



Workshop de présentations et
échanges sur les thématiques du projet
AgriAs
24 Septembre 2018 – BRGM - Orléans



Spéciation de l'arsenic dans les eaux, sols et végétaux

Fabienne Séby
Ultra Traces Analyses Aquitaine (UT2A)

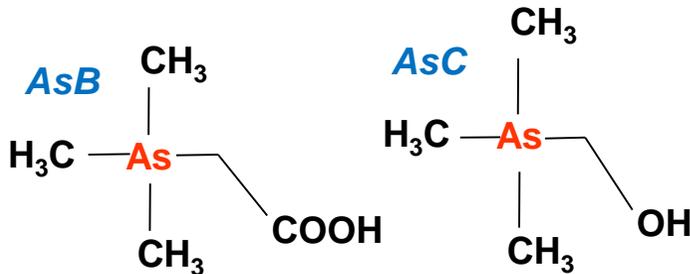
Les formes chimiques de l'arsenic

Espèces A

Arsénocholine
Arsénobétaïne



Non toxiques
DL₅₀rat > 10000 mg/kg



Espèces B

Acide monométhylarsonique (MMA)
Acide diméthylarsonique (DMA)

Non toxiques

DL₅₀rat : 700-2600 mg/kg

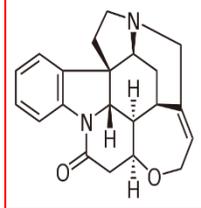
Composés de référence

Aspirine

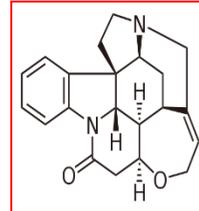


DL₅₀rat (mg/kg)
1000-1600

Strychnine



DL₅₀rat (mg/kg)
2-16



Espèces C

Arsénite (As(III))
Arséniate (As(V))
Arsine (AsH₃)



Très toxiques
DL₅₀rat : 3-20 mg/kg

Agents carcinogènes

Cycle biochimique de l'arsenic dans les environnements aquatiques



Eaux
As(III), As(V),
MMA, DMA, TMAO

Dégradation microbienne

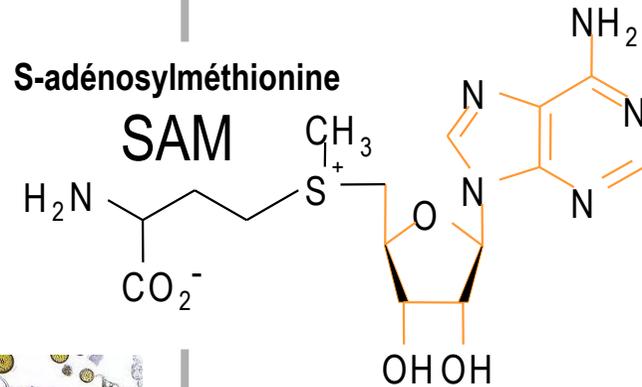
**Poissons, mollusques
crustacés**
Arsenobétaine



