dans la possibilité de n'effectuer qu'un nombre réduit d'expériences pour optimiser une technique. Nous avons estimé que nous

pouvions raisonnablement effectuer jusqu'à seize expériences par plan. Au-delà, les contraintes temporelles et les risques de biais (c'est-à-dire d'erreurs dues à des paramètres non-contrôlés) sont trop importants. Dans ces conditions, chaque plan d'expériences peut être réalisé sur deux jours de manipulation.

Généralement, lorsque trois ou quatre facteurs sont étudiés, un plan complet peut être mis en œuvre. Dans notre cas, le nombre de facteurs à étudier étant toujours supérieur à quatre, des plans fractionnaires ont été utilisés. L'optimisation concernant successivement 7 et 5 facteurs (Tab. I), un plan de base à trois facteurs pouvait alors être construit, permettant d'associer chacune des quatre interactions aux facteurs supplémentaires. Une telle démarche est *a priori* très intéressante puisqu'elle permet de réduire au maximum le nombre d'expériences (de 128 à 8 dans notre cas). Mais elle présente deux inconvénients majeurs :

- l'association d'une interaction et d'un facteur ne permet pas toujours de savoir si c'est l'interaction ou le facteur qui est significatif ;
- toutes les interactions étant associées à un facteur, il n'existe aucun moyen simple de déceler la présence d'anomalie expérimentale liée à un paramètre non contrôlé comme la dérive du signal du spectromètre ou la variation de la température ambiante.

Pour s'affranchir de ces inconvénients, il est préférable d'utiliser des plans fractionnaires non saturés, c'est-à-dire pour lesquels seules certaines interactions sont associées aux facteurs. Ces interactions sont choisies en prenant pour hypothèse que seules les interactions entre deux facteurs sont susceptibles d'être significatives et donc que les interactions entre trois facteurs, (interactions d'ordre trois), et plus sont généralement sans importance. Cette hypothèse, décrite dans la méthode proposée par Goupy [3] et Sado [6], est expérimentalement largement vérifiée. Ainsi, en associant des interactions d'ordre supérieur ou égal à trois avec un facteur, tout risque d'ambiguïté est évité lors de l'interprétation des résultats. Nous avons donc construit pour chaque optimisation un plan de base  $2^4$  qui comprend cinq interactions d'ordre supérieur à deux. Le nombre d'expériences reste toujours égal à seize. Le tableau II indique (Cols. 1 et 3) pour chacune des optimisations réalisées, l'association des facteurs supplémentaires et des interactions d'ordre 3.

D'autre part, il est intéressant de remarquer qu'en n'associant pas toutes les interactions d'ordre égal ou supérieur à trois aux facteurs, tout biais (ou dérive) est rapidement et facilement détecté. En effet, les interactions d'ordre élevé qui n'ont pas été associées à des facteurs doivent être non-significatives. Ainsi, les interactions d'ordre 3, présentées dans le tableau II, sont effectivement toutes sans influence.

Afin d'améliorer la précision des résultats, une expérience supplémentaire, notée 0, a été réalisée au centre du domaine c'est-à-dire réalisée avec chaque facteur réglé au niveau intermédiaire entre les niveaux « - » et « + ». Cette expérience a été également utile pour déceler et corriger les dérives des réponses, compte tenu de la durée de l'expérimentation.

Après construction du plan d'expériences, la réalisation des expériences a été menée suivant un ordre préalablement choisi qui prend en compte à la fois l'erreur aléatoire et la

Tableau I. Domaines expérimentaux.

Etape	Paramètres (symboles)	Domaines d'étude	
		(A) : Optimisation pour Se(IV)	(B) : Optimisation pour Se(VI)
Dégazage	Temps ( $t_d$ )		(1) 60 – 180 s
	Température ( $T_{gd}$ )		(3) 17 – 50 °C
Hydruration	Concentration en HCl [HCl]	(1) 1 – 4 mol L <sup>-1</sup>	Fixée (4 mol L <sup>-1</sup> )
	Débit de NaBH <sub>4</sub> ( $Q_r$ )	(2) 1 – 2 mL min <sup>-1</sup>	(2) 1 – 2 mL min <sup>-1</sup>
	Température ( $T_h$ )	(3) 20 – 50 °C	Fixée (20 °C)
Piégeage	Débit d'hélium ( $Q_{He}$ )	(4) 100 – 400 mL min <sup>-1</sup>	(4) 100 – 400 mL min <sup>-1</sup>
	Temps ( $t_p$ )	Fixé (30 s)	(5) 120 – 180 s
Détection	Température du four ( $T_f$ )	(5) 800 – 950 °C	Fixée (800 °C)
	Débit d'oxygène ( $Q_{O_2}$ )	(6) 40 – 80 mL min <sup>-1</sup>	Fixée (40 mL min <sup>-1</sup> )
	Débit d'hydrogène ( $Q_{H_2}$ )	(7) 300 – 400 mL min <sup>-1</sup>	Fixée (300 mL min <sup>-1</sup> )

