

MINISTERE DU COMMERCE

Arrêté du 15 Dhou El Hidja 1439 correspondant au 26 août 2018 rendant obligatoire la méthode de dosage de l'arsenic et de l'antimoine par spectrométrie d'absorption atomique à génération d'hydrures.

Le ministre du commerce,

Vu le décret présidentiel n° 17-243 du 25 Dhou El Kaâda 1438 correspondant au 17 août 2017, modifié, portant nomination des membres du Gouvernement ;

Vu le décret exécutif n° 90-39 du 30 janvier 1990, modifié et complété, relatif au contrôle de la qualité et à la répression des fraudes ;

Vu le décret exécutif n° 02-453 du 17 Chaoual 1423 correspondant au 21 décembre 2002 fixant les attributions du ministre du commerce ;

Vu le décret exécutif n° 11-125 du 17 Rabie Ethani 1432 correspondant au 22 mars 2011 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine ;

Vu le décret exécutif n° 13-328 du 20 Dhou El Kaâda 1434 correspondant au 26 septembre 2013 fixant les conditions et les modalités d'agrément des laboratoires au titre de la protection du consommateur et de la répression des fraudes ;

Vu le décret exécutif n° 17-62 du 10 Joumada El Oula 1438 correspondant au 7 février 2017 relatif aux conditions et aux caractéristiques d'apposition de marquage de conformité aux règlements techniques ainsi que les procédures de certification de conformité ;

Vu l'arrêté interministériel du 22 Dhou El Hidja 1426 correspondant au 22 janvier 2006, modifié et complété, fixant les proportions d'éléments contenus dans les eaux minérales naturelles et les eaux de sources ainsi que les conditions de leur traitement ou les adjonctions autorisées ;

Arrête :

Article 1er. — En application des dispositions de l'article 19 du décret exécutif n° 90-39 du 30 janvier 1990, modifié et complété, susvisé, le présent arrêté a pour objet de rendre obligatoire la méthode de dosage de l'arsenic et de l'antimoine par spectrométrie d'absorption atomique à génération d'hydrures.

Art. 2. — Pour le dosage de l'arsenic et de l'antimoine par spectrométrie d'absorption atomique à génération d'hydrures, les laboratoires du contrôle de la qualité et de la répression des fraudes et les laboratoires agréés à cet effet doivent employer la méthode jointe en annexe du présent arrêté.

Cette méthode doit être utilisée par le laboratoire lorsqu'une expertise est ordonnée.

Art. 3. — Le présent arrêté sera publié au *Journal officiel* de la République algérienne démocratique et populaire.

Fait à Alger, le 15 Dhou El Hidja 1439 correspondant au 26 août 2018.

Saïd DJELLAB.

ANNEXE

**METHODE DE DOSAGE DE L'ARSENIC
ET DE L'ANTIMOINE PAR SPECTROMETRIE
D'ABSORPTION ATOMIQUE A GENERATION
D'HYDRURES**

1. Domaine d'application :

La présente méthode spécifie une technique pour le dosage de l'arsenic et de l'antimoine. Elle s'applique aux eaux de consommation, aux eaux de surface, aux eaux souterraines et à l'eau de pluie. La plage d'application linéaire de la présente méthode s'étend de 0,02 µg/l à 100 µg/l. Les échantillons contenant de l'arsenic ou de l'antimoine dans des concentrations plus élevées que la plage d'application, peuvent être analysés après une dilution appropriée.

L'eau de mer n'entre généralement pas dans le domaine d'application de la présente méthode.

2. Principe :

Une partie aliquote de l'échantillon est acidifiée avec de l'acide chlorhydrique (6.2.1). Le réactif iodure de potassium-acide ascorbique (4.9) est ajouté pour garantir la réduction quantifiée de l'arsenic (V) en arsenic(III) et de l'antimoine(V) en antimoine(III). Les solutions d'échantillon obtenues sont ensuite traitées avec du tétrahydroborate de sodium (4.5) afin de générer l'hydrure gazeux covalent (AsH₃) ou (SbH₃). L'hydrure et l'hydrogène en excès sont entraînés hors du récipient où ils ont été générés (mode discontinu) ou hors du séparateur gaz/liquide (mode continu), et à l'intérieur d'un atomiseur adapté pour réaliser des mesurages de fluorescence atomique, par exemple dans une flamme de diffusion à l'hydrogène générée chimiquement. L'hydrure est atomisé et les atomes qui en résultent sont excités par une source lumineuse d'arsenic ou d'antimoine intense. La fluorescence produite est détectée par spectrométrie de fluorescence atomique après isolement à l'aide d'un filtre interférentiel qui transmet la raie de résonance d'arsenic ou d'antimoine à 193,7 nm (pour l'arsenic) ou à 206,8 nm et à 217,6 nm (pour l'antimoine). Ce mode opératoire est automatisé au moyen d'un passeur d'échantillons et d'un logiciel de contrôle.

