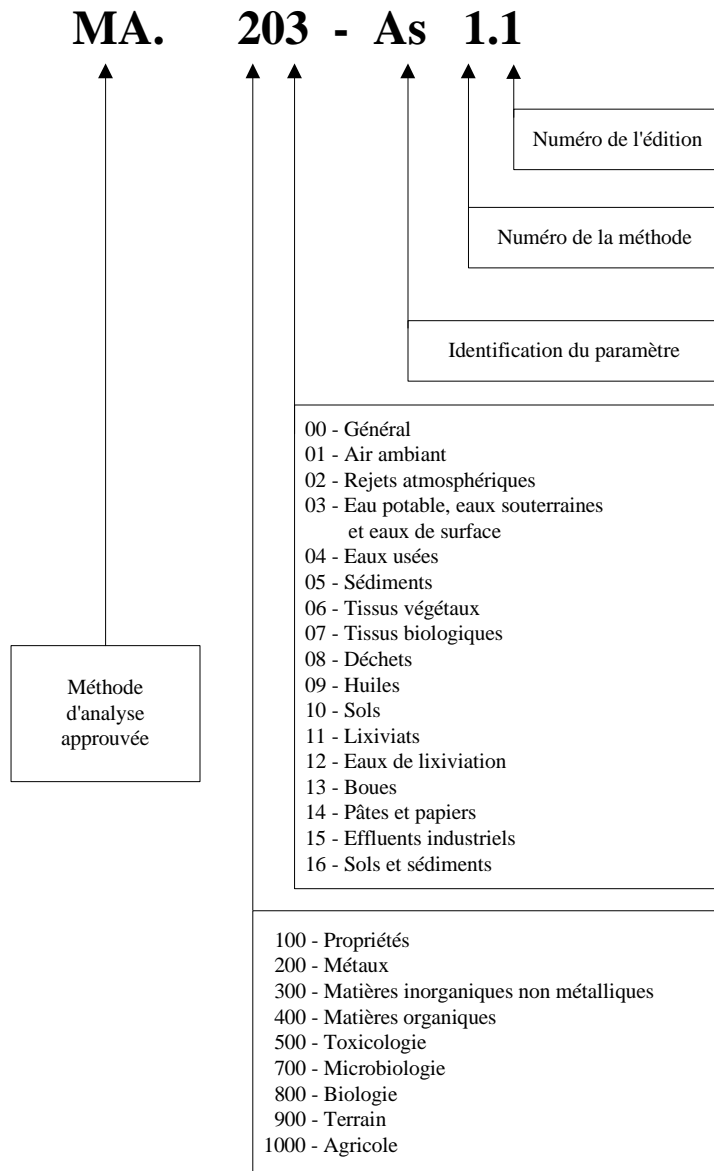


MA. 203 – As 1.0
Édition : 1999-02-10
Révision : 2003-12-11 (1)

Méthode d'analyse
Détermination de l'arsenic dans l'eau;
Méthode automatisée par spectrophotométrie
d'absorption atomique et formation d'hydrures

Exemple de numérotation :



ÉDITION APPROUVÉE LE : 10 février 1999

Historique de la méthode

Ce document remplace l'édition émise le 1^{er} octobre 1987.

Reproduction et traduction, même partielles, interdites sans l'autorisation du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, ministère de l'Environnement du Québec.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Détermination de l'arsenic dans l'eau; Méthode automatisée par spectrophotométrie d'absorption atomique et formation d'hydrures. MA. 203 – As 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 17 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	7
3.1. Interférence	7
3.2. Limite de détection	8
3.3. Limite de quantification	8
3.4. Sensibilité	8
3.5. Fidélité	8
3.6. Justesse	8
3.7. Pourcentage de récupération	8
4. CONSERVATION	9
5. APPAREILLAGE	9
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	9
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	11
7.1. Dosage	11
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	13
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	14
10. BIBLIOGRAPHIE	14
Figure 1 - Schéma du système de dosage automatisé de l'arsenic	17

INTRODUCTION

L'arsenic est très répandu dans les minéraux, où il existe à l'état trivalent ou pentavalent. Sa concentration moyenne dans la croûte terrestre est de 2 mg/kg.

Dans l'environnement, l'arsenic provient principalement des déchets industriels (exploitation de mines, raffinage et autres industries connexes), de l'érosion des minéraux ainsi que des insecticides et des herbicides utilisés pour le traitement des terres agricoles.