( ) : Numéro du facteur dans le plan d'expériences.

dérive de la mesure. L'erreur aléatoire a été contrôlée en effectuant les expériences dans « un ordre au hasard ». La dérive est corrigée en effectuant régulièrement l'expérience au centre. Les variations systématiques, notamment dues à la température ambiante et au réglage de l'appareil légèrement différent d'un jour à l'autre, sont également prises en compte : ainsi, un facteur supplémentaire lié à ce phénomène est prévu dans les plans. Les expériences sont alors menées par série, chaque série conservant le même niveau à ce facteur. On peut ainsi simplement estimer l'influence des variations aléatoires.

### Modélisation

Elle a permis, après réalisation des plans d'expériences et calcul des effets de chaque facteur et interaction, d'établir une expression analytique reliant chaque réponse étudiée aux facteurs et interactions influents. Un facteur est estimé significatif si la valeur absolue de son influence est supérieure à l'incertitude expérimentale [3]. Cette incertitude peut être évaluée de différentes façons. L'estimation la plus simple est réalisée à partir de l'écart type calculé pour l'expérience au centre, qui est généralement la seule expérience refaite au moins trois fois. Cet écart type s'est avéré être une bonne estimation de l'écart type moyen que l'on aurait pu obtenir en refaisant plusieurs fois chaque expérience. Ainsi, pour l'optimisation du dosage de Se(VI), l'écart type obtenu pour le point au centre refait 8 fois est de 0,086, alors que l'écart

type moyen obtenu pour l'ensemble des 16 expériences refaites chacune 3 fois est de 0,083. Il est évidemment beaucoup plus avantageux de se servir de l'écart type de l'expérience au centre puisqu'il n'est pas alors nécessaire de refaire plusieurs fois l'ensemble du plan. Il est également possible d'estimer l'incertitude en utilisant des interactions d'ordre supérieur ou égal à trois, considérées comme non significatives et dont la valeur est par conséquent représentative de l'erreur expérimentale. Cette méthode n'est pourtant pas toujours utilisable, en particulier dans le cas de plan fractionnaire où toutes ces interactions sont déjà associées à des facteurs supplémentaires. Dans notre cas, et parce que nous avons choisi d'étudier la répétabilité de la méthode, chaque expérience devait être refaite plusieurs fois. Chacun des deux plans a donc été triplé et l'influence des facteurs et des interactions a été évaluée par rapport à l'écart type moyen.

Les modèles ont été établis de manière empirique, en fonction des facteurs influents. Ces facteurs sont repérés, pour chacune des deux optimisations dans le tableau II, colonnes 2 et 4.

Expérimentalement, les polynômes de premier et deuxième ordre sont les modèles les plus couramment envisagés : ils sont en effet faciles à établir et à manipuler et représentent de manière satisfaisante le phénomène étudié. Des modèles polynomiaux du premier degré ont donc été

Tableau II. Résultats des plans d'expériences : effets des facteurs et de leurs interactions sur les surfaces (A) : du pic de Se(IV), (B) : du pic de Se (VI).

(A) : Optimisation pour Se(IV)		(B) : Optimisation pour Se(VI)	
Facteur ou interaction	Influence sur la surface du pic	Facteur ou interaction	Influence sur la surface du pic
1	<b>0,12</b>	1	0,01
2	0,01	2	<b>0,10</b>
3	0,03	3	<b>0,05</b>
4	<b>0,16</b>	4	<b>0,09</b>
5 = 123	-0,03	5 = 123	0,02
6 = 134	<b>-0,16</b>		
7 = 234	0,04		
12 + 35 + 67	0,00	12 + 35	-0,03
13 + 25 + 46	-0,02	13 + 25	0,01
14 + 36 + 57	-0,04	15 + 23	-0,01
15 + 23 + 47	-0,02	34	<b>0,06</b>
16 + 34 + 27	<b>0,08</b>	45	-0,03
24 + 37 + 56	-0,04	24	0,10
17 + 26 + 45	-0,01	14	-0,03
124 + 137	-0,04	124 + 345	0,01
		234 + 145	0,00
		134 + 245	0,03
Moyenne	<b>1,36</b>	Moyenne	<b>1,88</b>
Précision	<b>0,04</b>	Précision	<b>0,03</b>

