

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

COMPARAISON DE QUATRE PROCÉDURES D'EXTRACTION POUR ÉVALUER
LES CONCENTRATIONS EN ARSÉNITE ET ARSÉNIATE DANS LES SOLS
CONTAMINÉS

MÉLANIE GIRAL
DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MINÉRAL)
AVRIL 2009



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-49435-6

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-49435-6

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

COMPARAISON DE QUATRE PROCÉDURES D'EXTRACTION POUR ÉVALUER
LES CONCENTRATIONS EN ARSÉNITE ET ARSÉNIATE DANS LES SOLS
CONTAMINÉS

présenté par : GIRAL Mélanie

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. BENZA AZOUA Mostafa, Ph.D., président

M. ZAGURY Gérald, Ph.D., membre et directeur de recherche

Mme DESCHÊNES Louise, Ph.D., membre et codirectrice de recherche

M. BLAIS Jean-François, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Ce projet a été possible grâce à l'intervention de plusieurs personnes, sans lesquelles je n'aurais pu mener à bien cette maîtrise.

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de recherche Gérard J. Zagury qui a su me guider tout au long de ce projet et pour la confiance qu'il m'a accordée pour le réaliser. Sa rigueur ainsi que son expérience dans la recherche furent des moteurs importants pour mener à bien ce projet.

Je souhaiterais remercier ma codirectrice de recherche Louise Deschênes pour son soutien et pour l'apport de son expérience sur les sols contaminés.

Ensuite, je tiens à remercier grandement Jean Pierre Blouin, responsable du laboratoire de chimie inorganique au Centre d'Expertise Environnementale du Québec (CEAEQ), pour son aide continue lors des expériences menées dans ce projet. Je tiens d'ailleurs à remercier le directeur du CEAEQ ainsi que tout son personnel, pour m'avoir permis d'effectuer mes expériences au sein de leur établissement. Un remerciement particulier à tous les employés de la section chimie inorganique pour leur aide et leurs conseils.

Je souhaiterais remercier tous mes collègues de l'Ecole Polytechnique de Montréal : Bruno, Carmen, Christophe, Eric, les 2 François, Géraldine, John, Li, Lilianne, Lincar, Marc, Nicolas, Noura, Omar, Simon, Thomas et Vincent. Eric et Bruno, nous avons formé une super équipe de choc. Marc, Lili, Lincar, Vincent pour nos conversations philosophiques interminables mais tellement essentielles ! Et Vincent encore, pour sa grande aide pour la correction de mon anglais, merci beaucoup.

À mes parents qui m'ont énormément soutenue et je les en remercie profondément. A mon frère, ma famille, mes amis d'ici et d'ailleurs qui se sont intéressés de près ou de loin à mon projet.

Enfin à toi HA pour ton soutien permanent et pour m'avoir remuée les bretelles plus d'une fois afin de terminer ce projet, un très grand merci.

RÉSUMÉ

Depuis plus de 60 ans, l'Arséniate de Cuivre Chormaté (ACC) est utilisé comme agent de préservation du bois dans le monde entier. L'ACC est utilisé sur de nombreuses structures en bois comme les structures d'aire de loisirs ou de jeux pour enfants, les poteaux d'utilité électriques et téléphonique, les terrasses, les clôtures agricoles, certaines habitations. Depuis le milieu des années 1990, environ 70 % de la production mondiale d'arsenic et 90 % de la production aux États-Unis sont utilisées par l'industrie de préservation du bois sous forme d'ACC pour augmenter la durée de vie du bois. Il est ainsi composé d'oxyde de cuivre, utilisé comme fongicide, d'oxyde d'arsenic, utilisé comme insecticide et d'oxyde de chrome, utilisé pour fixer les deux autres produits sur le bois. Depuis ces 20 dernières, c'est l'ACC-C composé de 18,5% de CuO , 4,5% de CrO_3 et 34% d' As_2O_5 qui est le type d'ACC le plus utilisé pour le traitement du bois. La lixiviation de l'ACC dans l'environnement a été constaté depuis quelques années. En effet, pour diverses raisons comme l'âge et le type de bois employé ou l'intensité et l'acidité de l'eau en contact avec le bois, les produits de l'ACC se retrouvent dans les sols immédiatement adjacents aux structures en bois traité et peuvent aussi contaminer les eaux souterraines. L'arsenic peut se retrouver dans les sols et les eaux ce qui pose un problème environnementale important de part sa grande toxicité et car c'est un composé fortement cancérigène.