3. Interférences :

La technique de génération d'hydrures est sujette aux interférences dues aux métaux de transition et aux métaux facilement réductibles. Pour la majorité des échantillons d'eaux naturelles, ce type d'interférence n'est habituellement pas significatif. Il convient que l'utilisateur réalise des essais de récupération sur des eaux types et détermine également les concentrations maximales d'éléments potentiellement interférents, en utilisant des méthodes appropriées. Si de telles interférences sont constatées, il convient d'évaluer leur niveau en procédant à des ajouts dosés. Toutefois, la technique de fluorescence atomique présente une plage dynamique linéaire élevée et une limite de détection très faible. Dans la plupart des cas, de nombreuses interférences peuvent être éliminées par une simple étape de dilution tant que les concentrations finales d'antimoine et d'arsenic sont supérieures à la limite de quantification (LQ).

Les conditions de réaction décrites dans la présente méthode ont été choisies pour minimiser ces interférences.

Il est important que la source lumineuse ne contienne pas de quantité importante d'autres éléments formant des hydrures (par exemple antimoine lors de l'analyse de l'arsenic ou arsenic lors de l'analyse d'antimoine) qui émettent des rayonnements fluorescents sur la bande passante du filtre interférentiel utilisé dans le détecteur, si ces éléments sont présents dans l'échantillon.

Les mesurages réalisés à l'aide des modes opératoires de la présente méthode ne subissent généralement pas d'interférences dues à l'extinction dans les plages d'intérêt.

L'irrégularité de la forme du pic du signal peut révéler la présence d'interférences. Les interférences peuvent généralement être éliminées en diluant les échantillons. Il convient que cette dilution ne réduise pas la concentration de l'analyse à un niveau inférieur à la limite de quantification (LQ).

4. Réactifs :

4.1 Exigences générales.

Il est important d'utiliser des réactifs de grande pureté dans tous les cas, avec un niveau minimal d'arsenic ou d'antimoine.

NOTE : Sur le système en flux continu, la solution de blanc réactif sert de fond. Comme la solution à blanc peut contenir des quantités d'arsenic ou d'antimoine détectables sous forme de traces, s'assurer que les mêmes réactifs sont utilisés pour la préparation des échantillons et des étalons ainsi que pour la préparation de la solution de blanc réactif.

Le signal de l'analyte se superpose au signal de la solution de blanc réactif une fois que l'échantillon est introduit dans le cycle de mesure. Il convient que les concentrations d'arsenic et d'antimoine de la solution de blanc réactif soient inférieures au niveau d'intérêt le plus bas.

4.1.1 Solutions étalons (arsenic et antimoine).

4.1.1.1 Solutions d'arsenic (solutions mères, étalons et d'étalonnage).

4.1.1.1.1 Solution mère d'arsenic A,

$$\rho [\text{As(III)}] = 1\,000 \text{ mg/l.}$$

Utiliser une solution mère quantitative ayant une teneur traçable en arsenic(III) de $(1\,000 \pm 2) \text{ mg/l.}$

Cette solution est considérée comme stable pendant, au moins, un (1) an.

NOTE : Si d'autres solutions mères sont disponibles, elles peuvent être utilisées dans la mesure où l'incertitude du mesurage n'est pas compromise.

Il est également possible d'utiliser une solution mère préparée à partir de produits chimiques d'une grande pureté.

Placer $(1,734 \pm 0,002) \text{ g}$ de méta arsénite de sodium NaAsO_2 dans une fiole jaugée de 1 000 ml.

Ajouter $(50 \pm 0,5) \text{ ml}$ d'acide chlorhydrique (4.3) et agiter pour dissoudre complètement le méta arsénite de sodium.

Diluer avec de l'eau (4.2) jusqu'à 1 litre.

4.1.1.1.2 Solution étalon d'arsenic B,

$$\rho [\text{As(III)}] = 10 \text{ mg/l.}$$

Mesurer avec une pipette $(1 \pm 0,01) \text{ ml}$ de solution mère d'arsenic A (4.1.1.1.1) dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter $(30 \pm 0,5) \text{ ml}$ d'acide chlorhydrique (4.3) et $(2 \pm 0,1) \text{ ml}$ de solution d'iodure de potassium et d'acide ascorbique (4.9), puis remplir avec de l'eau (4.2) jusqu'au trait.

Cette solution reste stable pendant un (1) mois.

4.1.1.1.3 Solution étalon d'arsenic C,

$$\rho [\text{As(III)}] = 100 \mu\text{g/l.}$$

Mesurer avec une pipette $(1 \pm 0,01) \text{ ml}$ de solution mère d'arsenic B (4.1.1.1.2) dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter $(30 \pm 0,5) \text{ ml}$ d'acide chlorhydrique (4.3) et $(2 \pm 0,1) \text{ ml}$ de solution d'iodure de potassium et d'acide ascorbique (4.9), puis remplir avec de l'eau (4.2) jusqu'au trait.

Cette solution reste stable pendant une (1) semaine.

4.1.1.1.4 Solution étalon d'arsenic D,

$$\rho [\text{As(III)}] = 10 \mu\text{g/l.}$$

Mesurer avec une pipette $(10 \pm 0,1) \text{ ml}$ de solution étalon d'arsenic C (4.1.1.1.3) dans une fiole jaugée en verre borosilicaté de 100 ml. Remplir jusqu'au trait avec la solution de blanc réactif (4.10).

