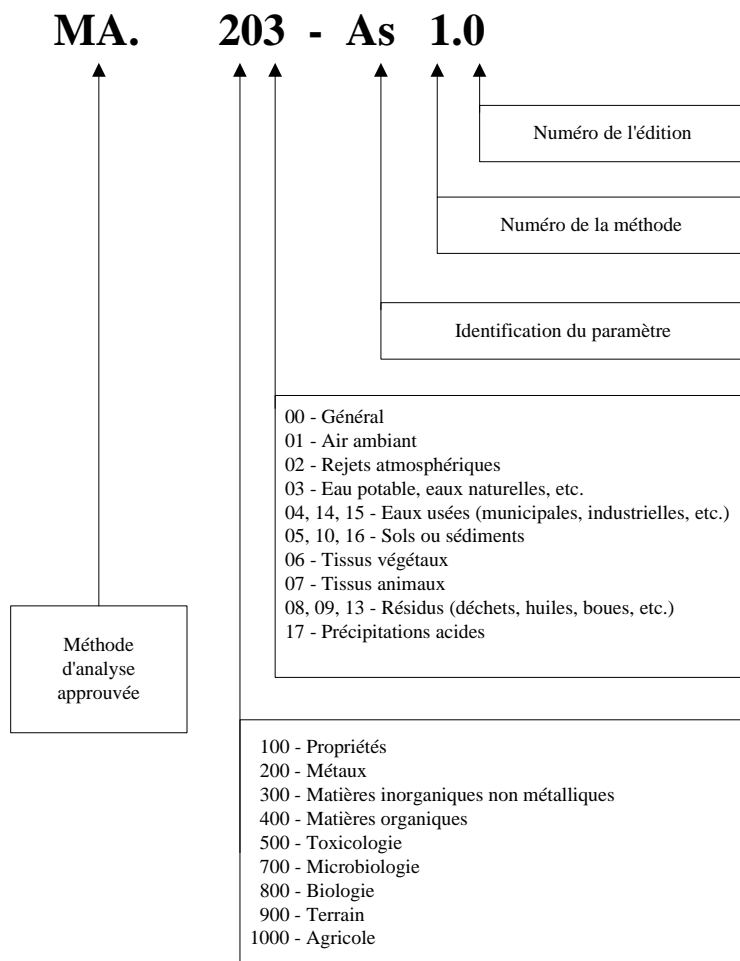


**MA. 200 – As 1.1**  
Édition : 2002-12-19  
Révision : 2006-11-09 (3)

### **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 :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

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, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2006, 12 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	6
3.5. Répétabilité	7
3.6. Justesse	7
3.7. Pourcentage de récupération	7
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	7
5. APPAREILLAGE	8
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	8
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	10
7.1. Préparation de l'échantillon	10
7.2. Dosage	10
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	11
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	11
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	11
10. BIBLIOGRAPHIE	12



## INTRODUCTION

Dans l'environnement, les métaux et les métalloïdes se présentent sous différentes formes chimiques. La spéciation chimique permet l'identification et de la quantification de ces différentes espèces. Pour un même métal ou métalloïde, 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 et de l'arséniate.

Pour les échantillons d'eau les principales formes d'arsenic trouvées sont l'arsénite et l'arséniate.

### 1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination de l'arsenic III et de l'arsenic V dans l'eau. Le domaine d'application pour chacune des espèces est indiqué dans le tableau qui suit.

Éléments	Limite inférieure (mg/l)	Limite supérieure (mg/l)
As III dissous	0,003	0,100
As III soluble à l'acide	0,005	1,00
As V dissous	0,003	0,100
As V soluble à l'acide	0,005	1,00

Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons avant le dosage.

### 2. PRINCIPE ET THÉORIE

Dans une première étape, l'échantillon est filtré si nécessaire pour les métaux dissous. Pour les métaux solubles à l'acide, l'échantillon acidifié avec de l'acide chlorhydrique est filtré si nécessaire.