La toxicité de l'arsenic dépend de sa spéciation. Les composés inorganiques sont généralement plus toxiques que les composés organiques. Dans les eaux et les sols, ce sont les espèces inorganiques As(III) et As(V) qui sont les plus préoccupantes.

L' As(III) est plus toxique et plus mobile que l' As(V) . Il est donc nécessaire, lors d'une caractérisation des sols contaminés à l'arsenic, d'évaluer la concentration de ces deux espèces afin d'estimer au mieux le degré de toxicité d'un site.

Lors de l'extraction de l'arsenic inorganique des sols, l'oxydation de l'As(III) en As(V) a été constatée. Cette oxydation peut être due à l'utilisation de certaines méthodes d'extraction qui emploient des solutions d'acide fort.

De plus, la spéciation et la rétention de l'arsenic inorganique dans les sols dépend de plusieurs propriétés des sols comme le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, le contenu en argile, le contenu en matière organique, les oxydes d'aluminium, de fer, de manganèse. Généralement dans les sols, l'As(V) est présent en conditions oxydantes tandis que l'As(III) est présent en conditions réductrices. Mais certaines de ces propriétés peuvent être responsables de l'oxydation de l'As(III) ou la réduction de l'As(V). Les oxydes de manganèse sont connus pour être un des facteurs les plus importants pour l'oxydation de l'As(III) en As(V) dans les sols. Ainsi, lors de l'extraction de l'arsenic inorganique pour la caractérisation d'un sol, certaines de ces propriétés peuvent être responsables de l'oxydation de l'As(III) en As(V). Ces propriétés peuvent donc influencer la spéciation de l'arsenic et donc les résultats d'analyses.

Les hypothèses de recherche pour ce projet de recherche sont : (1) les méthodes d'extraction employées pour l'extraction et la spéciation de l'arsenic inorganique dans les sols contaminés entraînent une oxydation de l'As(III) en As(V), (2) les propriétés physico-chimiques des sols contaminés ont une influence sur l'oxydation de l'As(III) en As(V) lors de l'extraction des espèces inorganiques de l'arsenic des sols contaminés. Le premier objectif de cette recherche est d'identifier une méthode d'extraction de l'arsenic inorganique dans les sols contaminés, parmi celles publiées dans la littérature, qui minimisent le changement de spéciation de l'As(III) en As(V). Le deuxième objectif de cette recherche est de déterminer les propriétés physico-chimiques des sols qui influencent l'efficacité des méthodes d'extraction et le changement de spéciation de l'arsenic inorganique dans les sols.

Pour cela, quatre méthodes d'extraction ont été sélectionnées pour être comparées : 10M HCl, 15% (v/v) H₃PO₄, 10 mM Phosphate + 0,5% (p/v) NaDDC et 1M H₃PO₄ + 0,5M

$C_6H_8O_6$. Ces méthodes ont été comparées en utilisant une solution standard d'As(III), 5 sols contaminés à l'ACC prélevés à la base de poteaux traités et 2 sols certifiés CRM 025-050 et SRM 2710. Afin d'atteindre les objectifs de recherche, trois étapes de travail ont été effectuées. La première étape a consisté à effectuer l'extraction et la spéciation d'une solution standard d'As(III) avec les quatre méthodes d'extraction afin d'évaluer quelles méthodes étaient responsables de l'oxydation de l'As(III) en absence de sols. La deuxième étape a consisté à effectuer l'extraction et la spéciation de l'arsenic dans les 5 sols contaminés à l'ACC et dans les 2 sols certifiés. La dernière étape a consisté à effectuer l'extraction et la spéciation de l'arsenic dans les 5 sols contaminés à l'ACC et dans les 2 sols certifiés spikés avec une solution standard d'As(III), afin d'évaluer quelles étaient les propriétés physico-chimiques des sols responsables de l'oxydation de l'As(III) et qui affectaient la performance de la méthode d'extraction.

Les résultats de caractérisation des sols contaminés à l'ACC ont montré que le contenu en arsenic total a varié de 93 ± 9 mg/kg à 147 ± 12 mg/kg. Ces valeurs dépassaient de 2 à 3 fois le critère C en vigueur au Québec (50 mg/kg).

A la suite de la première étape, les résultats ont montré qu'il n'y a pas eu changement de spéciation de l'As(III) introduit pour les 3 méthodes d'extraction 15% (v/v) H_3PO_4 , 10 mM Phosphate + 0,5% (p/v) NaDDC et 1M H_3PO_4 + 0,5M $C_6H_8O_6$, tandis que pour la méthode 10M HCl, il y a eu $18 \pm 1\%$ de l'As(III) introduit qui s'est oxydé en As(V). Ces résultats ont montré que la solution de 10M HCl était responsable de l'oxydation de l'As(III). Cette méthode d'extraction n'est pas adaptée pour l'extraction et la spéciation de l'arsenic inorganique et a donc été éliminée pour le reste des expériences.