Au Québec, dans les eaux des rivières, les concentrations mesurées varient généralement entre < 1,0 et 3,0 µg/l As. La concentration de l'arsenic dans l'eau est mesurée pour différentes activités et applications réglementaires du ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec dont le Règlement sur l'eau potable et la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination de l'arsenic dans les eaux souterraines, les eaux de surface et l'eau potable.

La plage d'étalonnage se situe entre 0 et 50 µg/l As. Le domaine d'application peut être étendu en effectuant les dilutions appropriées.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

La détermination de l'arsenic est réalisée en deux étapes. Dans la première étape, toutes les formes de l'arsenic à l'état pentavalent sont réduites à l'état trivalent avec de l'iodure de sodium. Dans la seconde, l'arsenic est transformé en hydruure volatil en faisant réagir l'échantillon avec du borohydruure de sodium (NaBH₄) en milieu acide. L'arsine formée est ensuite oxydée en arsenic élémentaire dans une cellule chauffée.

L'arsenic contenu dans la cellule est dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique. La concentration de l'échantillon est déterminée en comparant les absorbances des échantillons et celles d'une gamme de 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

Le cuivre, le plomb et le nickel interfèrent à des concentrations plus grandes que 1,0 mg/l, alors que l'argent, l'or, le platine et le palladium interfèrent à des concentrations supérieures à 0,1 mg/l. De plus, le bismuth, l'antimoine, l'étain et le tellure interfèrent à des concentrations comprises entre 0,1 et 1,0 mg/l.

Lorsqu'il y a présence d'interférences empêchant le dosage de l'arsenic, procéder à des dilutions de l'échantillon. Si les interférences ne peuvent être contrées par des dilutions, traiter l'échantillon en milieu basique de la façon suivante : ajuster le pH de l'échantillon à 12, filtrer, et acidifier l'échantillon à $\text{pH} < 2$ en ajoutant environ 0,5 ml de HNO_3 50 % (V/V) par échantillon de 125 ml.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection est de 0,66 $\mu\text{g/l}$ As. Cette valeur a été arrondie à 1,0 $\mu\text{g/l}$ pour les applications courantes.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 2,21 $\mu\text{g/l}$ As. Cette valeur a été arrondie à 3 $\mu\text{g/l}$ As pour les applications courantes.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité moyenne a été calculée à 1,7 unité/ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ As.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

La répliquabilité d'une série de mesures ($n = 10$) a été de $\pm 0,28$ $\mu\text{g/l}$ As à une concentration de 19,5 $\mu\text{g/l}$ As.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures ($n = 10$) a été de $\pm 0,054$ $\mu\text{g/l}$ As à une concentration de 1,2 $\mu\text{g/l}$ As.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais ($n = 10$), la justesse a été 96 % à une concentration de 27,8 $\mu\text{g/l}$.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Le taux de récupération par cette procédure de dosage a été de 107 % pour un ajout de 10 $\mu\text{g/l}$ As.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre. Acidifier l'échantillon à $\text{pH} < 2$ en ajoutant environ 0,5 ml de HNO_3 50 % (V/V) par échantillon de 125 ml. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

5. APPAREILLAGE

Les marques de commerce apparaissant ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement.

- 5.1. Échantillonneur de marque Technicon, modèle II
- 5.2. Pompe péristaltique de marque Technicon, modèle III
- 5.3. Système pour la réaction (figure 1)
- 5.4. Spectrophotomètre d'absorption atomique de marque Perkin-Elmer, modèle 603
- 5.5. Brûleur ayant une fente de 4 pouces
- 5.6. Cellule de quartz de marque Perkin-Elmer (cat. n° 094-415)
- 5.7. Support à cellule de marque Perkin-Elmer (cat. n° 087-355)
- 5.8. Lampe E.D.L. pour l'arsenic
- 5.9. Boîte d'alimentation pour une lampe E.D.L., de marque Perkin-Elmer EDL, System 2
- 5.10. Débitmètre réglable de 0 - 150 mm (Advanced Specialty Gas Equipment)
- 5.11. Enregistreur de marque Perkin-Elmer, modèle 56

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Lorsque l'utilisation de réactifs commerciaux de qualité particulière est nécessaire, une mention à cet effet est ajoutée après le nom du produit.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau déminéralisée ultra-pure.

