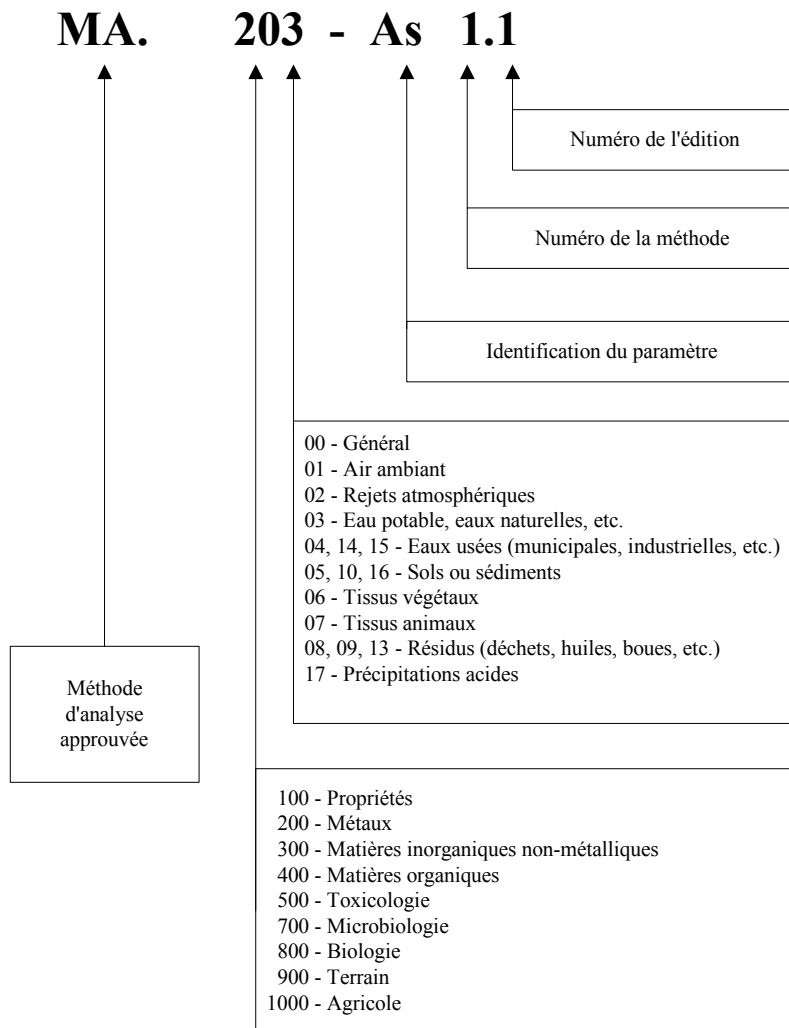


**MA. 200 – As 1.1**  
Édition : 2002-12-19  
Révision : 2004-12-21 (2)

### **Méthode d'analyse**

Détermination de la spéciation de l'arsenic :  
méthode par chromatographe liquide à haute pression  
couplé à un spectromètre de masse à source ionisante  
au plasma d'argon

## Exemple de numérotation :



Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,  
Détermination de la spéciation de l'arsenic : méthode par chromatographe liquide à haute  
pression couplé à un spectromètre de masse à source ionisante au plasma d'argon.  
MA. 200 – As 1.1, Ministère de l'Environnement du Québec, 2004, 15 p.

## TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. FIABILITÉ	6
3.1. Interférence	6
3.2. Limite de détection	6
3.3. Limite de quantification	6
3.4. Sensibilité	7
3.5. Fidélité	7
3.6. Justesse	8
3.7. Pourcentage de récupération	8
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	8
5. APPAREILLAGE	8
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	8
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	11
7.1. Préparation de l'échantillon	11
7.2. Dosage	12
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	13
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	13
8.1. Liquides	13
8.2. Solides	14
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	14
10. BIBLIOGRAPHIE	15



## INTRODUCTION

Les métaux et les métalloïdes se présentent sous différentes formes chimiques. L'analyse de ces différentes formes s'appelle la spéciation. La toxicité de chacun des composés n'étant pas toujours la même, il peut être utile de quantifier dans un échantillon chacune des formes présentes. Puisque l'arsenic est un composé que l'on trouve dans l'environnement, la toxicité des différentes formes d'arsenic est très variable. Cette méthode s'applique donc au dosage de l'arsénite, l'arséniate, le méthyl-arsenate (MMAA), l'acide cacodylique (DMAA) et l'arsénobétaïne.