Algues

Méthylation

Oxydation



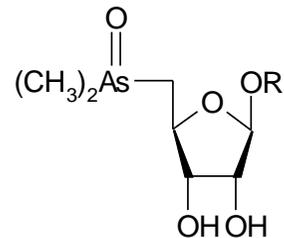
Acide
diméthylarsinylacetic

Arsénocholine

Oxydation

Méthylation

Diméthylarsinyléthanol



Décomposition
microbienne
anaérobie

Arsénosucres

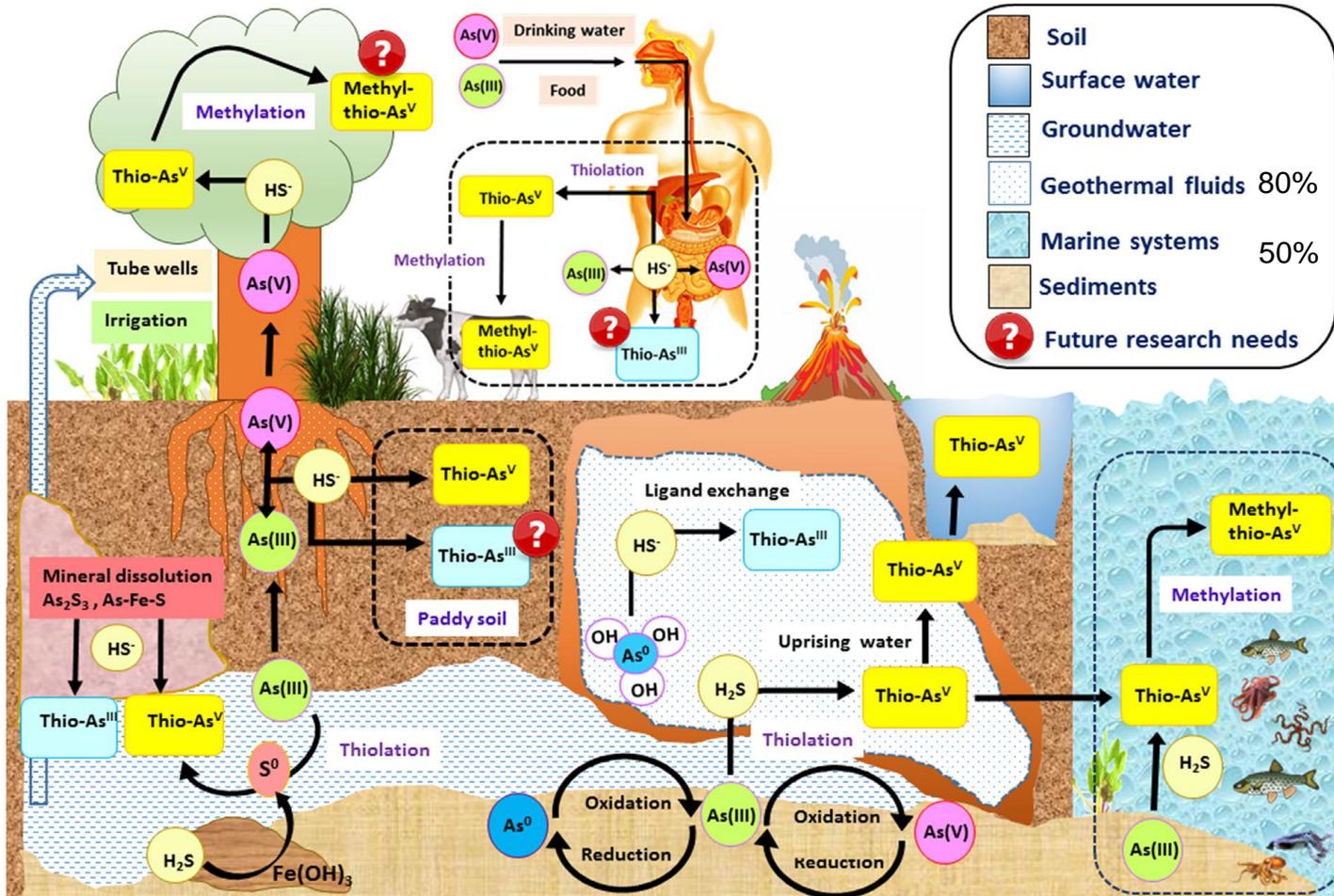
Les composés thioarséniés

Milieu réducteur et sulfuré

- Thioarsénites (As(III)-S)
- Thioarséniates (As(V)-S)

Formation

- Réactions entre As(III) et excès de sulfures
- Dissolution orpiment, arsénopyrite, ...
- Réactions redox entre As(III) et sulfures



Mobilité et disponibilité des thioarséniates plus élevées que les formes As(III) et As(V)

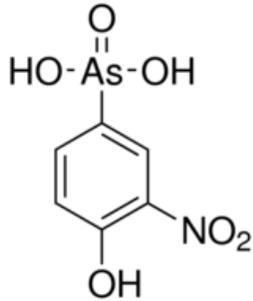
Les formes phénylées de l'arsenic

Composés anthropiques

Supplémentation animale



Roxarsone



Produits de dégradation

As(III), As(V), DMA, MMA

Sols et eaux souterraines

Armes chimiques



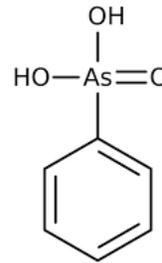
CLARK I

CLARK II

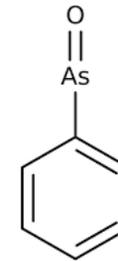
Piffikus



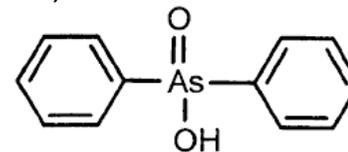
Hydrolyse



Phenylarsonic acid (PAA)



Phenylarsine oxide (PAO)

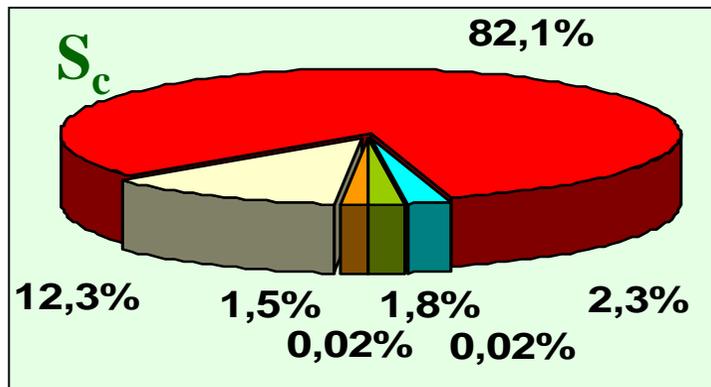
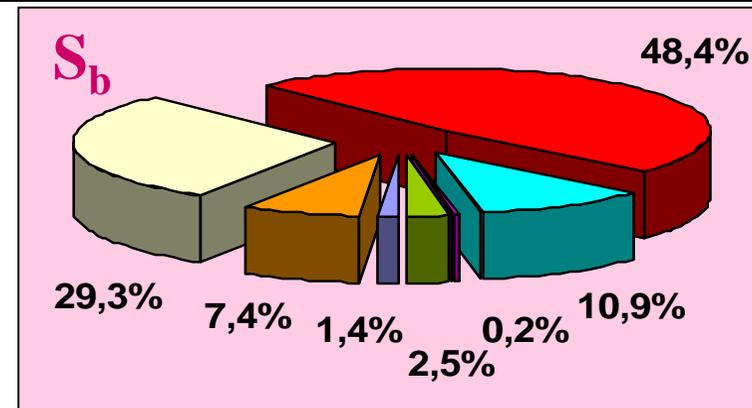
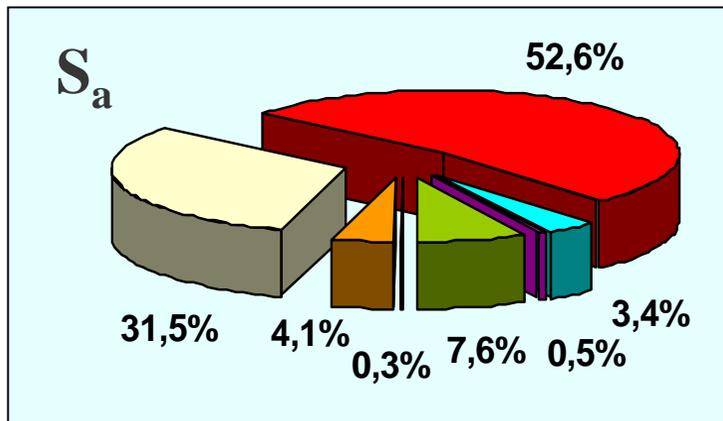