- 6.1. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)
- 6.2. Acide nitrique de qualité Aristar ou l'équivalent, HNO_3 (CAS n° 7697-37-2)
- 6.3. Borohydrure de sodium, NaBH_4 (CAS n° 16940-66-2)
- 6.4. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)

6.5. Iodure de sodium, NaI (CAS n° 7681-82-5)

6.6. Trioxyde d'arsenic, As₂O₃ (CAS n° 1327-53-3)

6.7. Solution d'hydroxyde de sodium 10 N

Dissoudre 400 g de NaOH (*cf.* 6.4) dans environ 800 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Une solution commerciale de NaOH 10 N peut aussi être utilisée.

Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement.

6.8. Solution de borohydrure de sodium 4 % (P/V)

Dissoudre 40 g de NaBH₄ (*cf.* 6.3) dans environ 900 ml d'eau contenant 250 ml de NaOH 10 N (*cf.* 6.7). Agiter pendant 1 heure et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Filtrer la solution sous vide avec un filtre Whatman de type GF/C.

Cette solution peut être conservée 2 mois.

6.9. Solution de borohydrure de sodium 1 % (V/V)

Diluer 125 ml de la solution de NaBH₄ 4 % (P/V) (*cf.* 6.8) dans environ 300 ml d'eau et compléter à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 24 heures.

6.10. Solution d'iodure de sodium 10 % (P/V)

Dissoudre 10 g de NaI (*cf.* 6.5) dans environ 80 ml d'eau et compléter à 100 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 24 heures.

6.11. Solution d'acide nitrique 0,2 % (V/V)

Diluer 4,0 ml de HNO₃ (*cf.* 6.2) dans environ 1 600 ml d'eau et compléter à 2 000 ml avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement.

6.12. Solution étalon mère d'arsenic de 1 000 mg/l As

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 1,321 g de As₂O₃ (*cf.* 6.6) dans 100 ml d'eau contenant 4,0 g de NaOH (*cf.* 6.4) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.13. Solution étalon intermédiaire d'arsenic de 1,0 mg/l As

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, introduire à l'aide d'une pipette 1 ml de la solution étalon mère d'arsenic de 1 000 mg/l As (cf. 6.12) dans environ 800 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée 1 mois.

6.14. Solutions étalons de travail d'arsenic de 0, 5, 10, 20, 30, 40 et 50 µg/l As

Dans une série de fioles jaugées de 200 ml, introduire à l'aide de pipettes 0, 1, 2, 4, 6, 8 et 10 ml de la solution étalon intermédiaire d'arsenic de 1,0 mg/l As (cf. 6.13), ajouter 0,4 ml de HNO₃ concentré (cf. 6.2) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée 1 mois.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des « Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en physico-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 DU MATÉRIEL

Aucune préparation spéciale n'est requise pour cette analyse. Le matériel utilisé pour les solutions étalons est nettoyé selon la procédure interne de lavage « DR-09-01-SCS-03 » et le matériel utilisé pour le dosage des échantillons est jeté après chaque usage.

7.2. DOSAGE

- Assembler les appareils (figure 1).
- Effectuer la mise sous tension du spectrophotomètre d'absorption atomique et de l'enregistreur.
- Fixer le niveau énergétique de l'alimentation de la lampe E.D.L. à 400 mA. Le temps de stabilisation de la lampe est d'environ 1 heure. Après ce délai, un réajustement du niveau d'énergie est parfois nécessaire.
- Démarrer la ventilation.
- Ouvrir l'alimentation des gaz suivants : air, acétylène et argon.
- Ajuster la pression et le débit des gaz comme suit :

	Acétylène	Air
Pression au niveau du détenteur (lb/po ²)	13	60
Pression au niveau du contrôle d'admission des gaz (lb/po ²)	8	26
Débit des gaz lors de l'allumage (échelle relative)	35	50
Débit des gaz pour l'opération (échelle relative)	25	50

- Ajuster le débitmètre de l'argon à 125 mm après avoir fixé la pression de la sortie du détenteur à 5 lb/po².
- Dévier vers le contenant à rejets la sortie du serpentin où a lieu la réaction avec le borohydrure.
- Démarrer la pompe, faire aspirer de l'acide nitrique 0,2 % (V/V) (cf. 6.11) et de l'eau dans les autres tubes de réactifs (sauf le tube d'acidflex[®], qui aspire de l'air). Attendre 1 minute, faire aspirer l'acide chlorhydrique et l'iodure de sodium (cf. 6.10) pendant 1 minute, puis faire aspirer le borohydrure de sodium.
- Lorsque le borohydrure a atteint le serpentin de réaction, diriger sa sortie vers la colonne de séparation de la phase gazeuse et liquide. (Cette opération peut aussi être effectuée juste avant le début de l'ajustement avec la solution étalon de 0,020 mg/l.)
- Ajuster les conditions d'opération du spectrophotomètre d'absorption atomique comme suit :