Pour les échantillons d'eau ou de sol, les principales formes d'arsenic trouvées sont l'arsénite et l'arséniate. Pour les échantillons de matières biologiques, la principale forme trouvée est l'arsénobétaïne.

### 1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer différentes espèces de l'arsenic dans différentes matrices. Le domaine d'étalonnage pour chacune des espèces se situe dans les limites présentées dans le tableau qui suit.

Éléments	Limite inférieure (mg/l)	Limite supérieure (mg/l)
As III	0,020	0,100
As V	0,020	0,100
Arsénobétaïne	0,020	0,100
DMAA	0,020	0,100
MMAA	0,020	0,100

### 2. PRINCIPE ET THÉORIE

Dans une première étape, l'échantillon est traité de façon à solubiliser, si nécessaire, les métaux présents dans la matrice. Dans une seconde étape, la séparation des différentes espèces d'arsenic est effectuée par une colonne dans un chromatographe liquide à haute pression (HPLC). Par la suite, l'échantillon est entraîné dans un plasma d'argon par l'intermédiaire d'une pompe et d'un nébuliseur. Les métaux contenus dans l'échantillon sont atomisés et ionisés dans le plasma. Les ions produits sont introduits dans la chambre du spectromètre de masse où ils sont dirigés par une série de plaques métalliques chargées, séparés par un quadropôle, pour être finalement captés par un détecteur.

La concentration d'un élément à masse spécifique est déterminée en comparant les quantités d'ions captés dans l'échantillon et dans les solutions étalons.

### 3. FIABILITÉ

Les termes suivants sont définis dans le document DR-12-VMC, intitulé « Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie ».

#### 3.1. INTERFÉRENCE

Les interférences les plus fréquentes lors du dosage par ICP-MS sont les interférences polyatomiques et isobariques (ions ou molécules dont la masse est la même que celle mesurée). Ces interférences peuvent être corrigées à l'aide d'équations.

#### 3.2. LIMITE DE DÉTECTION

Les limites de détection pour chacune des espèces de l'arsenic dans les échantillons d'eau sont indiquées dans le tableau suivant.

Paramètre	Eau (mg/l)	Solide (mg/kg)	Matière biologique (mg/kg)
Arsenic III	0,0003	5*	-
DMAA	0,0014	5*	-
MMAA	0,0007	5*	-
Arsenic V	0,0008	5*	-
Arsénobétaïne	0,0003	5*	0,8

\* Ces limites sont des valeurs estimées.

#### 3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

Les limites de quantification pour chacune des espèces de l'arsenic dans les échantillons d'eau sont indiquées dans le tableau suivant.

Paramètre	Eau (mg/l)	Solide (mg/kg)	Matière biologique (mg/kg)
Arsenic III	0,001	15*	-
DMAA	0,005	15*	-
MMAA	0,002	15*	-
Arsenic V	0,003	15*	-
Arsénobétaïne	0,0003	15*	2,7

\* Ces limites sont des valeurs estimées.

### 3.4. SENSIBILITÉ

Les sensibilités pour chacune des espèces de l'arsenic pour une solution étalon sont indiquées dans le tableau suivant :

Paramètre	Concentration (mg/l)	Surface
Arsenic III	0,040	500 000
Arsenic V	0,046	590 000
Arsénobétaïne	0,044	270 000

### 3.5. FIDÉLITÉ

#### 3.5.1. Répliquabilité

La répliquabilité d'une série de mesures pour chacune des espèces de l'arsenic figure dans le tableau suivant.

Paramètre	Eau (mg/l)	Solide (mg/kg)	Matière biologique (mg/kg)
Arsenic III	0,0038 ± 0,0001	-	-
DMAA	0,0038 ± 0,0005	-	-
MMAA	0,0045 ± 0,0002	-	-
Arsenic V	0,0037 ± 0,0003	-	-
Arsénobétaïne	0,00090 ± 0,00009	-	6,1 ± 0,3

#### 3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures pour chacune des espèces de l'arsenic figure dans le tableau suivant.