Diphenylarsonic acid (DPAA)

Systeme
nerveux
central

Sols, végétaux et eaux souterraines

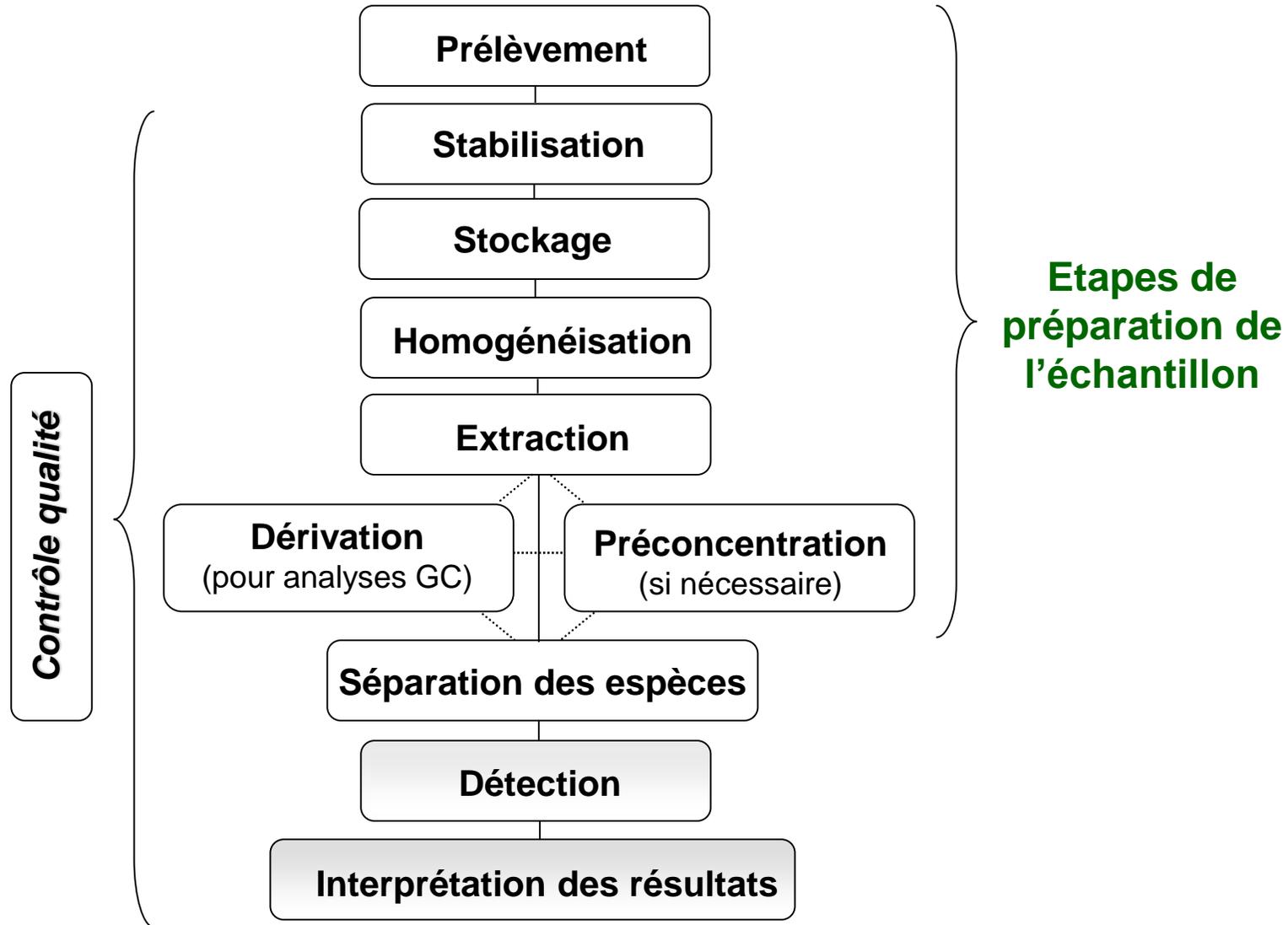
Fractionnement de As dans les sols par extractions séquentielles