Longueur d'onde :	193,7 nm
Fente :	4
Mode continu :	(CONT)
Signal d'absorbance :	(ABS)
Enregistreur :	TC3
- Ajuster le zéro et fixer le temps d'intégration à 0,5 seconde en retirant la cellule du faisceau optique.
- Replacer la cellule dans le faisceau optique et effectuer l'alignement vertical, horizontal et rotatif afin d'obtenir le minimum d'absorbance. Cette valeur devrait se situer entre 0,15 et 0,25 unité d'absorbance. La position verticale du brûleur devrait indiquer environ 8,5 et la position horizontale environ 3,0.
- Retirer la cellule du faisceau, allumer le brûleur et ajuster le débit d'acétylène, selon les conditions d'opération.

NOTE – Le système de détection de la flamme ne doit pas être en fonction.

- Ramener la cellule dans la flamme et optimiser les alignements, ajuster le zéro et laisser chauffer la cellule pendant 30 minutes.
- Fixer le mode du signal de l'absorption atomique à « concentration ». Fixer le temps d'intégration à 2 secondes et le facteur d'expansion à environ 2.
- Ajuster la sensibilité de l'enregistreur à 10 mV et la vitesse de déroulement du papier à 10 mm/min.
- Faire aspirer une solution étalon de 0,020 mg/l (20 µg/l) et observer le signal sur l'enregistreur. Ajuster l'expansion de façon à obtenir un signal de 40 divisions. Le niveau d'expansion doit se situer à environ 1.
- Lorsque le niveau d'expansion est ajusté correctement, procéder à la préparation du plateau d'échantillonnage.
- Placer les étalons, les échantillons et les échantillons de contrôle (cf. 7.). L'étalonnage devrait être réalisé avec au moins 4 concentrations d'étalons différentes, incluant le zéro. Il devrait être repris aux 40 positions.
- Démarrer l'échantillonneur.
- Au besoin, ajouter les échantillons qui nécessitent une dilution dans le plateau en s'assurant de respecter les conditions prescrites (cf. 7.).
- Lorsque le plateau est terminé, enlever la cellule de la flamme et éteindre la flamme. Dévier la sortie du serpentín vers le contenant à rejets.
- Enlever les réactifs et faire aspirer de l'eau pendant 10 minutes, à l'exception du tube d'acidflex[®], qui doit aspirer de l'air.
- Fermer les gaz et les diverses composantes du montage et vidanger le module des gaz.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Tracer une courbe d'étalonnage à partir des mesures d'absorbance et des concentrations des solutions étalons. Déterminer la teneur en arsenic des échantillons à l'aide de cette courbe.

Il est nécessaire de vérifier la linéarité de la courbe d'étalonnage. La validité et la linéarité de la courbe d'étalonnage sont démontrées en la traçant avec le logiciel de calcul Microsoft Excel[®]. Pour accepter la linéarité, le coefficient de corrélation doit être supérieur à 0,995, tel que mentionné dans le document « Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie » (DR-12-VMC) du ministère de l'Environnement du Québec. Si le coefficient de corrélation est égal ou inférieur à 0,995, se référer au document de référence interne « Critère de validation de la linéarité des courbes d'étalonnage » (DR-07-CIS-12). Les résultats sont exprimés en mg/l d'arsenic dans l'échantillon selon l'équation suivante :

$$C = \frac{A}{1\,000} \times F$$

où

- C : concentration de l'arsenic dans l'échantillon (mg/l As);
- A : concentration de l'arsenic dans la solution dosée (µg/l As);
- 1 000 : facteur de conversion de µg à mg/l;
- F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

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

En ce qui concerne les matériaux de référence et matériaux de référence certifiés, les critères d'acceptabilité sont définis par le responsable désigné.

La valeur du blanc de méthode ne doit pas dépasser la limite de détection.

L'étalonnage est accepté si la concentration des échantillons de contrôle de l'étalonnage se situe entre les valeurs de référence définies par le responsable désigné et inscrites sur les feuilles de travail ou tout autre document de référence pertinent.

Les résultats des duplicata et des replica ne doivent pas différer de plus trois fois la limite de détection ou 10 % de la valeur moyenne, selon la concentration analysée.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement des composés d'intérêt dans la même plage de recouvrement acceptée pour une matrice donnée, selon les critères d'acceptabilité définis par le responsable désigné.