Il convient de préciser que cette solution soit préparée le jour même de son utilisation.

4.1.1.1.5 Solution étalon d'arsenic E,

$$\rho [\text{As(V)}] = 1\,000 \text{ mg/l.}$$

Dissoudre $(1 \pm 0,002) \text{ g}$ de poudre d'arsenic pur dans $(10 \pm 0,1) \text{ ml}$ d'acide nitrique concentré (4.8).

Chauffer la solution jusqu'à ébullition et faire évaporer l'acide nitrique en excès.

Exécuter ce mode opératoire avec précaution sous la hotte chimique.

Refroidir puis récupérer l'oxyde d'arsenic hydraté (V) avec $(50 \pm 0,5) \text{ ml}$ d'acide chlorhydrique froid (4.3).

Transvaser la solution quantitativement dans une fiole jaugée de 1 000 ml et remplir jusqu'au trait avec de l'eau (4.2).

Cet étalon doit être utilisé pour préparer un étalon d'arsenic (V) approprié afin de vérifier le taux de récupération de l'arsenic (V). En cas de suspicion de présence d'arsenic (V) dans les échantillons, utiliser cet étalon pour vérifier la récupération de cet analyte.

La solution reste stable pendant, au moins, six (6) mois.

4.1.1.1.6 Solutions d'étalonnage d'arsenic.

Utiliser au minimum cinq (5) solutions d'étalonnage indépendantes. Les solutions d'étalonnage sont préparées par dilution appropriée de l'étalon d'arsenic C (4.1.1.1.3) ou D (4.1.1.1.4).

Chaque solution d'étalonnage doit contenir $(30 \pm 0,5)$ ml d'acide chlorhydrique (4.3) et $(2 \pm 0,01)$ ml de solution d'iodure de potassium et d'acide ascorbique (4.9) pour 100 ml dans des fioles jaugées en verre borosilicaté.

Il convient de préciser que cette solution soit préparée le jour même de son utilisation.

Pour la plage de concentration de $0,2 \mu\text{g/l}$ à $1 \mu\text{g/l}$, par exemple, procéder comme suit : Mesurer avec une pipette respectivement $(2 \pm 0,02)$ ml, $(4 \pm 0,04)$ ml, $(6 \pm 0,06)$ ml, $(8 \pm 0,08)$ ml et $(10 \pm 0,1)$ ml de solution étalon d'arsenic D (4.1.1.1.4) dans cinq (5) fioles jaugées de 100 ml. Remplir jusqu'au trait avec la solution de blanc réactif (4.10) et mélanger vigoureusement.

Ces solutions d'étalonnage contiennent respectivement $0,2 \mu\text{g/l}$, $0,4 \mu\text{g/l}$, $0,6 \mu\text{g/l}$, $0,8 \mu\text{g/l}$ et $1 \mu\text{g/l}$ d'arsenic.

Laisser reposer la solution pendant, au moins, deux (2) heures avant de l'utiliser. Cela permet de s'assurer de la réduction quantitative de l'arsenic (V) en arsenic (III).

Ces solutions doivent être préparées le jour même de leur utilisation.

L'utilisation de pipettes à piston est autorisée et permet de préparer des volumes plus faibles de solutions d'étalonnage. Il est également permis d'utiliser des diluants.

Une fois qu'un profil d'étalonnage bien établi a été confirmé, le nombre d'étalons couramment utilisés peut être réduit. Toute modification de ce genre ne doit pas affecter le résultat obtenu suite aux essais ou le classement de l'échantillon par rapport à d'autres.

4.1.1.2 Solutions d'antimoine (solutions mères, étalons et d'étalonnage).

4.1.1.2.1 Solution mère d'antimoine A,

$\rho [\text{Sb(III)}] = 1\ 000 \text{ mg/l}$.

Utiliser une solution mère quantitative ayant une teneur traçable en antimoine (III) de $(1\ 000 \pm 2) \text{ mg/l}$.

Cette solution est considérée comme stable pendant, au moins, un (1) an.

Il est également possible d'utiliser une solution mère préparée à partir de produits chimiques d'une grande pureté.

Placer $(2,743 \pm 0,002)$ g d'hémihydrate de tartrate d'antimoine(III) et de potassium, $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ dans une fiole jaugée de 1 000 ml.

Ajouter $(50 \pm 0,5)$ ml d'acide chlorhydrique (4.3) et agiter pour dissoudre complètement l'hémihydrate de tartrate d'antimoine et de potassium.

Diluer avec de l'eau (4.2) jusqu'à 1 litre.

4.1.1.2.2 Solution étalon d'antimoine B,

$\rho [\text{Sb(III)}] = 10 \text{ mg/l}$.

Mesurer avec une pipette $(1 \pm 0,01)$ ml de solution mère d'antimoine A (4.1.1.2.1) dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter $(30 \pm 0,5)$ ml d'acide chlorhydrique (4.3) et $(2 \pm 0,01)$ ml de solution d'iodure de potassium et d'acide ascorbique (4.9), puis remplir jusqu'au trait avec de l'eau (4.2).

Cette solution reste stable pendant une (1) semaine.