proposés. À partir de ces modèles, les valeurs des surfaces de pic du sélénium ( $S$ ) sont calculées pour les points du domaine de variation étudiés (c'est-à-dire aux niveaux « - », « + » et « 0 »). Puis ces valeurs calculées sont comparées aux valeurs expérimentales : pour les deux optimisations réalisées, l'écart entre valeur théorique et valeur calculée est toujours inférieur à 3 %. Ceci montre la bonne corrélation entre expérimental et calcul et valide donc les modèles.

Ainsi, pour les surfaces de pic du sélénium, les relations suivantes ont été établies :

$$S_{\text{Se(IV)}} = 1.36 + 0.12 [\text{HCl}] + 0.16 Q_{\text{He}} - 0.16 Q_{\text{O}_2} + 0.08 [\text{HCl}] Q_{\text{O}_2} \quad (\text{A})$$

$$S_{\text{Se(VI)}} = 1.88 + 0.10 Q_r + 0.05 T_{\text{gd}} + 0.09 Q_{\text{He}} + 0.10 Q_r Q_{\text{He}} + 0.06 T_{\text{gd}} Q_{\text{He}} \quad (\text{B})$$

### Optimisation

À partir des modèles précédemment établis, la recherche du point optimum peut se faire de différentes manières : par le tracé des courbes d'isoreponses, par la méthode de la plus grande pente... Les courbes d'isoreponses présentent un double avantage. Généralement simples à tracer, elles ne nécessitent pas de moyens de calcul sophistiqués même pour des modèles relativement complexes. Elles permettent, de plus, de repérer visuellement la région du domaine expérimental où la réponse est optimale. Les autres méthodes, basées sur le calcul mathématique demandent l'utilisation d'un outil informatique d'autant plus performant que le pro-

blème a de variables. De plus, la convergence vers l'optimum est parfois longue, voire impossible à atteindre.

Nous avons donc utilisé le tracé des courbes d'isoreponses pour visualiser l'optimum. Les courbes établies pour les surfaces de pic du sélénium relatives au Se(IV) et au Se(VI) sont présentées figures 1 et 2. Elles permettent de confirmer que les surfaces maximales des pics sont obtenues en fixant les facteurs influents suivant les niveaux indiqués dans le tableau III.

Les autres réponses étudiées (rapport signal/bruit et répétabilité) ont été traitées de la même manière et les conditions opératoires retenues tiennent compte des résultats obtenus pour l'ensemble des trois réponses. Généralement le réglage des facteurs n'a pas présenté de difficulté. Cependant, un facteur parmi la douzaine étudiée a des effets opposés sur les réponses (la température du générateur (3) dans l'optimisation relative au Se(VI)). L'effet le plus significatif a alors été privilégié, c'est-à-dire que seul cet effet a été considéré pour le réglage du facteur (Tab. III).

### Validation de la méthode optimisée

Elle comprend deux étapes. La première consiste en la détermination des performances de la méthode, évaluées principalement au travers de la limite de détection, de la linéarité et de la répétabilité de l'analyse. Ces performances sont comparées à celles d'autres méthodes analytiques (voltamétrie, fluorescence atomique et spectrométrie d'émission

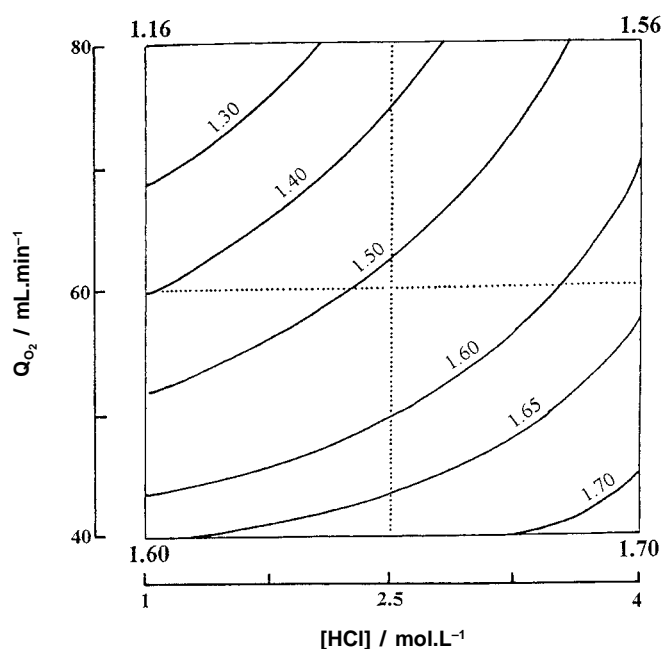


Figure 1. Optimisation relative à Se(IV) : Courbes d'isoréponses de la surface du pic en fonction du débit d'oxygène et de la concentration en HCl. Le débit d'hélium est fixé à son niveau haut ( $Q_{He} = 400 \text{ mL min}^{-1}$ ).