Paramètre	Eau (mg/l)	Solide (mg/kg)	Matière biologique (mg/kg)
Arsenic III	0,017 ± 0,001	-	-
DMAA	-	-	-
MMAA	-	-	-
Arsenic V	0,015 ± 0,001	-	-
Arsénobétaïne	-	-	18,5 ± 1,7

### 3.6. JUSTESSE

Lors d'essais, l'erreur relative a été de 2,2 % à une concentration de 0,015 mg/l pour l'arsenic III dans l'eau, 0,7 % pour l'arsenic V dans l'eau et 12,6 % pour l'arsénobétaïne dans les poissons.

### 3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Les pourcentages de récupération de l'arsenic III et l'arsenic V dans l'eau ont été respectivement de 77 % et de 108 %.

## 4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Pour les échantillons liquides, prélever l'échantillon dans un contenant opaque de plastique ou de verre exempt de contaminants. Ajouter 5 ml d'une solution d'EDTA 0,250 M par 100 ml d'échantillon. Conserver les échantillons à 4 °C et à l'abri de la lumière. Pour les échantillons solides, conserver également les échantillons à 4 °C et à l'abri de la lumière. Pour les matières biologiques, conserver les échantillons au congélateur.

Le délai de conservation pour les échantillons liquides ne doit pas excéder 14 jours. Pour les solides, le délai de conservation ne doit pas excéder 6 mois.

## 5. **APPAREILLAGE**

- 5.1. Spectromètre de masse à source ionisante au plasma d'argon, muni d'un échantillonneur automatique (ICP-MS).
- 5.2. Chromatographe liquide à haute pression (HPLC) incluant une colonne chromatographique, modèle AS-14, 4 mm × 250 mm, provenant de la compagnie Dionex.
- 5.3. Bloc digesteur.
- 5.4. Bain à ultrasons.

## 6. **RÉACTIFS ET ÉTALONS**

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S., à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des étalons est de l'eau distillée ou déminéralisée.

À moins d'indication contraire, les solutions préparées peuvent se conserver indéfiniment à la température ambiante. Cependant, elles doivent être refaites si un changement de couleur est noté ou s'il y a formation de précipité.

## Réactifs pour digestion

- 6.1. Acide phosphorique,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (CAS n° 7664-38-2)
- 6.2. Bicarbonate d'ammonium,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (CAS n° 1066-33-7)
- 6.3. Hydroxyde d'ammonium,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (CAS n° 1336-21-6)
- 6.4. Acide tartrique (CAS n° 133-37-9)
- 6.5. Méthanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$  (CAS n° 67-56-1)
- 6.6. Solutions tampons pour étalonner le pH-mètre
- 6.7. Arsenite de sodium,  $\text{NaAsO}_2$  (CAS n° 7784-46-5)
- 6.8. Arsenate de sodium dibasique heptahydraté,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (CAS n° 10048-95-0)
- 6.9. Acide cacodylique (DMAA),  $\text{C}_2\text{H}_7\text{AsO}_2$  (CAS n° 75-60-5)
- 6.10. Méthyl-arsenate de sodium (MMAA),  $\text{CH}_3\text{AsNa}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (CAS n° 124-58-3)
- 6.11. Arsénobétaïne (CAS n° 64436-13-1)
- 6.12. Éthylène diamine tétraacétate disodium (CAS n° 139-33-3)
- 6.13. Solution d'acide phosphorique 15 %

Dans une fiole jaugée de 500 ml, diluer 75 ml d'acide phosphorique (*cf.* 6.1) dans environ 200 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

- 6.14. Solution d'hydroxyde d'ammonium 10 %

Dans une fiole jaugée de 100 ml, diluer 10 ml d'hydroxyde d'ammonium (*cf.* 6.3) dans environ 70 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

- 6.15. Solution de méthanol 50 %

Dans une fiole jaugée de 500 ml, diluer 250 ml de méthanol (*cf.* 6.5) dans environ 200 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

- 6.16. Solution d'EDTA 0,250 M

Dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre 9,3 g d'éthylène diamine tétraacétate de disodium (*cf.* 6.12) dans 80 ml d'eau et compléter au trait de jauge. Cette solution est utilisée comme agent de préservation.

