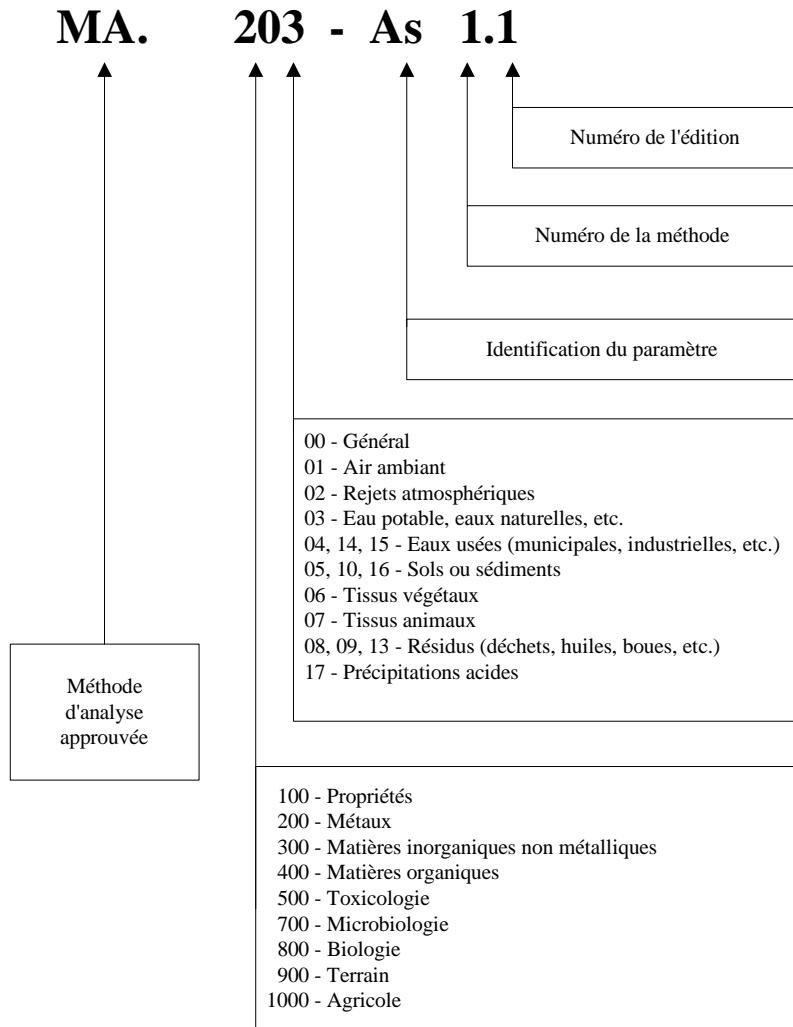


MA. 200 – Sb 1.1
Édition : 2003-12-16

Méthode d'analyse

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

Exemple de numérotation :



ÉDITION APPROUVEE LE : 16 décembre 2003

Historique de la méthode

Cette méthode a été écrite pour la détermination de l'antimoine III et de l'antimoine V (spéciation de l'antimoine) par couplage entre un chromatographe liquide à haute pression et un spectromètre de masse à source ionisante au plasma d'argon dans les échantillons aqueux.

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 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, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 14 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	8
5. APPAREILLAGE	9
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	9
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	11
7.1. Préparation de l'échantillon	12
7.2. Dosage	12
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	12
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	13
8.1. Liquides	13
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	13
10. BIBLIOGRAPHIE	13

INTRODUCTION

Dans l'environnement, les métaux et les métalloïdes existent sous différentes formes chimiques. L'identification et la quantification de ces différentes espèces s'appelle la spéciation chimique. 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'étalonnage pour chacune des espèces se situe dans les limites suivantes :

Éléments	Limite inférieure (mg/l)	Limite supérieure (mg/l)
Sb III	0,010	0,100
SbV	0,010	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'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 quadrupôle, 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

La limite de détection pour l'antimoine III est de 0,002 mg/l (antimoine III dissous) et de 0,005 mg/l (antimoine III total).

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification pour l'antimoine III est de 0,007 mg/l (antimoine III dissous) et de 0,020 mg/l (antimoine III total).

3.4. SENSIBILITÉ

Les surfaces obtenues lors de l'injection d'un étalon de 0,050 mg/l Sb^{+3} est d'environ 1 300 000 unités.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures pour l'antimoine III a été de $\pm 0,001$ mg/l à une concentration de 0,020 mg/l.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures pour l'antimoine III a été de $\pm 0,004$ mg/l à une concentration d'antimoine III de 0,022 mg/l.

