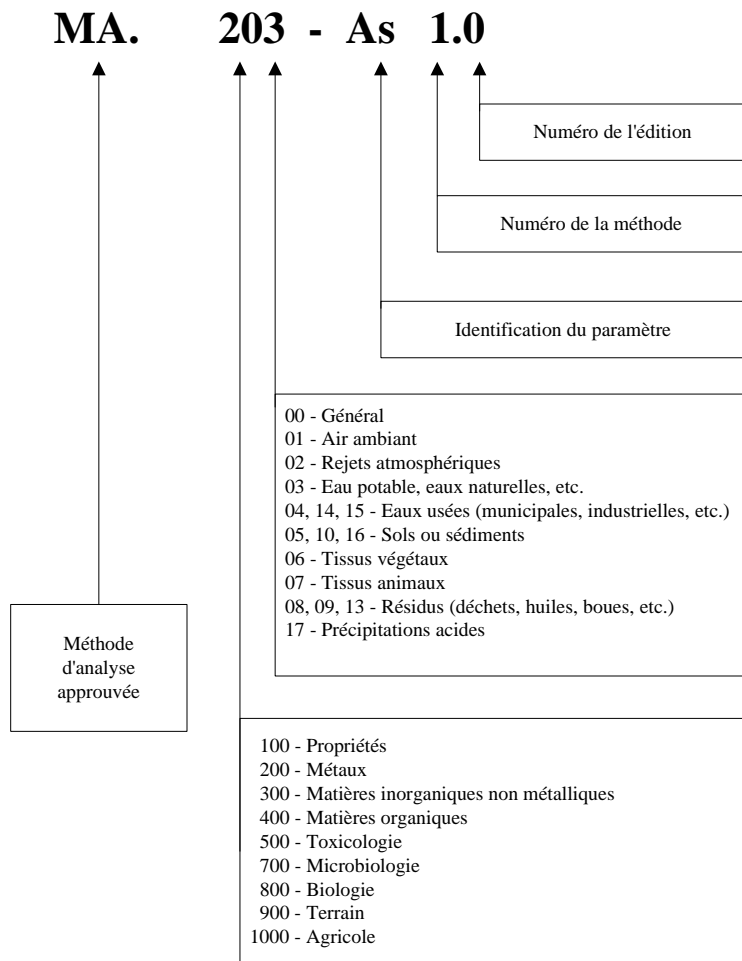


MA. 200 – Sb 1.1
Édition : 2003-12-16
Révision : 2006-11-09 (2)

Méthode d'analyse

Détermination de la spéciation de l'antimoine :
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'antimoine : méthode par chromatographe liquide à haute pression couplé à un spectromètre de masse à source ionisante au plasma d'argon.
MA. 200 – Sb 1.1, Rév. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2006, 13 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. Fidélité	7
3.6. Justesse	7
3.7. Pourcentage de récupération	7
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	8
5. APPAREILLAGE	8
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	8
7. PROTOCOLE D'ANALYSEANALYSE	11
7.1. Préparation de l'échantillon	11
7.2. Dosage	11
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	12
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	12
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	12
10. BIBLIOGRAPHIE	13

INTRODUCTION

Dans l'environnement, les métaux et les métalloïdes existent 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 intéressant de quantifier dans un échantillon chacune des espèces présentes. L'antimoine est un composé que l'on trouve dans l'environnement sous forme d'antimoine III et d'antimoine V principalement et la toxicité de chacune de ces espèces est très différente.

Le Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés (Q-2, r. 6.01) demande d'analyser l'antimoine III dans les eaux souterraines et les eaux de surface comme mesure de surveillance.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination de l'antimoine III et de l'antimoine V. Le domaine d'application pour chacune des espèces est indiqué dans le tableau suivant :

Éléments	Limite inférieure (mg/l)	Limite supérieure (mg/l)
Sb III dissous	0,003	0,100
Sb III soluble à l'acide	0,010	1,00
Sb V dissous	0,003	0,100
Sb V soluble à l'acide	0,010	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'antimoine 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'antimoine III et l'antimoine V sont indiquées dans le tableau suivant :

Nature de l'échantillon	Sb III	Sb V
Métaux dissous	0,0003 mg/l	0,0003 mg/l
Métaux solubles à l'acide	0,003 mg/l	0,010 mg/l

D'une façon pratique, la limite de détection rapportée sur les certificats est de 0,003 mg/l pour les eaux naturelles et de 0,010 mg/l pour les eaux usées.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

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

Nature de l'échantillon	Sb III	Sb V
Métaux dissous	0,0009 mg/l	0,0009 mg/l
Métaux solubles à l'acide	0,009 mg/l	0,035 mg/l