Sols issus de sites miniers

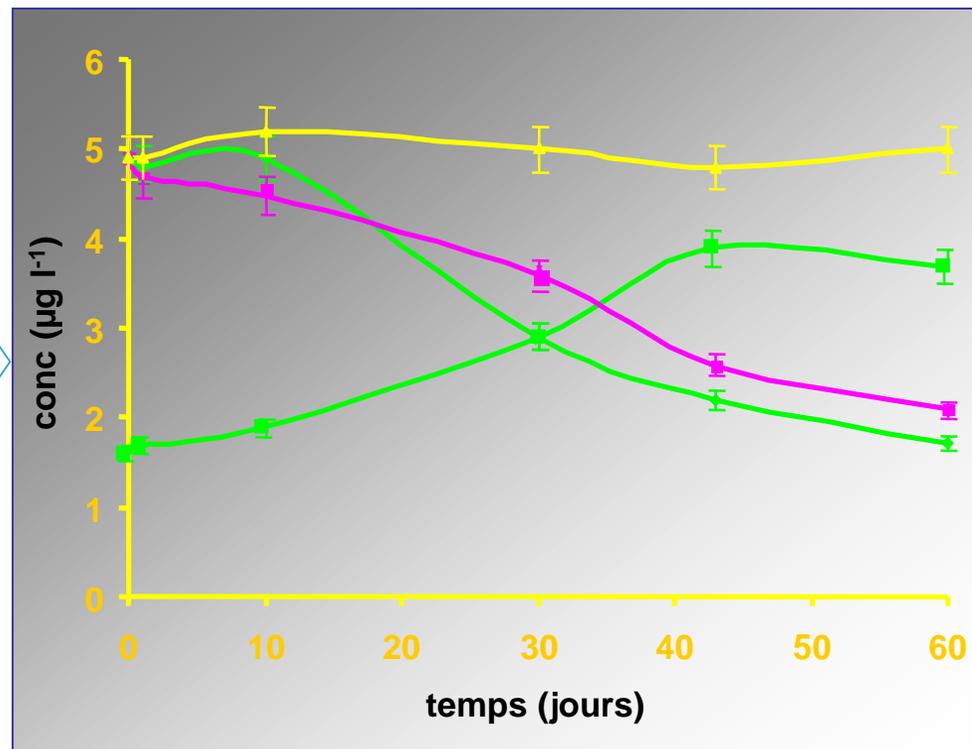
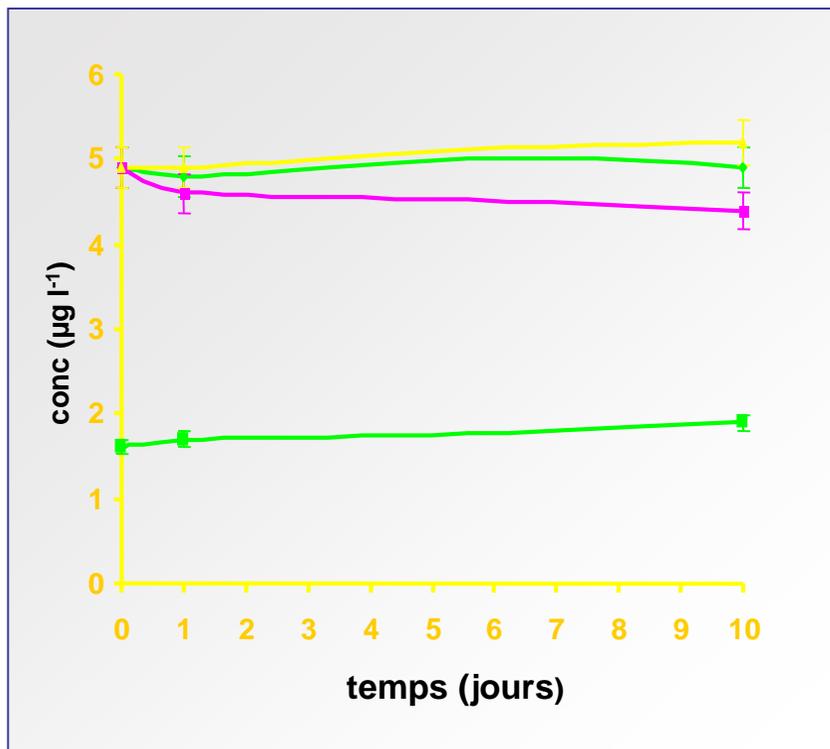
→ As présent en grande partie dans la fraction liée aux oxydes de fer

Les différentes étapes d'une analyse de spéciation



Influence de l'acidification sur la stabilité de l'arsenic inorganique dans les eaux naturelles

Rivière Pierrefitte ($1,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ As(V)) dopée avec $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ As(III)



- As(III)- sans acidification
- As(III)- HNO_3 (0,5%)
- As(V)- sans acidification
- As(III)- HCl (0,1%)

Stabilité des espèces arséniées

EAUX

As inorganique

- Filtration et acidification avec HCl 0,1 %
- Isolation *in situ* à l'aide de cartouches (rétention de As(V))

Composés thioarséniés

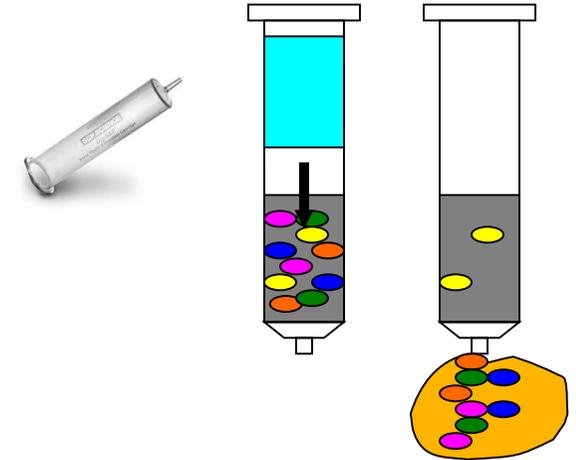
- Congélation rapide (N₂ liquide)
- Stockage et manipulation des échantillons sous atmosphère azote