Les résultats des échantillons de contrôle insérés dans les routines d'analyse sont acceptés par le système de gestion des analyses lorsqu'ils sont compris à l'intérieur de l'écart attendu.

Les chimistes peuvent valider les résultats des analyses à partir de l'ensemble des données du contrôle de la qualité, même s'il y a dépassement des critères.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, 1998.

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.

ENVIRONNEMENT CANADA, DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES, DIRECTION DE LA QUALITÉ DES EAUX, Références sur la qualité des eaux, Guide des paramètres de la qualité des eaux, 1980.

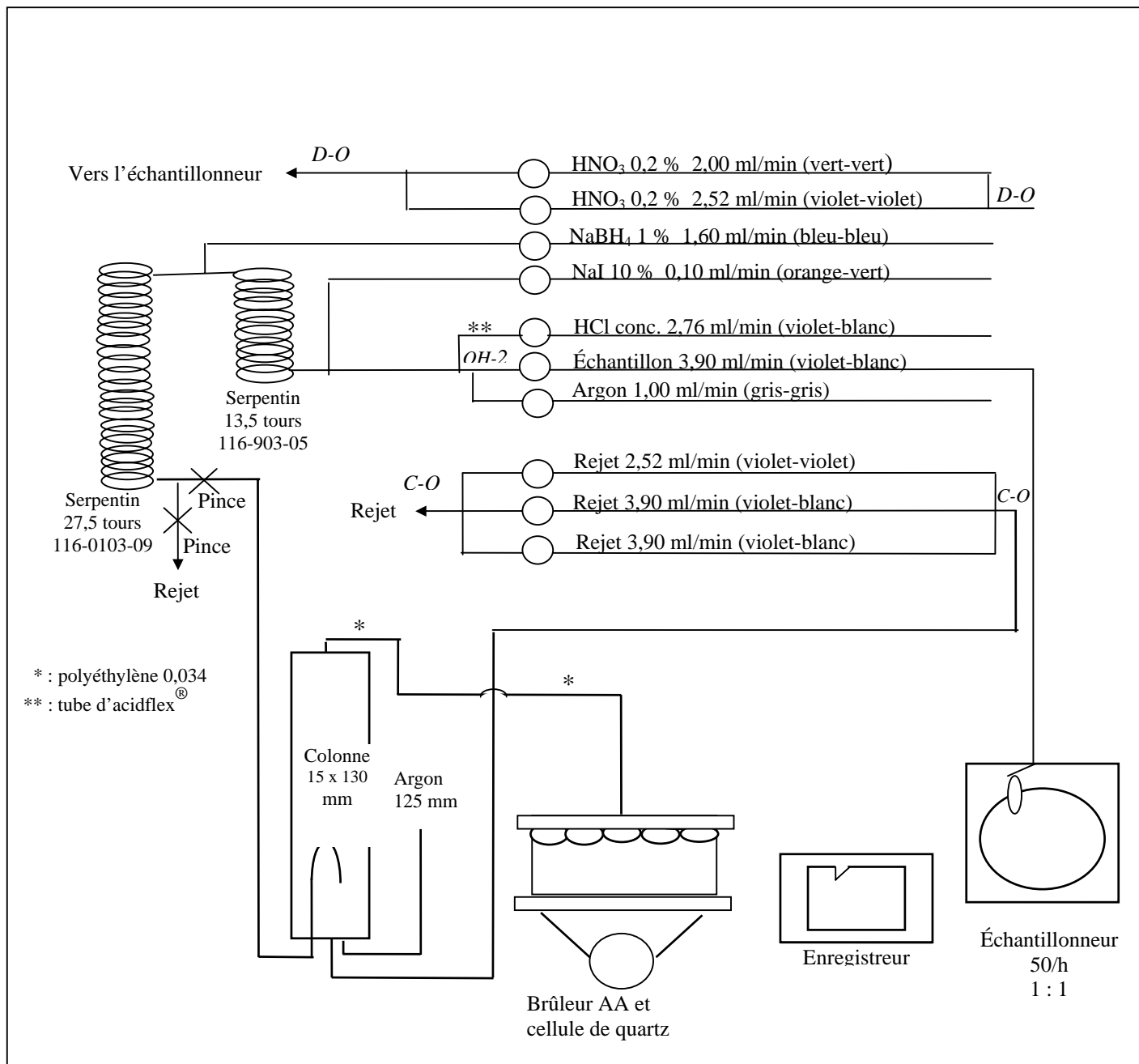


Figure 1 - Schéma du système de dosage automatisé de l'arsenic