4.1.1.2.3 Solution étalon d'antimoine C,

$\rho [\text{Sb(III)}] = 100 \mu\text{g/l}$.

Mesurer avec une pipette $(1 \pm 0,01)$ ml de solution mère d'antimoine B (4.1.1.2.2) dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter $(30 \pm 0,5)$ ml d'acide chlorhydrique (4.3) et $(2 \pm 0,01)$ ml de solution d'iodure de potassium et d'acide ascorbique (4.9), puis remplir jusqu'au trait avec de l'eau (4.2).

Cette solution reste stable pendant une (1) semaine.

4.1.1.2.4 Solution étalon d'antimoine D,

$\rho [\text{Sb(III)}] = 10 \mu\text{g/l}$.

Mesurer avec une pipette $(10 \pm 0,01)$ ml de solution étalon d'antimoine C (4.1.1.2.3) dans une fiole jaugée en verre borosilicaté de 100 ml. Remplir jusqu'au trait avec la solution de blanc réactif (4.10).

Il convient que cette solution soit préparée le jour même de son utilisation.

4.1.1.2.5 Solution mère d'antimoine E,

$\rho [\text{Sb(V)}] = 1\ 000 \text{ mg/l}$.

Dissoudre $(1 \pm 0,002)$ g de poudre d'antimoine pur dans $(10 \pm 0,1)$ ml d'acide nitrique concentré (4.8).

Chauffer la solution jusqu'à ébullition et faire évaporer l'acide nitrique en excès.

Exécuter ce mode opératoire avec précaution sous la hotte chimique.

Refroidir puis récupérer l'oxyde d'antimoine hydraté(V) avec (50 ± 0,5) ml d'acide chlorhydrique froid (4.3).

Transvaser la solution quantitativement dans une fiole jaugée de 1 000 ml et remplir jusqu'au trait avec de l'eau (4.2).

Il convient d'utiliser cet étalon pour préparer un étalon d'antimoine (V) approprié afin de vérifier le taux de récupération de l'antimoine (V).

La solution reste stable pendant, au moins, six (6) mois.

Il convient que les solutions étalons d'antimoine (V) dilués soient préparés le jour de l'utilisation et il est recommandé de contrôler la présence éventuelle d'une turbidité, indiquant qu'une hydrolyse s'est produite. Jeter toute solution présentant une turbidité visible.

4.1.1.2.6 Solutions d'étalonnage d'antimoine.

Utiliser au minimum cinq (5) solutions d'étalonnage indépendantes. Les solutions d'étalonnage sont préparées par dilution appropriée de l'étalon d'antimoine C (4.1.1.2.3) ou D (4.1.1.2.4).

Chaque solution d'étalonnage doit contenir (30 ± 0,5) ml d'acide chlorhydrique (4.3) et (2 ± 0,01) ml de solution d'iodure de potassium et d'acide ascorbique (4.9) pour 100 ml dans des fioles jaugées en verre borosilicaté.

Ces solutions doivent être préparées le jour même de leur utilisation.

Pour la plage de concentration de 0,2 µg/l à 1 µg/l, par exemple, procéder comme suit :

Mesurer avec une pipette respectivement (2 ± 0,02) ml, (4 ± 0,04) ml, (6 ± 0,06) ml, (8 ± 0,08) ml et (10 ± 0,1) ml de solution étalon d'antimoine D (4.1.1.2.4) dans cinq (5) fioles jaugées de 100 ml. Remplir jusqu'au trait avec la solution de blanc réactif (4.10) et mélanger vigoureusement.

Ces solutions d'étalonnage contiennent respectivement 0,2 µg/l, 0,4 µg/l, 0,6 µg/l, 0,8 µg/l et 1 µg/l d'antimoine.

Laisser reposer la solution pendant, au moins, deux (2) heures avant de l'utiliser. Cela permet de s'assurer de la réduction quantitative de l'antimoine (V) en antimoine (III).

Il convient que ces solutions soient préparées le jour de l'utilisation.

L'utilisation de pipettes à piston est autorisée et permet de préparer des volumes plus faibles de solutions d'étalonnage. Il est également permis d'utiliser des diluants.

Une fois qu'un profil d'étalonnage bien établi a été confirmé, le nombre d'étalons couramment utilisés peut être réduit. Toute modification de ce genre ne doit pas affecter le résultat obtenu suite aux essais ou le classement de l'échantillon par rapport à d'autres.

4.2 Eau de qualité 1 pour la préparation et les dilutions de tous les échantillons.

4.3 Acide chlorhydrique, P(HCl) = 1,16 g/ml.

4.4 Acide chlorhydrique, c(HCl) = 1 mol/l.

4.5 Tétrahydroborate de sodium, NaBH₄.

Disponible sous forme de pastilles. Conserver les pastilles au sec, à l'abri de la lumière et de la chaleur.

4.6 Hydroxyde de sodium, NaOH.

4.7 Solution de tétrahydroborate de sodium, P(NaBH₄) = 13 g/l.

Préparer des quantités appropriées le jour même de leur utilisation (13 g/l se sont révélés adaptés pour le système illustré au niveau de la figure 1.