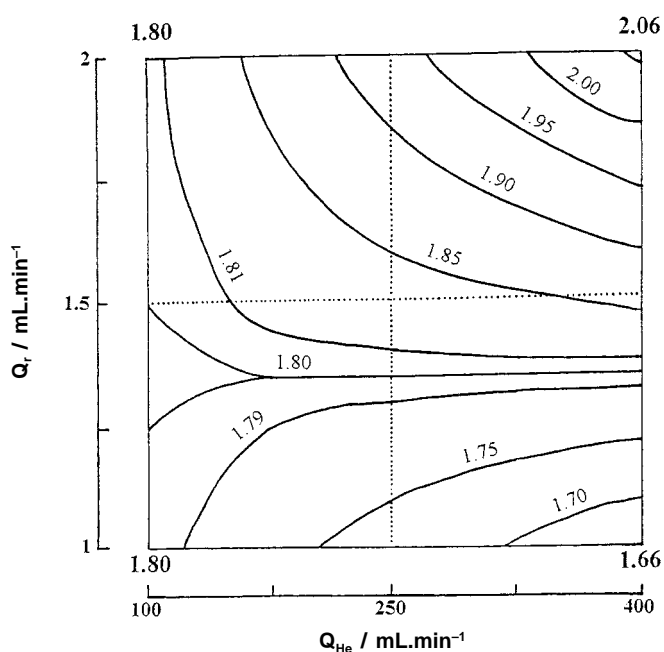


Figure 2. Optimisation relative à Se(VI) : Courbes d'isoréponses de la surface du pic en fonction des débits de  $\text{NaBet}_4$  et d'hélium. La température du générateur est fixée à son niveau bas ( $T_{gd} = 17 \text{ °C}$ ).

Tableau III. Conditions opératoires retenues selon l'influence des facteurs.

Facteurs	(A) : Optimisation pour Se(IV)		Facteurs	(B) : Optimisation pour Se(VI)	
	Influence sur la surface du pic	Conditions opératoires		Influence sur la surface du pic	Conditions opératoires
(1)	++	4 mol L <sup>-1</sup>	(1)		60 s
(2)		2 mL min <sup>-1</sup>	(2)	++	2 mL min <sup>-1</sup>
(3)		20 °C	(3)	+	17 °C
(4)	++	400 mL min <sup>-1</sup>	(4)	++	400 mL min <sup>-1</sup>
(5)		800 °C	(5)		180 s
(6)	--	40 mL min <sup>-1</sup>			
(7)		300 mL min <sup>-1</sup>			

Tableau IV. Performances comparées de la méthode.

	Pour Se(IV)	Pour Se(VI)	Valeurs moyennes d'après la bibliographie [20]
Limites de détection : (IUPAC - $3\sigma$ )			
relatives (ng mL <sup>-1</sup> )	0,03	0,14	0,1
absolues (ng)	1,5	0,7	0,7 à 6
Linéarité (ng)	1,5 - 60	0,7 - 45	0 - 50 à 150
Répétabilité (%) (n = 6)	3,72	5,45	3 à 8

atomique) et sont présentées dans le tableau IV. Les résultats obtenus dans le présent travail se situent parmi les valeurs moyennes citées dans la littérature.

La deuxième étape du processus de validation consiste à appliquer la méthode optimisée au dosage du Se(IV), Se(VI) et de la somme Se(IV) + Se(VI) dans des échantillons synthétiques et environnementaux. Les résultats obtenus sont comparés aux résultats donnés par d'autres méthodes analytiques éprouvées ou à des valeurs de référence. Le tableau V regroupe quelques exemples d'applications pour des échantillons d'eaux, de végétal et de sol. Le bon accord des valeurs montrent la fiabilité de la méthode optimisée, quelle que soit la nature de l'échantillon analysé. La présence d'autres éléments en fortes concentrations n'affecte pas, en particulier, les valeurs de concentrations obtenues.