3.4. SENSIBILITÉ

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

Paramètre	Pente (surface/(μ g/l))
Antimoine III	4 760 000
Antimoine V	6 910 000

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

La répliquabilité pour l'antimoine III et l'antimoine V est indiquée dans le tableau suivant :

Nature de l'échantillon	Sb III	Sb V
Métaux dissous	0,0018 ± 0,0001 mg/l	0,0023 ± 0,0001 mg/l
Métaux solubles à l'acide	0,021 ± 0,001 mg/l	0,057 ± 0,003 mg/l

3.5.2. Répétabilité

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

Nature de l'échantillon	Sb III	Sb V
Métaux dissous	0,025 ± 0,003 mg/l	0,028 ± 0,003 mg/l
Métaux solubles à l'acide	0,027 ± 0,007 mg/l	0,026 ± 0,001 mg/l

3.6. JUSTESSE

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

Nature de l'échantillon	Sb III	Sb V
Métaux dissous	101,2 %	111,0 %
Métaux solubles à l'acide	108,0 %	102,0 %

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

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

Nature de l'échantillon	Sb III	Sb V
Métaux dissous	102 %	107 %
Métaux solubles à l'acide	90 %	ND

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

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

Pour l'antimoine 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'antimoine 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 14 jours.

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.

- 6.1. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)
- 6.2. Hydroxyde d'ammonium, NH₄OH (CAS n° 1336-21-6)
- 6.3. Bicarbonate d'ammonium, NH₄HCO₃ (CAS n° 1066-37-7)
- 6.4. Acide tartrique (CAS n° 87-69-4)
- 6.5. Éthylène diamine tétraacétate de disodium, C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈ 2H₂O (CAS n° 6381-92-6)
- 6.6. Solutions tampons pour étalonner le pH-mètre
- 6.7. Antimoniote de potassium, KSb(OH)₆ (CAS n° 12208-13-8) ou solution étalon d'antimoine V 1 000 mg/l

6.8. Tartrate de potassium et d'antimoine trihydraté, $C_8H_{14}K_2O_{12}Sb_2 \cdot 3H_2O$ (CAS n° 1336-21-6) ou solution étalon d'antimoine III 1 000 mg/l

6.9. Solution 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 avec de l'eau.

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. 6.3) 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.

Note – Le pH-mètre doit être préalablement calibré avec les solutions tampon (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. 6.3) 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.

Note – Le pH-mètre doit être préalablement calibré avec les solutions tampon (cf. 6.6).

Cette solution se conserve 48 heures.

6.14. Solution étalon d'antimoine V de 1 000 mg/l

Utiliser une solution commerciale de 1 000 mg/l ou préparer comme suit :

Dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre 0,2159 g d'antimoniate de potassium (cf. 6.6) dans environ 80 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'antimoine III de 1 000 mg/l

Utiliser une solution commerciale de 1 000 mg/l ou préparer comme suit :

Dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre 0,2741 g de tartrate de potassium et d'antimoine trihydraté (cf. 6.8) dans environ 80 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 étalon d'antimoine V de 10 mg/l

Dans une fiole jaugée de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau, ajouter 1 ml de la solution d'antimoine V de 1 000 mg/l (cf. 6.14) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve 48 heures.

6.17. Solution étalon d'antimoine III de 10 mg/l

Dans une fiole jaugée de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau, ajouter 1 ml de la solution d'antimoine III de 1 000 mg/l (cf. 6.15) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve 48 heures.

6.18. Solutions étalons d'antimoine III

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, ajouter 0, 0,2, 0,5 et 1,0 de la solution d'antimoine III de 10 mg/l (cf. 6.17). 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).

Ces solutions se conservent 24 heures.

6.19. Solutions étalons d'antimoine V

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, ajouter 0, 0,2, 0,5 et 1,0 de la solution d'antimoine V de 10 mg/l (cf. 6.16). 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).

Ces solutions se conservent 24 heures.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE 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

7.1.1. Antimoine dissous (échantillon d'eau souterraine)

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

7.1.2. Antimoine 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 Sb III en Sb 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 : Ionpac AS-4

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 6,75 g/l

Programmation des éluants :

Temps (min)	Éluant A (%)	Éluant B (%)
0	75	25
0,7	75	25
5,0	25	75
5,50	25	75
5,75	75	25

Débit : 1,0 ml/min

Volume injecté : 50 µl

En utilisant ces conditions, le temps de rétention pour l'antimoine III est d'environ 5,3 minutes et celui pour l'antimoine V de 1,6 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'antimoine exprimés en mg/l sont déterminés comme suit :

$$D = A \times F$$

où

- D : concentration de l'antimoine dans l'échantillon (mg/l);
- A : concentration de l'antimoine dans la solution dosée (mg/l);
- F : facteur de dilution de la solution dosée, 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'antimoine 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, 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.

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

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

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