Dissoudre 0,4 g d'hydroxyde de sodium (4.6) ainsi que la quantité appropriée de tétrahydroborate de sodium (4.5) dans 800 ml d'eau et diluer pour obtenir 1 000 ml de solution.

Ne pas conserver la solution dans un récipient fermé en raison de l'augmentation potentielle de pression due à un dégagement d'hydrogène.

Il convient de vider lentement dans l'évier la solution de tétrahydroborate de sodium (NaBH₄) en excès, avec de grandes quantités d'eau. Eviter tout contact avec les acides lors de l'élimination de la solution.

NOTE : La concentration de NaBH₄ dépend des conditions de débit et du manifold du générateur d'hydrures. Voir les recommandations du fabricant.

4.8 Acide nitrique, w(HNO₃) = 650 g/kg.

Pour préparer un mélange d'acide nitrique pour nettoyage, diluer avec précaution l'acide nitrique de pureté de HNO₃ = 650 g/kg avec un volume d'eau (4.2) équivalent.

4.9 Solution d'iodure de potassium (KI) et d'acide ascorbique (C₆H₈O₆).

Dissoudre (250 ± 0,1) g d'iodure de potassium (KI) et (50 ± 0,1) g d'acide ascorbique (C₆H₈O₆) dans environ 400 ml d'eau et diluer pour obtenir 500 ml de solution.

Il convient que cette solution soit préparée le jour même de son utilisation.

4.10 Solution de blanc réactif.

Pour 1 000 ml de solution de blanc réactif, préparer une solution contenant (300 ± 3) ml d'acide chlorhydrique (4.3) et (20 ± 0,5) ml de solution d'iodure de potassium et d'acide ascorbique (4.9). Diluer au volume avec de l'eau (4.2).

5. Appareillage :

Matériel de laboratoire courant et, en particulier, ce qui suit :

Il convient d'installer les systèmes de fluorescence atomique conformément aux recommandations du fabricant. Les spécifications suivantes présentent un exemple type de système de fluorescence atomique adapté aux mesurages fixés dans la présente méthode.

5.1 Système de fluorescence atomique.

5.1.1 Généralités.

Un diagramme schématique d'un exemple de système d'analyse automatisé (à utiliser avec l'arsenic ou l'antimoine) est présenté à la figure 1. Le système est constitué des éléments (5.1.2) à (5.1.6).

5.1.2 Passeur d'échantillons, pour le mode automatique.

5.1.3 Générateur de vapeur à flux continu.

5.1.4 Séparateur gaz/liquide, système d'élimination de l'humidité.

5.1.5 Spectromètre de fluorescence atomique, muni d'un filtre interférentiel approprié et d'un contrôleur électronique.

5.1.6 Logiciel approprié de calcul et de création de rapports.

Une réponse de signal type, mesurée avec un système de fluorescence atomique à générateur de vapeur à flux continu, est également présentée à la figure 2.

Le niveau du bruit de fond est la somme du bruit de fond du blanc instrumental, du blanc réactif et du blanc de flamme. L'utilisation d'un mélange d'argon et d'hydrogène peut générer des niveaux de bruit de fond supplémentaires.

5.2 Alimentation en gaz.

Pour les performances maximales de la présente méthode, de l'argon pur avec une pureté de 99,9 % est recommandé.

Il convient que l'alimentation en gaz soit équipée d'un régulateur à deux niveaux, l'argon étant fourni à une pression suffisante pour purger les hydrures d'arsenic ou d'antimoine du séparateur gaz/liquide et transférer le gaz dans le détecteur de fluorescence atomique.

Il est recommandé d'utiliser un épurateur de gaz au charbon actif.

De l'azote gazeux peut également être utilisé, mais cela entraîne une sensibilité significativement réduite.

De l'air comprimé provenant d'une bouteille ou d'un compresseur sans huile peut servir de gaz de déshydratation.

5.3 Elimination de l'humidité.

L'élimination de l'humidité s'effectue à l'aide d'une membrane hygroscopique Nafion qui élimine l'humidité présente en continu. Les détails d'une unité appropriée sont fournis dans les figures 1 et 2. L'air, l'argon ou l'azote peuvent être utilisés comme gaz de déshydratation.

NOTE : Les membranes hygroscopiques Nafion pour l'élimination de l'humidité sont disponibles dans le commerce. Des produits équivalents peuvent être utilisés s'il est démontré qu'il conduisent aux mêmes résultats.

5.4 Verrerie de laboratoire.

5.4.1 Exigences générales.

Nettoyer avant emploi toute la verrerie de laboratoire réutilisable destinée à entrer en contact avec l'échantillon.

Faire tremper la verrerie de laboratoire dans le mélange d'acide nitrique pour nettoyage (4.8) pendant, au moins, 24 h, puis rincer cinq (5) fois à l'eau (4.2).

Remplir ensuite la verrerie de laboratoire avec de l'acide chlorhydrique, $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$ (4.4) et laisser ainsi pendant 24 h.

5.4.2 Flacons de traitement des échantillons et de stockage.

Utiliser des récipients d'échantillonnage en silice, verre borosilicaté ou matières plastiques adaptées [par exemple polytétrafluoréthylène (PTFE) ou plastique éthylène/propylène perfluoré (EPF)] qui n'absorbent ni ne désorbent l'analyte soumis à essai.