3.6. JUSTESSE

L'erreur relative d'une série de mesures pour l'antimoine III a été de 12,8 %.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Les pourcentages de récupération de l'antimoine III a été de 105 %

4. CONSERVATION

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

Pour l'antimoine III dissous, la filtration de l'échantillon sur une membrane de 0,45 μm doit être effectuée le plus rapidement possible. Après filtration, ajouter 5 ml d'une solution d'EDTA 0,250 M par 100 ml d'échantillon. Pour les autres échantillons, ajouter 5 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 modèle Ionpac AS-14 4 × 250 mm provenant de la compagnie Dionex
- 5.3. pH-mètre avec une électrode pour mesurer le pH
- 5.4. Bloc digesteur

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.

Réactifs pour digestion

- 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. Antimoniate de potassium, KSb(OH)₆ (CAS n° 12208-13-8) ou solution étalon d'antimoine V 1 000 mg/l
- 6.7. Tartrate de potassium et d'antimoine trihydraté, C₈H₁₄K₂O₁₂Sb₂ 3H₂O (CAS n° 1336-21-6) ou solution étalon d'antimoine III 1 000 mg/l
- 6.8. Solution de germanium 1 000 mg/l
- 6.9. Solution tampon pH 7,00
- 6.10. Solution tampon pH 10,00

6.11. 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.

6.12. 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 80 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.13. Solution de germanium 10 mg/l

Dans une fiole jaugée de 100 ml, diluer 10 ml de la solution de germanium 10 mg/l (*cf. 6.8*) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution est utilisée comme standard interne.

6.14. Solution d'éluant A pour le HPLC

Dans un becher de 100 ml, dissoudre 0,158 g de bicarbonate d'ammonium (*cf. 6.3*) et 0,330 g d'acide tartrique (*cf. 6.4*). Verser quantitativement dans un becher de 1 000 ml en rinçant les parois avec de l'eau et compléter à environ 800 ml avec de l'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. 6.11*). Ajouter 2,5 ml de la solution de germanium 10 mg/l (*cf. 6.13*). 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 de pH 7,00 et 10,00 (*cf. 6.9 et 6.10*).

Cette solution se conserve 48 heures.

6.15. Solution d'éluant B pour le HPLC

Dans un becher de 100 ml, dissoudre 0,158 g de bicarbonate d'ammonium (*cf. 6.3*) et 6,752 g d'acide tartrique (*cf. 6.4*). Verser quantitativement dans un becher de 1 000 ml en rinçant les parois avec de l'eau et compléter à environ 800 ml avec de l'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. 6.11*).

Note – Le pH-mètre doit être préalablement calibré avec les solutions tampon de pH 7,00 et 10,00 (*cf. 6.9 et 6.10*).

Cette solution se conserve 48 heures.

6.16. 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.

6.17. 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. 6.7*) dans environ 80 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.18. 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. 6.16*) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve 24 heures.

6.19. 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. 6.17*) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve 24 heures.

6.20. Solutions étalons combinées d'antimoine III et V

Le tableau suivant donne les concentrations à obtenir pour chaque métal ainsi qu'un exemple des volumes des solutions étalons d'antimoine III et V (*cf. 6.18 et 6.19*) à utiliser pour des fioles jaugées de 100 ml.

Solution étalon	Concentration Sb V ($\mu\text{g/l}$)	Concentration Sb III ($\mu\text{g/l}$)	Volume de Sb V 10 mg/l (ml)	Volume de Sb III 10 mg/l (ml)
1	0	0	0	0
2	20	20	0,2	0,2
3	50	50	0,5	0,5
4	100	100	1,0	1,0

Ces solutions se conservent 24 heures.

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. Antimoine III dissous

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

7.1.2. Antimoine III total

- L'échantillon acidifié est filtré 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.

Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

Colonne : Ionpac AS-14

Programmation des éluants :

Temps (min)	Éluant A (%)	Éluant B (%)
0	100	0
1,0	100	0
2,5	0	100
8,0	0	100
8,05	100	0

Débit : 1,0 ml/min

Volume injecté : 50 µl

En utilisant ces conditions, le temps de rétention pour l'antimoine III est d'environ 8,5 minutes et celui pour l'antimoine V de 3,7 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.

8.1. LIQUIDES

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

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

où

- D : concentration de l'antimoine dans l'échantillon (mg/l);
A : concentration de l'antimoine dans la solution dosée (mg/l);
B : volume final de l'échantillon (ml);
C : volume initial de l'échantillon (ml);
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 :

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 0,01 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.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement entre 50 % et 150 %.

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, Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

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.