6.17. Solution d'éluant A pour le HPLC

Dissoudre 0,158 g de bicarbonate d'ammonium (cf. 6.2) dans environ 800 ml d'eau. Introduire l'électrode de verre et ajuster le pH à  $8,20 \pm 0,05$  avec la solution d'hydroxyde d'ammonium 10 % (cf. 6.14). Verser dans un ballon jaugé de 1000 ml et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution se conserve 48 heures.

**Note – Le pH-mètre doit être préalablement calibré avec des solutions tampons (cf. 6.6).**

6.18. Solution d'éluant B pour le HPLC

Dissoudre 0,158 g de bicarbonate d'ammonium (cf. 6.2) et 6,752 g d'acide tartrique (cf. 6.4) dans environ 800 ml d'eau. Introduire l'électrode de verre et ajuster le pH à  $8,20 \pm 0,05$  avec la solution d'hydroxyde d'ammonium 10 % (cf. 6.14). Verser dans un ballon jaugé de 1 000 ml et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution se conserve 48 heures.

**Note – Le pH-mètre doit être préalablement calibré avec des solutions tampons (cf. 6.6).**

6.19. Solution étalon d'arsenic III de 100 mg/l As

Dans une fiole jaugée de 250 ml, dissoudre 0,0434 g d'arsenite de sodium (cf. 6.7) dans environ 100 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.20. Solution étalon d'arsenic V de 100 mg/l As

Dans une fiole jaugée de 250 ml, dissoudre 0,0833 g d'arsenate de sodium heptahydraté (cf. 6.8) dans environ 100 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.21. Solution étale de DMAA (acide cacodylique) de 100 mg/l As

Dans une fiole jaugée de 250 ml, dissoudre 0,046 g d'acide cacodylique (cf. 6.9) dans environ 100 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.22. Solution étalon de MMAA (méthyl-arsenate de sodium) de 100 mg/l As

Dans une fiole jaugée de 250 ml, dissoudre 0,097 g de méthyl-arsenate de sodium (cf. 6.10) dans environ 100 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.23. Solution d'arsénobétaïne de 100 mg/l As

Dans une fiole jaugée de 250 ml, dissoudre 0,059 g d'arsénobétaïne (cf. 6.11) dans environ 100 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

#### 6.24. Solution combinée de As III, As V, DMAA et MMAA de 1 mg/l

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire 1 ml de chacune des solutions de As III (cf. 6.19), As V (cf. 6.20), DMAA (cf. 6.21), MMAA (cf. 6.22) et d'arsénobétaïne (cf. 6.23) dans environ 80 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution doit être préparée quotidiennement.

**Note – Si uniquement le dosage de l'arsenic (III) et l'arsenic (V) est demandé, il n'est pas nécessaire d'ajouter le DMAA, le MMAA et l'arsénobétaïne à la solution combinée.**

#### 6.25. Solution étalon d'arsenic de 0,020 mg/l As, 0,050 mg/l As et 0,100 mg/l As

Préparer des solutions étalons combinées d'arsenic de 0,020, 0,050 et 0,100 mg/l As en diluant la solution combinée d'arsenic de 1 mg/l (cf. 6.24) par des facteurs de 50, 20 et 10 et en ajoutant 5 ml de la solution d'EDTA 0,250 M (cf. 6.16). Un exemple pour la préparation de ces solutions suit.

Solution étalon	Volume solution de 1 mg/l (cf. 6.24) (ml)	Volume final (ml)	Concentration finale (mg/l)
1	0	100	0
2	2	100	0,020
3	5	100	0,050
4	10	100	0,100

## 7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des « Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie », DR-12-SCA-01, sont suivies afin de s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

### 7.1. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

**Note – La préparation doit se faire sous une hotte.**

– Une solution témoin est préparée de la même façon que les échantillons.

#### 7.1.1. Liquides aqueux ne nécessitant pas de digestion

– L'échantillon est filtré sur une membrane de 0,45 mm.

### 7.1.2. Liquides aqueux nécessitant une digestion (s'il y a présence d'une grande quantité de solides en suspension)

- Introduire 40 ml d'échantillon dans un tube de 50 ml.
- Ajouter 7,5 ml de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (cf.6.1).
- Fermer le tube et faire chauffer dans le bloc digesteur à 95 °C pendant une heure.
- Laisser refroidir et compléter à 50 ml avec de l'eau.