5.4.3 Réservoir de réactif des instruments.

Les réactifs passent des flacons de réactif aux lignes de transfert en PTFE par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique. L'ensemble de la tuyauterie de la pompe doit être compatible avec les réactifs utilisés et ne pas absorber ni désorber l'analyte soumis à essai.

5.4.4 Flacons du passeur d'échantillons.

Utiliser des flacons fabriqués avec les matériaux spécifiés en (5.4.2).

5.5 Matériel utilisé pour le traitement des échantillons.

5.5.1 Pipette automatique.

Micropipette capable de fournir des volumes de $10 \mu\text{l}$ à $1\,000 \mu\text{l}$ et munie d'un assortiment d'embouts jetables non métalliques.

5.5.2 Balance.

Balance capable de peser avec une exactitude de $\pm 0,001 \text{ g}$ pour la préparation des solutions de réactifs et des étalons.

5.6 Appareillage de digestion.

Une digestion préalable n'est normalement pas requise pour les échantillons d'eau dans le domaine d'application de la présente méthode. Si la présente méthode est étendue à des échantillons exigeant une digestion, utiliser alors un appareillage similaire à ceux décrits dans les normes reconnues.

6. Echantillonnage et préparation des échantillons :

6.1 Techniques d'échantillonnage.

L'échantillonnage doit s'effectuer conformément à la réglementation en vigueur, le cas échéant, aux normes reconnues.

Pour le dosage de l'arsenic ou de l'antimoine dans des échantillons aqueux, acidifier au moment de l'échantillonnage pour obtenir un pH inférieur à 2. Il suffit de $(3 \pm 0,5)$ ml d'acide chlorhydrique (4.3) par litre pour la plupart des échantillons. S'assurer que le pH est inférieur à 2, dans le cas contraire, ajouter la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique.

Pour tous les types d'échantillons, préparer un blanc (sans échantillon) approprié et procéder à l'analyse requise. Utiliser le même type de récipient et la même quantité d'acide que celle utilisée dans l'échantillon.

La présente méthode décrit un mode opératoire en flux continu. Tous les échantillons, blancs et étalons doivent être préparés dans la même matrice : c'est-à-dire avec correction de matrice. Il s'agit d'un principe fondamental des techniques en flux continu.

NOTE : La conservation d'un échantillon à l'aide d'acide nitrique (4.8) est adaptée dans la mesure où il est démontré que les dosages d'arsenic ou d'antimoine ne sont pas altérés par l'utilisation de ce réactif.

6.2 Réduction préalable.

Comme seuls l'arsenic (III) et l'antimoine (III) réagissent rapidement et quantitativement dans les conditions appliquées par la technique par hydrures, il faut réduire l'arsenic (V) en arsenic (III) et l'antimoine (V) en antimoine (III) avant l'étape de génération d'hydrures.

6.2.1 Mode opératoire normalisé pour les échantillons d'eau.

Procéder au traitement préalable d'échantillons d'eau, de blancs de terrain et de solutions à blanc comme suit :

Transférer avec exactitude une partie aliquote de l'échantillon (40 ml à 50 ml) dans une fiole jaugée de 100 ml.

Ajouter $(30 \pm 0,5)$ ml d'acide chlorhydrique (4.3).

Ajouter $(2 \pm 0,1)$ ml de solution d'iodure de potassium et d'acide ascorbique (4.9), mélanger et laisser reposer pendant, au moins, deux (2) heures. Cela permet de s'assurer de la réduction quantitative de l'arsenic (V) en arsenic (III) ou de l'antimoine (V) en antimoine (III).

Transférer le mélange dans une fiole jaugée et diluer avec de l'eau (4.2) pour obtenir 100 ml de solution.

Si d'autres volumes d'échantillons sont appliqués, utiliser les réactifs et matériel appropriés aux volumes choisis.

NOTE : Pour une plus grande exactitude, l'échantillon peut également être réparti en masse à l'aide d'une fiole tarée. Dans ce cas, calculer le volume à partir de la masse volumique et de la masse puis l'enregistrer.

6.2.2 Echantillons nécessitant une digestion supplémentaire.

Pour les échantillons contenant des quantités importantes de matières solides et/ou d'arsenic ou d'antimoine organique, effectuer une étape de digestion supplémentaire. Cela dépasse le domaine d'application de la présente méthode, mais les échantillons peuvent être analysés au moyen d'un mode opératoire similaire, dans la mesure où des réactifs ayant subi comme il se doit la correction de matrice, sont préparés avec la proportion correcte d'acide nitrique (4.8) et d'acide chlorhydrique (4.4). Les solutions à blanc et solutions étalons doivent également avoir subi une correction de matrice.

7. Réglage des instruments :

Configurer les instruments conformément au manuel d'instructions du fabricant. Il est recommandé d'employer une correction automatique du bruit de fond. Les figures 1 et 2 donnent un exemple de configuration.

Vérifier l'usure de la tuyauterie et la fiabilité de la pompe chaque jour où le système est utilisé et remplacer certains éléments, si nécessaire. Toutes les distances de tuyaux entre le passeur d'échantillons, le générateur de vapeur et le détecteur doivent être maintenues au minimum.