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 quadropole, 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 l'arsenic III et l'arsenic V sont indiquées dans le tableau suivant :

Nature de l'échantillon	As III	As V
Métaux dissous	0,0003 mg/l	0,0006 mg/l
Métaux solubles à l'acide	0,003 mg/l	0,003 mg/l

D'une façon pratique, la limite de détection rapportée sur les certificats est de 0,003 mg/l pour l'arsenic dissous et de 0,005 mg/l pour l'arsenic soluble à l'acide.

#### 3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

Les limites de quantification pour l'arsenic III et l'arsenic V sont indiquées dans le tableau suivant :

Nature de l'échantillon	As III	As V
Métaux dissous	0,001 mg/l	0,002 mg/l
Métaux solubles à l'acide	0,009 mg/l	0,011 mg/l

#### 3.4. SENSIBILITÉ

Les pentes obtenues pour chacune des espèces de l'arsenic sont indiquées dans le tableau suivant :

Paramètre	Pente (surface/( $\mu$ g/l))
Arsenic III	10 600 000
Arsenic V	12 000 000

### 3.5. RÉPÉTABILITÉ

La répétabilité pour l'arsenic III et l'arsenic V est indiquée dans le tableau suivant :

Nature de l'échantillon	As III	As V
Métaux dissous	0,015 ± 0,001 mg/l	0,016 ± 0,001 mg/l
Métaux solubles à l'acide	0,015 ± 0,002 mg/l	0,018 ± 0,002 mg/l

### 3.6. JUSTESSE

La justesse pour l'arsenic III et l'arsenic V est indiquée dans le tableau suivant :

Nature de l'échantillon	As III	As V
Métaux dissous	99,6 %	92,6 %
Métaux solubles à l'acide	100,0 %	103,9 %

### 3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Le pourcentage de récupération pour l'arsenic III et l'arsenic V est indiqué dans le tableau suivant :

Nature de l'échantillon	As III	As V
Métaux dissous	82 %	88 %
Métaux solubles à l'acide	103 %	110 %

## 4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Prélever l'échantillon dans un contenant opaque de plastique ou de verre exempt de contaminants.

Pour l'arsenic dissous, la filtration de l'échantillon sur une membrane de 0,45 µm doit être effectuée le plus rapidement possible. Après filtration, ajouter 1 ml d'une solution d'EDTA 0,250 M par 100 ml d'échantillon. Pour l'arsenic soluble à l'acide, ajouter 1 ml d'une solution d'EDTA 0,250 M et 1 ml d'acide chlorhydrique 6 N par 100 ml d'échantillon.

Conserver les échantillons à 4 °C. Le délai de conservation ne doit pas excéder 3 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
- 5.3. pH-mètre avec une électrode pour mesurer le pH

## 6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, 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 chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)
- 6.2. Hydroxyde d'ammonium, NH<sub>4</sub>OH (CAS n° 1336-21-6)
- 6.3. Bicarbonate d'ammonium, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> (CAS n° 1066-33-7)
- 6.4. Acide tartrique (CAS n° 133-37-9)
- 6.5. Éthylène diamine tétraacétate disodium, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 2H<sub>2</sub>O (CAS n° 6381-92-6)
- 6.6. Solutions tampons pour étalonner le pH-mètre
- 6.7. Arsénite de sodium, NaAsO<sub>2</sub> (CAS n° 7784-46-5)
- 6.8. Arséniate de sodium dibasique heptahydraté, Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> • 7H<sub>2</sub>O (CAS n° 10048-95-0)
- 6.9. Solution d'hydroxyde d'ammonium 10 %

Dans une fiole jaugée de 100 ml, diluer 10 ml d'hydroxyde d'ammonium (*cf.* 6.2) dans environ 70 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

- 6.10. Solution d'EDTA 0,250 M

Dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre 9,3 g d'éthylène diamine tétraacétate de disodium (*cf.* 6.5) dans environ 80 ml d'eau et compléter au trait de jauge.