A la suite de la deuxième étape, l'arsenic extrait a été retrouvé sous la forme d'As(V) pour tous les sols contaminés à l'ACC. Les sols ont été prélevés en surface à la base de poteaux traités à l'ACC-C, la solution d'ACC-C contenant de l'arsenic sous forme d'arséniate. L'As(V) se retrouve généralement en conditions oxydantes.

Avec les 3 méthodes d'extraction 15% (v/v) H_3PO_4 , 10 mM Phosphate + 0,5% (p/v) NaDDC et 1M H_3PO_4 + 0,5M $C_6H_8O_6$, il y a eu respectivement $107 \pm 18\%$, $13 \pm 8\%$ et

83±11% de l'arsenic total extrait des 5 sols contaminés à l'ACC et des 2 sols certifiés. Ces résultats ont montré que les méthodes d'extraction 15% (v/v) H_3PO_4 , et 1M H_3PO_4 + 0,5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ étaient capables d'extraire la totalité ou la quasi-totalité de l'arsenic contenu dans les sols issu d'une contamination ancienne tandis que la méthode d'extraction 10 mM Phosphate + 0,5% (p/v) NaDDC n'était pas assez forte.

A la suite de la troisième étape, les mêmes résultats ont été trouvés pour l'extraction de l'arsenic total.

Pour la méthode 15% (v/v) H_3PO_4 , l'oxydation importante de l'As(III) a été constatée tandis que pour la méthode 10 mM Phosphate + 0,5% (p/v) NaDDC, l'As(III) a été bien préservé. Ces résultats ont montré que ces méthodes étaient capables d'extraire des contaminations anciennes, pour la méthode 15% (v/v) H_3PO_4 , ou récentes pour la méthode 10 mM Phosphate + 0,5% (p/v) NaDDC. Néanmoins, la méthode avec l'acide phosphorique ne permettait pas de préserver l'As(III) lors de l'extraction tandis que la méthode avec la solution de phosphate n'était pas assez forte pour extraire l'arsenic dans les sols. Ces deux méthodes n'étaient donc pas adaptées pour l'extraction de l'arsenic inorganique à partir des sols. Pour la méthode 1M H_3PO_4 + 0,5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, entre 0% et 40±1% de l'As(III) introduit a été oxydé. Ces résultats ont montré que cette méthode semblait adaptée puisqu'elle minimisait l'oxydation de l'As(III) lors de l'extraction.

L'oxydation de l'As(III) a été plus importante pour les sols C et D. Ces sols contiennent des fortes quantités en oxydes de fer et de manganèse, qui peuvent être responsables de l'oxydation de l'As(III) dépendamment du pH, du potentiel d'oxydoréduction et des concentrations en métaux. De fortes corrélations ont été trouvées entre les oxydes de manganèse extraient par citrate dithionine (CD), oxalate d'aluminium (OX) et hydroxylamine hydrochloride (HH) et l'As(V) extrait ($r = 0,90$, $p = 0,01$, $n = 6$) ainsi qu'avec le manganèse total ($r = 0,91$, $p = 0,01$, $n = 7$) pour la méthode 1M H_3PO_4 + 0,5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Ces résultats ont montré que les oxydes de manganèse ont été le facteur le plus influant pour l'oxydation de l'As(III) et sur la performance des méthodes d'extraction.

Ces résultats ont permis de déterminer que la méthode d'extraction 1M H_3PO_4 + 0,5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ sous micro-onde, apparait comme une méthode adaptée pour extraire la majorité de l'arsenic contenu dans les sols tout en minimisant la conversion de l'As(III) en As(V). Il serait important de tester cette méthode sur une plus grande variété de type de sols avec des contaminations diverses en arsenic.

ABSTRACT

For over 60 years, Chromated Copper Arsenate (CCA) has been used as a wood preservative agent in the world. CCA is used on many wood structures such as children playground equipment, electric and telephone utility wood poles, decks, terraces, fences, and certain houses. Since the middle of the 1990s, about 70 % of the world arsenic production and 90 % of the United States arsenic production has been intended for the wood preservative industry as CCA in order to extend the service life of wood. CCA is composed of copper oxide, used as a fungicide, arsenic oxide, used as an insecticide and chrome oxide, used to fix the two others compounds of CCA to the wood. In these last 20 years, it is CCA-C which is composed of 18.5% of CuO, 4.5% of CrO₃ and 34% of As₂O₅ that has been the most frequently used type of CCA for wood treatment. CCA lixiviation in the environment has been observed for several years. Indeed, for some reasons such as the age and type of the wood, or the intensity and acidity of the water in contact with the wood, the products of CCA are leached in the soils immediately adjacent to the treated wood structures and can contaminate the ground water. Arsenic in CCA can be in the soils and the water which can pose an important environmental problem because of its high toxicity and because it is the only carcinogenic compound.