Remplir les réservoirs de réactif, respectivement, avec la solution de blanc réactif (4.10) et la solution de tétrahydroborate de sodium (4.7).

Régler le système de génération de vapeur à flux continu conformément aux recommandations du fabricant. S'assurer que les flux de réactif se situent dans l'équilibre accepté et que l'atomiseur est correctement installé, par exemple si le système comporte une flamme d'hydrogène qu'il a allumée. Une fois que des conditions stables sont établies, l'analyse peut commencer.

Lorsque l'instrument du fabricant utilise une flamme d'hydrogène, le réactif NaBH_4 (4.7) assure une double fonction :

- réduire l'arsenic ou l'antimoine en son hydrure ;
- générer de l'hydrogène pour la source d'atomisation.

Cette dernière peut nécessiter l'optimisation de la concentration de NaBH₄ (4.7) pour correspondre aux débits de pompage et de gaz utilisés sur l'instrumentation et obtenir des niveaux de bruit cohérents avec les niveaux de détection requis par la présente méthode.

Les étalons et les échantillons doivent être quantifiés en utilisant les mêmes caractéristiques de flux.

Ouvrir le robinet d'argon (5.2) pour fournir le gaz vecteur. Un système de déshydratation (élimination de l'humidité (5.3)) approprié doit être utilisé. Ouvrir le robinet de gaz de déshydratation (5.2). Les débits doivent être réglés conformément aux recommandations du fabricant de l'instrument.

Sélectionner l'amplification requise pour le détecteur de fluorescence atomique. S'assurer que la plage du détecteur sélectionnée est appropriée à la concentration de l'échantillon à doser.

Si des échantillons se trouvent au-delà de l'étalonnage pour une plage donnée, procéder à une nouvelle analyse de ces échantillons après avoir dilué l'échantillon dans la plage d'étalonnage. Si l'échantillon est dilué, alors le diluant doit être la solution de blanc réactif (4.10), c'est-à-dire avec correction de matrice.

Les échantillons qui sont digérés doivent subir une correction de matrice par rapport aux étalons et aux blancs à l'aide des mêmes concentrations d'acide afin de fournir des données fiables.

8. Mode opératoire :

Suivre les instructions du fabricant pour régler les conditions instrumentales et les modes opératoires des logiciels pour établir l'analyse quantitative.

Avec la solution de blanc réactif (4.10) et la solution de tétrahydroborate de sodium (4.7) s'écoulant dans le séparateur gaz/liquide, s'assurer que le système est équilibré par contrôle pour un fond de détecteur de fluorescence stable. Si le temps de chauffe est insuffisant, la ligne de base du détecteur peut changer pendant un cycle d'analyse.

Analyser les solutions d'étalonnage (4.1.1), les échantillons (6) et les blancs (4.10) de façon séquentielle comme requis ou automatiquement comme suit :

— charger le passeur d'échantillons avec les solutions d'étalonnage (4.1.1.1.6) ou (4.1.1.2.6), les échantillons (6) et les blancs (4.10) et commencer le programme du passeur d'échantillons. L'analyse d'un blanc de terrain lors d'un cycle permet d'établir si une contamination a eu lieu. Si un niveau de contamination significatif est établi, les résultats analytiques sont remis en question.

— L'arsenic inorganique est présent dans deux états d'oxydation, As (V) et As (III) et l'antimoine inorganique est présent dans deux états d'oxydation, Sb (V) et Sb (III). Il est indispensable de convertir toutes les espèces d'arsenic ou d'antimoine en As (III) ou Sb (III) avant la génération d'hydrures. L'arsenic (V) ou l'antimoine (V) donnent une réponse significativement inférieure par rapport à l'arsenic (III) ou à l'antimoine (III).

— Préparer des étalons As (V) ou Sb (V) (4.1.1.1.5) ou (4.1.1.2.5) à des concentrations connues et analyser après réduction préalable (6.2) pour valider l'étape de réduction préalable de ce mode opératoire.

9. Etalonnage et analyse des données :

9.1 Exigences générales.

Le facteur de dilution de chaque échantillon doit être appliqué. Si des dilutions supplémentaires sont réalisées sur les échantillons quels qu'ils soient, le facteur approprié doit être appliqué aux concentrations calculées des échantillons. Les concentrations des échantillons dans lesquels des réactifs supplémentaires ont été ajoutés pour préserver l'échantillon doivent être corrigées par la soustraction correspondante au blanc réactif. Pour ces solutions, la correction de matrice doit être réalisée avec circonspection.

9.2 Calcul utilisant la courbe d'étalonnage.

Tracer la courbe d'étalonnage à partir des données mesurées pour les solutions d'étalonnage, c'est-à-dire en utilisant la méthode de régression linéaire.