### Conclusion

La méthode des plans d'expériences a permis une optimisation rapide et efficace du couplage GH-FQ-SAA pour la détermination du sélénium inorganique en traces : 32 expériences et 4 jours de manipulation seulement ont été nécessaires pour évaluer l'influence de 12 paramètres opératoires sur la sensibilité et la précision du couplage. Ainsi, les facteurs de la réaction d'hydruration et les débits du gaz vecteur et des gaz de la flamme se sont révélés être importants.

L'étude de trois réponses (*S*, *S/B* et répétabilité) a également permis d'obtenir un plus grand nombre d'informations sans contrainte expérimentale supplémentaire. Ceci a conduit à une parfaite maîtrise du processus analytique.

Les dosages du sélénium réalisés dans divers échantillons de natures complexes et la qualité des résultats obtenus valident la méthode analytique. Ils démontrent également l'efficacité et la fiabilité de la méthode d'optimisation utilisée.

### Références

- Dubois, F.; Belleville, F. *Path. Biol.* **1988**, *36*, 1017-1024.
- Chappuis, P. In *Les oligoéléments en médecine et biologie*; Lavoisier : Paris, 1991, Chapters 3 and 7.
- Goupy, J. In *La méthode des plans d'expériences*; Dunod, Ed. ; Bordas: Paris, 1988.
- Jones, K. *Int. Lab.* **1986**, *11*, 32-45.
- Feinberg, M. *Anal. Mag.* **1992**, *20*, M23-M25.
- Sado, G.; Sado, M. In *Les plans d'expériences*; Afnor Technique : Paris, 1991.
- Barrado, E.; Vega, M.; Pardo, R.; Grande, P.; Del Valle, J. L. *Water Research* **1996**, *30*(10), 2309-2314.

Tableau V. Quelques exemples d'applications.

	Se(IV)	Se(VI)	Se(IV) + Se(VI)
Eau synthétique ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	26 $\pm$ 1 (28 $\pm$ 2)	59 $\pm$ 4 (55 $\pm$ 3)	85 $\pm$ 3 (83 $\pm$ 1)
Eau naturelle La Roche-Posay ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	9 $\pm$ 1 (10 $\pm$ 1)	51 $\pm$ 4 (47 $\pm$ 1)	60 $\pm$ 3 (57 $\pm$ 1)
CRM 402 (Trèfle blanc) ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )			6,9 $\pm$ 0,6 (6,70 $\pm$ 0,25)
Sol irlandais ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	1,34 $\pm$ 0,01 (1,50 $\pm$ 0,01)		5,94 $\pm$ 0,27 (5,92 $\pm$ 0,57)

( ) Valeurs obtenues par Voltamétrie de Redissolution Cathodique Différentielle Pulsée.

(( )) Valeur de référence ou obtenue par intercomparaison.

- Barrado, E.; Vega, M.; Pardo, R.; Ruipérez, M.; Medina, J. *Anal. Lett.* **1996**, *29*(4), 613-633.
- Carsol, M. A.; Pouliquen, I.; Giamarchi, P.; Lesgards, G.; Sergent, M.; Phan Tan Luu, R. *Analisis* **1996**, *24*, 195-199.
- Belaiche, T.; Rutledge, D. N.; Ducauze, C. J. *Analisis* **1993**, *21*, 243-247.
- Lelièvre, C.; Hennequin, D.; Barillier, D.; Lemasson, F. *Analisis* **1996**, *24*, 39-42.
- Sado, G.; Goupy, J. *Analisis* **1986**, *14*, 389-400.
- Legret, M.; Divet, L. *Analisis* **1988**, *16*, 97-106.
- Lespes, G.; Seby, F.; Sarradin, P. M.; Potin-Gautier, M. J. *Anal. Atom. Spec.* **1994**, *12*(9), 1433-1439.
- Gleyzes, C.; Seby, F.; Lespes, G.; Potin-Gautier, M. *Analisis* **1997**, *25*, 273-278.
- Astruc, A.; Lavigne, R.; Desauziers, V.; Pinel, R.; Astruc, M. *Appl. Organomet. Chem.* **1989**, *3*, 267-271.
- Seby, F.; Potin-Gautier, M.; Castetbon, A. *J. Fr. Hydrol.* **1993**, *24*(1), 81-84.
- Liang, L.; Danilchick, P.; Huang, Z. *Atom. Spectrosc.* **1994**, 151-154.
- Héninger, I.; Potin-Gautier, M.; De Gregori, I.; Pinochet, H. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, *357*, 600-610.
- Séby, F. Ph. D. Thesis, University of Pau, Dec. 1994.