Arsenic toxicity depends on its speciation. Inorganic compounds are generally more toxic than organic compounds. In water and soils, it is the inorganic species As(III) and As(V) which cause the most concern. Arsenic speciation is therefore important in soils to assess toxicity. As(III) is more toxic and more mobile than As(V). It is necessary, during the characterisation of contaminated soils, to evaluate the concentration of these two species to assess the toxicity degree of a site.

During the extraction of inorganic arsenic from soils, the oxidation of As(III) to As(V) may alter the analysis results. This oxidation can be due to some of the extraction methods used, for example those that employ strongly acidic solutions.

Moreover, the speciation and retention of inorganic arsenic in soils depend of several soils properties such as the pH, the redox potential, the clay and organic matter contents, and the concentration of the aluminium oxides, iron oxides and manganese oxides. Generally in soils, As(V) is present in oxidizing conditions and As(III) is present in reductive conditions. But some of these properties can be responsible for the oxidation of As(III) or the reduction of As(V). The manganese oxides are known to be one of the most important factors for the oxidation of As(III) in As(V) in soils. Thus, during the extraction of inorganic arsenic for the characterisation of a soil, these are some of the properties that can be responsible for the oxidation of As(III) to As(V). These properties may influence the arsenic speciation and therefore the analysis results.

The research hypotheses for this project are : (1) the methods employed for the extraction of inorganic arsenic in contaminated soils have an influence on the oxidation of As(III) to As(V) during the extraction, (2) the physico-chemical properties of contaminated soils have an influence on the oxidation of As(III) to As(V) during the extraction of inorganic arsenic species. The first objective of this research is to identify, among the published extraction procedures, an extraction method which preserves the oxidation state of arsenic. The second objective of this study is to assess the influence of the physiochemical properties of soils on the performance of the extraction method.

To do so, four extractions methods were chosen to be compare : 10M HCl, 15% (v/v) H_3PO_4 , 10 mM Phosphate + 0,5% (p/v) NaDDC and 1M H_3PO_4 + 0,5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. These methods were compared using a standard As(III) solution, five soils collected next to CCA-treated utility poles and two reference materials (CRM 025-050 and SRM 2710). Three working stages were performed. The first stage was performed in order to extract and to determinate inorganic arsenic in a standard As(III) solution with the four extraction methods to assess which of them would be responsible of the oxidation of As(III) without soils. The second stage was to extract inorganic arsenic and to determinate inorganic arsenic in the five CCA-contaminated soils and the two reference

materials. The last stage was to extract and to determinate inorganic arsenic in the five CCA-contaminated soils and in the two reference materials spiked with a standard As(III) solution, to assess the physicochemical soils properties which may have an influence on the oxidation of As(III) to As(V) and affect the performance of the extraction method.

The results of the characterization of the CCA-contaminated soils have shown that the total arsenic content was between 93 ± 9 mg/kg and 147 ± 12 mg/kg. These values were two or three times higher than the criteria set in the province of Quebec (50 mg/kg) for commercial and industrial use.

After the first stage, the results have shown that there was no speciation change of the standard As(III) solution for the three extraction method : 15% (v/v) H_3PO_4 , 10 mM Phosphate + 0,5% (p/v) NaDDC and 1M H_3PO_4 + 0,5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. However, for the 10M HCl extraction method, there was $18 \pm 1\%$ of the As(III) which were oxidized in As(V). These results have shown that the 10M HCl was responsible for the oxidation of As(III). It was therefore concluded that this method was not adapted to extract inorganic arsenic from soils. This method was eliminated for the others stages.

In the second stage, the arsenic extracted in all CCA-contaminated soils was As(V). The soils were collected in surface immediately adjacent to the CCA-treated utility poles with CCA-C solution which contained arsenate. Generally, As(V) is a major arsenic species under oxidizing conditions, therefore, the presence of As(V) in the five subsurface collected soils was to be expected. For the two reference materials, the five collected soils, the 15% (v/v) H_3PO_4 , 10mM Phosphate + NaDDC 0.5% (w/v), and 1M H_3PO_4 + 0,5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ extraction methods, total As was $107 \pm 18\%$, $13 \pm 8\%$, $83 \pm 11\%$, respectively. The two extraction methods which used phosphoric acid in the extraction solution allowed the extraction of the totality or quasi-totality of total arsenic in the soils. On the other hand, the 10 mM Phosphate + 0,5% (p/v) extraction method was too weak to extract arsenic from soils.