### 7.1.3. Échantillons solides

**Note – Pour les solides, il est préférable de ne pas sécher l'échantillon afin de ne pas modifier la concentration des différentes formes d'arsenic. La digestion devrait se faire sur une portion d'échantillon non séchée et le pourcentage d'humidité sur une autre portion de l'échantillon.**

- Pour les échantillons de sol à analyser, tamiser l'échantillon avec un tamis de 2 mm.
- Peser environ 0,25 g exactement de solide dans un becher.
- Ajouter 50 ml de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 15 % (cf. 6.13).
- Placer un verre de montre et chauffer à reflux pendant une heure. Ne pas faire bouillir vigoureusement.
- Laisser refroidir, transférer dans un ballon de 100 ml et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

### 7.1.4. Matières biologiques

- Peser environ 1,0 g exactement de solide dans une éprouvette.
- Ajouter 10 ml de méthanol 50 % (cf. 6.15).
- Visser le bouchon sans trop le serrer et placer dans un bain à ultrasons pendant 45 minutes.
- Laisser refroidir et filtrer l'échantillon avec une seringue et un filtre de 0,8 µm.

## 7.2. DOSAGE

- L'échantillon est analysé par chromatographie liquide à haute pression couplée à un spectromètre de masse à source ionisante au plasma d'argon. Avant l'injection, les échantillons sont dilués par un facteur minimum de 10.

Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

Colonne : Ionpack AS-14 (Dionex)

Éluants : Éluant A : Solution de bicarbonate d'ammonium 0,158 g/l  
Éluant B : Solution de bicarbonate d'ammonium 0,158 g/l  
et d'acide tartrique 6,752 g/l

Programmation des éluants :

Temps (min)	Éluant A (%)	Éluant B (%)
0	95	5
2,5	95	5
4,0	0	100
5,75	0	100
6,0	95	5

Débit : 1,0 ml/min

Volume injecté : 50 µl

### 7.3. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

- Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour la détermination des métaux.

## 8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats d'analyse sont obtenus et traités par un système informatisé de traitement de données.

### 8.1. LIQUIDES

Les résultats de chaque forme d'arsenic exprimés en mg/l sont déterminés comme suit :

$$D = \frac{A \times B}{C} \times F$$

où

- D : concentration de l'arsenic dans l'échantillon (mg/l);
- A : concentration de l'arsenic dans la solution dosée (mg/l);
- B : volume final de l'échantillon (ml);
- C : volume initial de l'échantillon (ml);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

## 8.2. SOLIDES

Les résultats de chaque forme d'arsenic exprimés en mg/kg base sèche sont déterminés comme suit :

$$D = \frac{A \times B}{C} \times F$$

où

- D : concentration de l'arsenic dans l'échantillon (mg/kg);
- A : concentration de l'arsenic dans la solution dosée (mg/l);
- B : volume final de l'échantillon (ml);
- F : facteur de dilution, si nécessaire;
- C : poids d'échantillon utilisé exprimé sur base sèche (g).

## 9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés dans cette section sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

Pour les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les critères sont définis par le responsable désigné.

Les résultats des duplicata et des replica des échantillons aqueux ne doivent pas varier de plus de 0,1 mg/l si la concentration est inférieure à 10 fois la limite de quantification et de 20 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification. Pour les autres matrices, les duplicata et les replica ne doivent pas différer de plus de 3 fois la limite de quantification si la concentration est inférieure à 10 fois la limite de quantification et de 30 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification 30 % entre eux.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement des composés d'intérêt entre 70 % et 130 %.

Le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure à la solution étalon ayant la concentration la plus faible.

Les résultats des étalons de vérification ne doivent pas varier de plus de 15 %.

## 10. BIBLIOGRAPHIE

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie, DR-12-SCA-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Modes de prélèvement et de conservation pour les échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses, DR-09-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

HEWLETT PACKARD, HP 4500 Chem Station, Operator's Manual, Revision 3.2, 1996.

HEWLETT PACKARD, HP 4500 Application Handbook, Revision 1.1, 1996.

LINDEMANN T ET AL., Fresenius J. Anal. Chem., Simultaneous determination of arsenic, selenium and antimony species using HPLC/ICP-MS, vol. 364, p. 462-466, 1999.