Autres formes

- Très stables

SOLS, VEGETAUX

- Elimination de l'eau par lyophilisation
- Stockage à froid



Préparation des échantillons

EAUX



(Dilution)

Toutes les espèces de As

SOLS/SÉDIMENTS



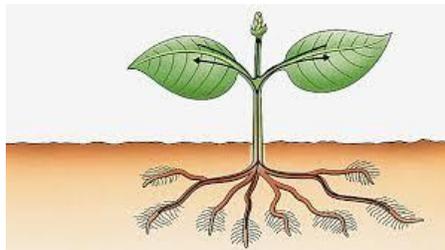
H_3PO_4 1M -
microondes
120°C

As(III), As(V),
DMA et MMA

Na_2HPO_4 0,1M /
 H_3PO_4 0,1M (9/1)
- microondes
60°C

As(III), As(V),
ROX, DMA et
MMA

VEGETAUX



Céréales

HNO_3 0,28M -
90 min à 95°C

As(III), As(V), DMA et MMA

Feuilles /
racines

Phosphates dilués -
microondes

As(III), As(V), DMA, MMA
et certains phényl-As

Eau / méthanol

Composés
organiques de As

Spéciation de As: les méthodes d'analyse

1- Voie humide

DEUX APPROCHES DIFFÉRENTES

Prétraitement + Analyses

Prétraitements:

- Extraction phase solide
- Extraction liquide-liquide, ...

Analyses:

SAA, ICP-OES, ICP-MS, ...

Avantages: faible coût, pré-concentration

Inconvénients: long et complexe, pertes, contamination, recouvrement peu quantitatif, espèces inorganiques de As seulement ...

Séparation et détection en ligne

Méthodes couplées:

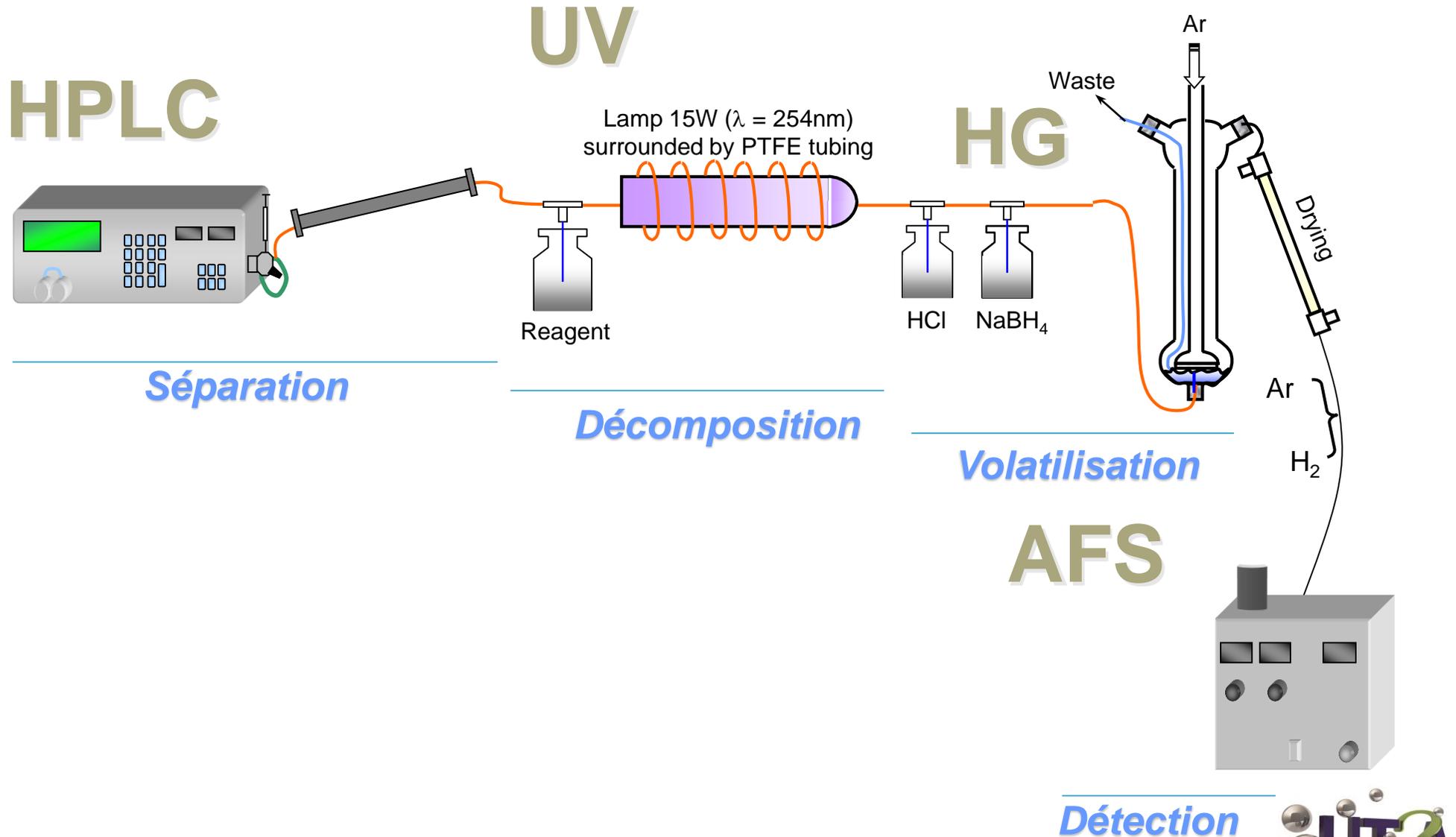
- HPLC-HG-UV-AFS
- HPLC-ICP-MS
- EC-ICP-MS

Avantages: rapide, prétraitement minimal, dosage simultané de plusieurs espèces, ...