6.11. Solution d'acide chlorhydrique 6 N

Dans une fiole jaugée de 100 ml, verser 50 ml d'acide chlorhydrique (cf. 6.1) dans 30 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.12. 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. 6.9). 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 les solutions tampons (cf. 6.6).**

Cette solution se conserve 48 heures.

6.13. Solution d'éluant B pour le HPLC

Dissoudre 0,158 g de bicarbonate d'ammonium (cf. 6.2) et 6,75 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. 6.9). 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).**

Cette solution se conserve 48 heures.

6.14. Solution étalon d'arsenic III de 1 000 mg/l As

Dans une fiole jaugée de 250 ml, dissoudre 0,434 g d'arsénite de sodium (cf. 6.7) dans environ 100 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

**Note – Cette solution se conserve 1 an dans une bouteille ambrée.**

6.15. Solution étalon d'arsenic V de 1 000 mg/l As

Dans une fiole jaugée de 250 ml, dissoudre 1,04 g d'arséniat de sodium heptahydraté (cf. 6.8) dans environ 100 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

**Note – Cette solution se conserve 1 an dans une bouteille ambrée.**

6.16. Solution combinée de As III et As V de 10 mg/l

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire 1 ml de chacune des solutions de As III (cf. 6.14) et As V (cf. 6.15) dans environ 80 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution doit être préparée quotidiennement.

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

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, ajouter 0, 0,2, 0,5 et 1,0 de la solution combinée d'arsenic de 10 mg/l (cf. 6.15). Ajouter 1 ml de la solution d'EDTA 0,250 M (cf. 6.10) et compléter avec de l'eau.

**Note – Si les échantillons contiennent de l'acide chlorhydrique comme agent de préservation, ajouter 1 ml de la solution d'acide chlorhydrique 6 N (cf. 6.11).**

## 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. Arsenic dissous (échantillon d'eau souterraine)

– L'échantillon est filtré, si nécessaire, sur une membrane de 0,45 µm.

#### 7.1.2. Arsenic soluble à l'acide (échantillon d'eau de surface ou usée)

– L'échantillon acidifié avec l'acide chlorhydrique est filtré, si nécessaire, sur une membrane de 0,45 µm. Aucune autre digestion ne doit être effectuée afin d'éviter le changement du As III en As V.

### 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. Pour les échantillons liquides contenant de l'acide chlorhydrique, diluer par un facteur de 10 avant le dosage.

Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

Colonne : Yokogawa Excelpak

Éluants : Éluent 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 6,75 g/l

Programmation des éluants :

Temps (min)	Éluant A (%)	Éluant B (%)
0	97,5	2,5
2,5	97,5	2,5
6,0	60	40
6,75	60	40
7,0	97,5	2,5

Débit : 1,0 ml/min

Volume injecté : 50 µl

En utilisant ces conditions, le temps de rétention pour l'arsenic III est d'environ 2,2 minutes et celui pour l'arsenic V de 7,5 minutes.

### 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.

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

$$D = A \times F$$

où

D : concentration de l'arsenic dans l'échantillon (mg/l);

A : concentration de l'arsenic dans la solution dosée (mg/l);

F : facteur de dilution, si nécessaire.

## 9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés dans cette section sont définis dans le 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 répliqués 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.

La présence d'agents réducteurs ou oxydants dans les échantillons peut transformer les différentes formes d'arsenic dans l'échantillon avant le dosage. Il est donc difficile de fixer des critères pour le recouvrement des composés d'intérêt.

Le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure à 0,010 mg/l dans la solution dosée.

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.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Terminologie recommandée pour l'analyse des métaux, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2006, 12 p.

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

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

GARBARINO J. ET AL., Methods of analysis by the U.S. Geological Survey National Water Quality Laboratory – Arsenic speciation in natural water samples using laboratory and field methods, U.S. Geological Survey, 2002.

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