Calculer la concentration d'arsenic, P (As) ou d'antimoine ρ (Sb) dans les échantillons, en utilisant les formules (1) ou (2) :

$$(1) \quad \rho (\text{As}) = \frac{(F_s - F_b) V_M}{b_{Sb} V_p}$$

$$(2) \quad \rho (\text{Sb}) = \frac{(F_s - F_b) V_M}{b_{Sb} V_p}$$

où

ρ (As) : concentration d'arsenic dans l'échantillon en microgrammes par litre, μg/l ;

ρ (Sb) : concentration d'antimoine dans l'échantillon en microgrammes par litre, μg/l ;

F_s : réponse de fluorescence de l'échantillon d'eau ;

F_b : réponse de fluorescence de la solution à blanc réactif ;

b_{As} : pente de la courbe d'étalonnage pour l'arsenic et une mesure de la sensibilité en litres par microgramme, l/μg ;

bsb : est la pente de la courbe d'étalonnage pour l'antimoine et une mesure de la sensibilité en litres par microgramme, $l/\mu g$;

V_M : est le volume de la solution à mesurer en millilitres, ml ;

V_P : est le volume de l'échantillon utilisé pour préparer la solution à mesurer en millilitres, ml.

10. Expression des résultats :

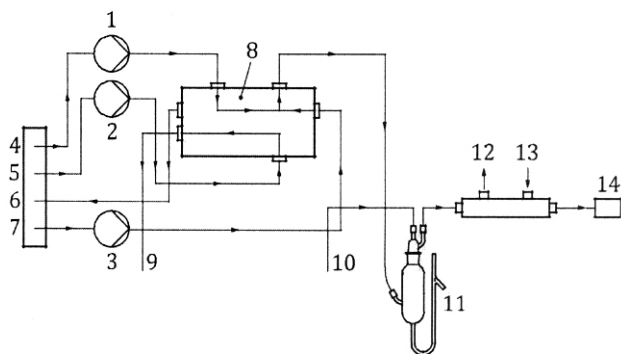
Exprimer les résultats en $\mu g/l$, et les arrondir à 0,01 $\mu g/l$ près. Ne pas utiliser plus de deux chiffres significatifs.

NOTE GENERALE :

– Bien que n'importe quel gaz inerte puisse être utilisé pour purger l'arsenic ou l'antimoine du séparateur gaz/liquide, la réponse optimale du signal est obtenue avec de l'argon. De l'azote peut être utilisé, mais il éteint le signal de fluorescence, réduisant ainsi la sensibilité. Il est recommandé de ne pas utiliser d'air en raison du risque d'explosion.

– La vapeur d'eau peut également être éliminée à l'aide d'un tube à dessécher. Lorsque cette approche est utilisée, des précautions doivent être prises pour éviter de piéger l'arsenic ou l'antimoine dans le ballon de récupération en raison de la rétention excessive d'humidité.

Figure 1 — Diagramme de flux schématique d'un système de génération d'hydrures



Légende :

- 1, 2, 3 : pompes
- 4 : blanc réactif
- 5 : échantillon

6 : recyclage

7 : réducteur

8 : vanne d'échantillonnage

9 : déchets

10 : gaz vecteur argon

11 : séparateur gaz/liquide

12 : gaz de déshydratation sortant du système de déshydratation Nafion (5.3)

13 : gaz de déshydratation entrant dans le système de déshydratation Nafion (5.3)

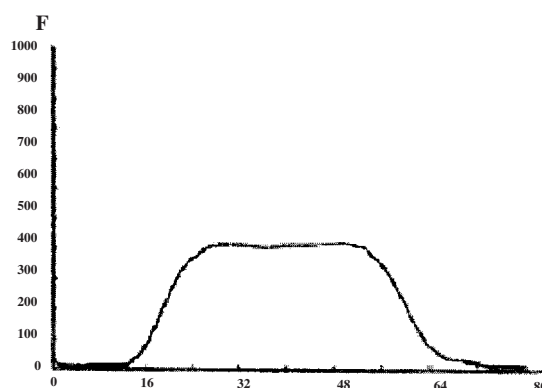
14 : spectromètre de fluorescence atomique (AFS).

NOTE : Ce générateur de vapeur à flux continu se compose d'une pompe péristaltique à vitesse constante délivrant la solution de tétrahydroborate de sodium (4.7), la solution de blanc réactif (4.10) et l'échantillon. Une vanne de commutation permet de passer de la solution de blanc réactif à l'échantillon ou à la solution étalon et inversement. Le générateur de vapeur passe du blanc réactif à la solution d'échantillon et inversement selon une séquence spécifiée de manière que le signal mesuré soit directement lié aux niveaux de fond d'arsenic ou d'antimoine dans l'échantillon. La réponse du signal est représentée à la figure 2.

Il s'agit seulement d'un exemple.

Tout autre système approprié peut être utilisé dans la mesure où ses performances sont satisfaisantes.

Figure 2 — Représentation d'une réponse type du signal à la présence d'arsenic ou d'antimoine dans un échantillon d'eau, mesurée par spectrométrie de fluorescence atomique de génération d'hydrures.



Légende :

F : signal de fluorescence.

t/s : durée en secondes.

NOTE : Le signal atteint une phase de plateau lorsque l'échantillon est introduit, puis revient à la ligne de base dès que l'échantillon est remplacé par le blanc réactif (4.10). Échantillons, étalons et blancs doivent subir une correction de matrice.