Inconvénients: coût de l'instrumentation (ICP-MS)

2- Techniques de spéciation sur le solide (XANES)

Le couplage HPLC-UV-HG-AFS



Spéciation de As dans les produits de la mer par AE HPLC-UV-HG-AFS



Colonne: AS7 (ThermoFisher) - échange d'anions

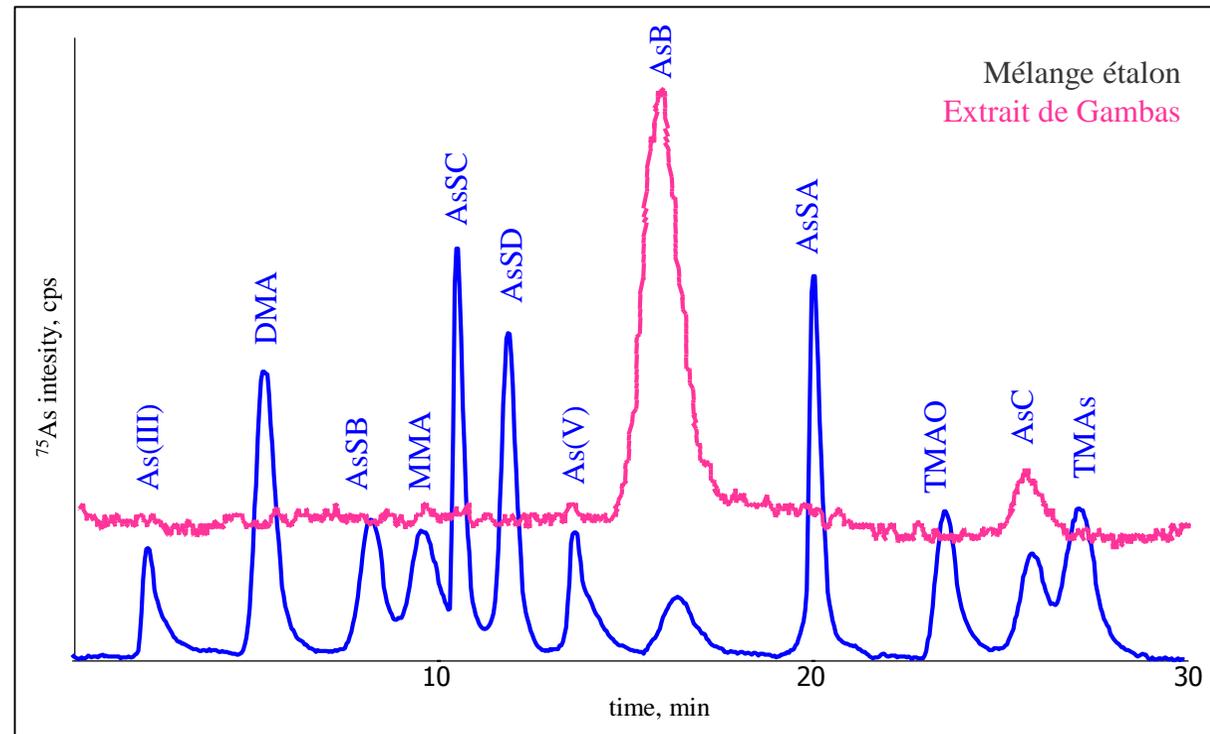
• Phases mobiles:

A 0,5 mmol.L⁻¹ CH₃COOH-CH₃COONa

B 25 mmol.L⁻¹ HNO₃

0 - 3 min	100% A
3 - 7 min	10% B et 90% eau ultrapure
7 - 10 min	18% B et 82% eau ultrapure
10 - 16 min	6% B et 90% eau ultrapure
16 - 25 min	80% B et 20% eau ultrapure
25 - 30 min	100% A

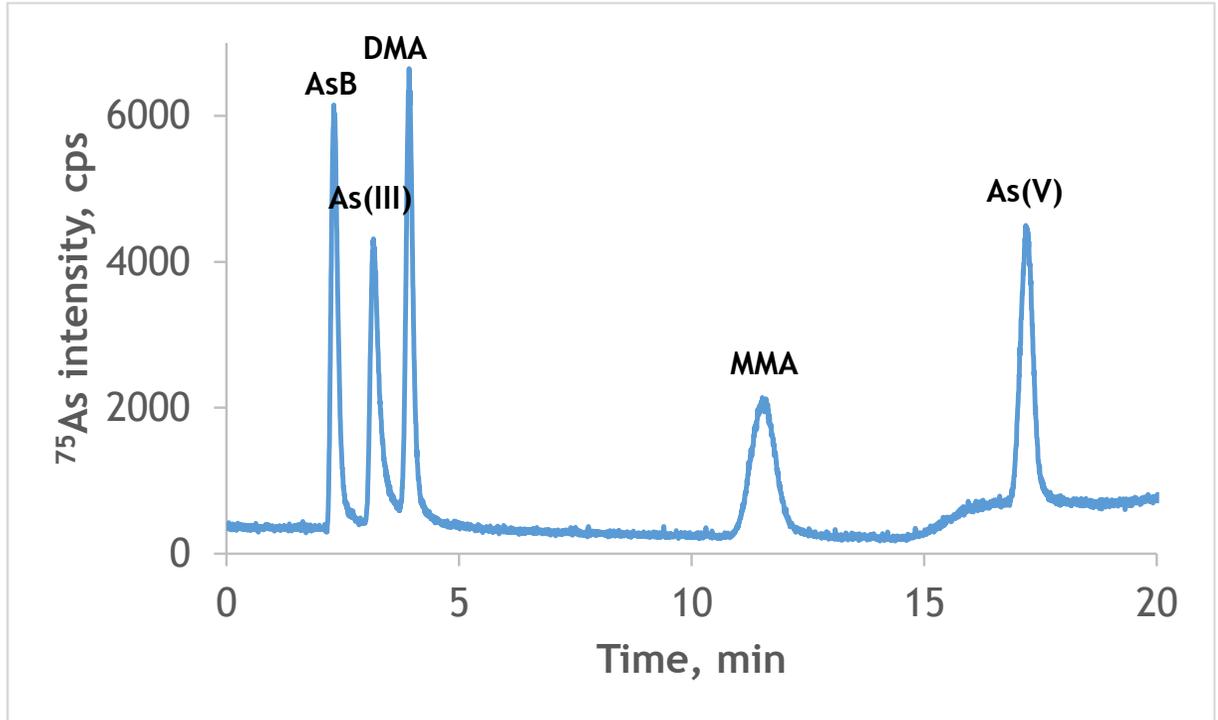
• Débit 1mL/min, Vol. inj. 100 µL



Le couplage HPLC-ICP-MS: analyse des formes classiques de As

Conditions expérimentales

- Gradient d'élution carbonate d'ammonium de 20 à 50 mM
- Colonne Hamilton PRP-X100 (Hamilton) - échange d'anions
- 1 mL/min



Validation

	AsB	As(III)	DMA	MMA	As(V)
Répét.	0,4 %	2,4 %	1,3 %	1,3 %	2,0 %
Reprod.	2,0 %	3,7 %	1,7 %	2,4 %	2,2 %
Justesse	102 %	102 %	102 %	105 %	104 %
LOQ (µg/L)	0,1	0,3	0,2	0,2	0,3

Le couplage HPLC-ICP-MS: analyse des thioarséniates

Composés analysés: (oxy)thioarséniates de formule $AsO_xS_{4-x}^{3-}$

thio 1:1 AsO_3S^{3-}

thio 1:3 $AsOS_3^{3-}$

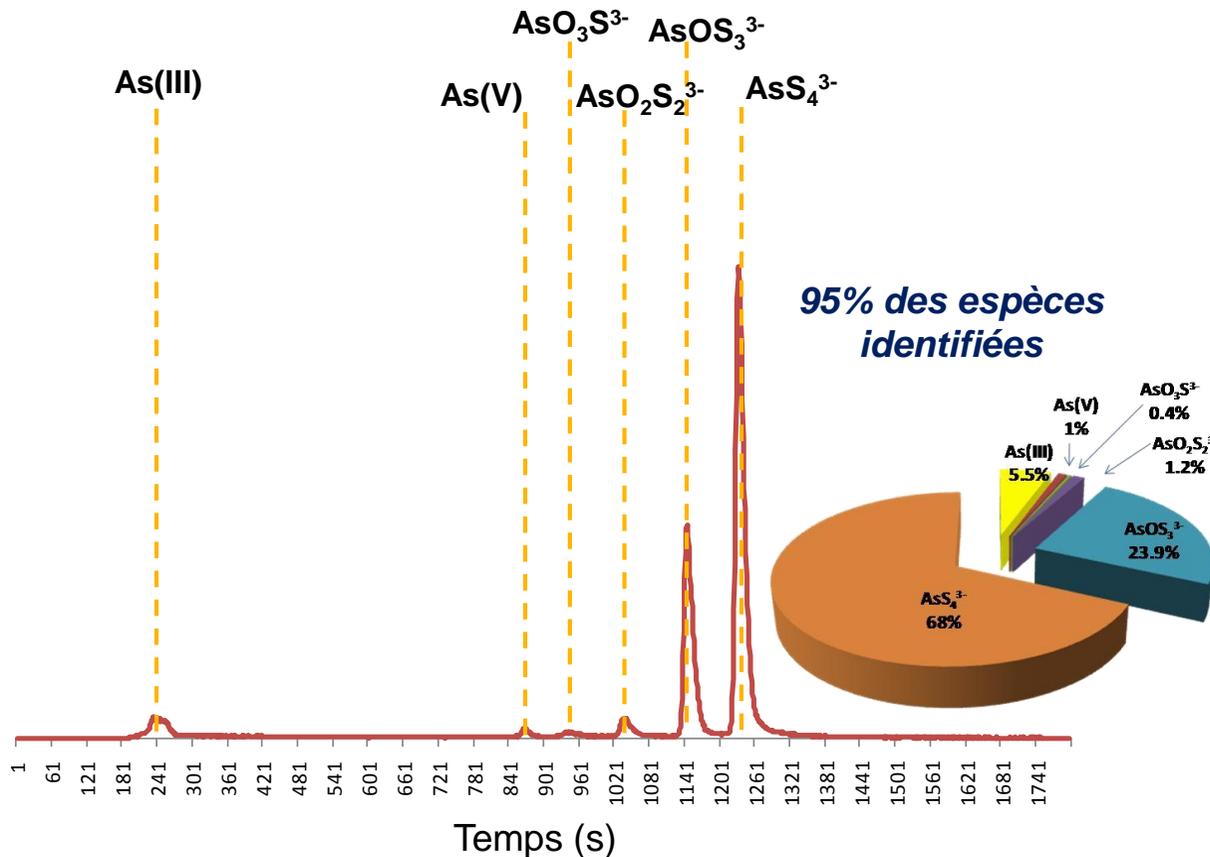
thio 1:2 $AsO_2S_2^{3-}$

thio 1:4 AsS_4^{3-}

Conditions expérimentales

(Wallschläger et al., 2007, Anal. Chem., 79, 3873-3880)

- Colonne AS16 (Echange d'anions)
- Phase mobile: NaOH en gradient
 - 0 - 7 min 20 mM
 - 7 - 17 min 20 à 100 mM
 - 17 - 25 min 100 mM
 - 25 - 28 min 20 mM
- Utilisation d'un suppresseur entre la sortie de colonne et l'ICP MS
- Etalonnage avec As(III)



Le couplage HPLC-ICP-MS: analyse des composés phénylés de As

Conditions expérimentales

Colonne: Rspak NN-614 (Shodex)
– phase inverse

- Phases mobiles:

A 5 mM HNO₃

B 5 mM HNO₃ + 50 mM NH₄NO₃

0 - 10 min 94% A + 6% B

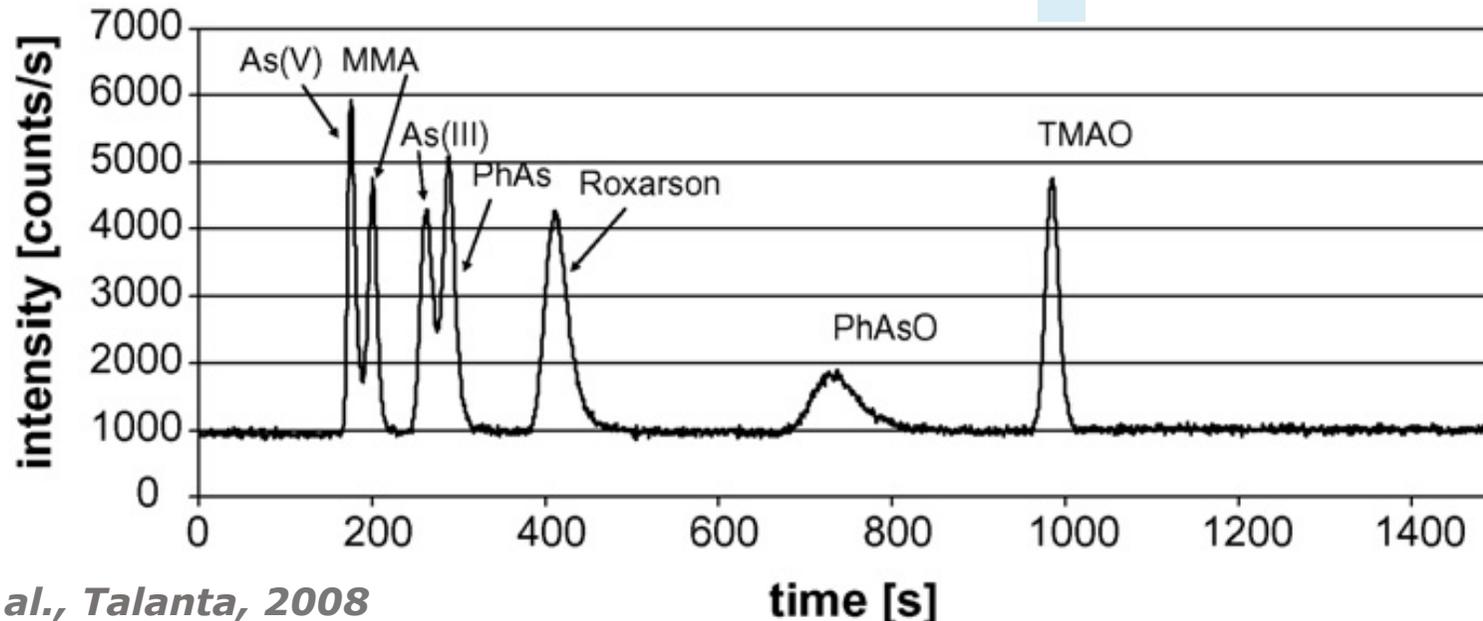
10 - 20 min 50% B

20 - 20,2 min 6% B

20,2 - 30 min 94% A + 6% B

- Débit 1 mL/min, Vol. inj. 50 µL

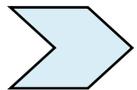
Difficulté de
trouver des
étalons de
phényl-As



HPLC-ICP-MS méthode de choix pour la spéciation de As

- Nombreux composés arséniés analysés
- Fiabilité des résultats
- Méthodes ISO disponibles:

Eaux: ISO/TS 19620:2018 « *Determination of arsenic(III) and arsenic(V) species — Method using high performance liquid chromatography (HPLC) with detection by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) or hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS)* »



Principales difficultés:

- Maîtriser la stabilité des formes inorganiques
- Indisponibilité de matériaux de référence certifiés
- Pas d'essais interlaboratoires