After the third stage, the same results were found for the extraction of total arsenic.

For the 15% (v/v) H_3PO_4 extraction method, an important oxidation of the doped As(III) was observed while for the 10 mM Phosphate + 0,5% (p/v) extraction method, the doped As(III) was well preserved. These results have shown that these extraction methods were able to extract ancient or recent contamination but not in the same time. These two extraction methods were not adapted for the extraction of inorganic arsenic from soils. For the 1M H_3PO_4 + 0,5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ extraction method, between 0% and $40 \pm 1\%$ of the doped As(III) were oxidized. These results have shown that this extraction method seem adapted because it minimises the oxidation of As(III) during extraction.

The oxidation of As(III) was more important for soils C and D. These soils have a high content of Fe and Mn, which may have an influence on the oxidation of As(III). The results have shown that the manganese oxides were responsible because high correlations were found between manganese fractions extracted by citrate dithionine (CD), ammonium oxalate (AO), hydroxylamine hydrochloride (HH) and the extracted As(V) ($r = 0,90$, $p = 0,01$, $n = 6$) as well as the total Mn content ($r = 0,91$, $p = 0,01$, $n = 7$). The soil C high clay content (18%) could be responsible of the oxidation of As(III). The manganese proved to be an effective oxidant of As(III), more so than the others soils physicochemical properties. As a matter of fact, it was the most important factor on the performance of extraction methods.

These results allowed to determinate that the 1M H_3PO_4 + 0,5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ method using microwaves, with HPLC-ICP/MS, appears as an adapted method for extraction of inorganic arsenic from soils. However, it could be important to test this method on different types of soils with different types of arsenic contamination.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ.....	v
ABSTRACT	x
TABLE DES MATIÈRES	xiv
LISTE DES TABLEAUX.....	xviii
LISTE DES FIGURES	xix
LISTE DES ABBRÉVIATIONS.....	xxi
LISTE DES ANNEXES	xxiv
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1. Problématique et contexte de l'étude	1
1.2. Hypothèses et objectifs de recherche	4
1.2.1. Hypothèses de recherche.....	4
1.2.2. Objectifs de recherche.....	4
1.3. Organisation du mémoire.....	5
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE	6
2.1. Arsenic : généralités, propriétés physico-chimiques et origines	6
2.1.1. Généralités et propriétés physico-chimiques	6
2.1.2. Sources naturelles de l'arsenic dans les sols	7
2.1.3. Sources anthropogéniques de l'arsenic dans les sols	8
2.2. Spéciation de l'arsenic	10
2.2.1. Différentes espèces d'arsenic.....	10
2.2.2. Propriétés physico-chimiques des espèces inorganiques	12
2.2.3. Biométhylation de l'arsenic	15
2.2.4. Répartition de l'arsenic dans l'environnement	16
2.3. Toxicité de l'arsenic.....	18
2.3.1. Degré de toxicité des diverses espèces.....	18
2.3.2. Effets sur les organismes.....	19

2.3.3. Seuils d'exposition admissibles et critères génériques	20
2.5. Arséniate de Cuivre Chromaté (ACC)	22
2.5.1. Historique, composition et utilisation	22
2.5.2. Lixiviation et problèmes de sols contaminés	24
2.5.3. Arsenic dans les sols contaminés à l'ACC.....	26
2.5.4. Importance de la spéciation de l'arsenic dans les sols contaminés.....	27
2.6. Arsenic inorganique [As(III) et As(V)] dans les sols	27
2.6.1. Adsorption de l'arsenic dans les sols sur les oxydes de Fe, Al et Mn	28
2.6.1.1. Interactions avec les oxydes de fer.....	29
2.6.1.2. Interactions avec les oxydes d'aluminium	30
2.6.1.3. Interactions avec les oxydes de manganèse	30
2.6.2. Adsorption de l'arsenic sur les argiles, la matière organique et rôle des ions compétitifs	32
2.6.2.1. Interactions avec les argiles	32
2.6.2.2. Interaction avec la matière organique	33
2.6.2.3. Interactions avec les ions	34
2.6.3. Conséquences sur la mobilité de l'arsenic inorganique	35
2.7. Extraction et spéciation de l'arsenic dans les sols et les sédiments	36
2.7.1. Extraction de l'arsenic total	36
2.7.2. Extraction des espèces d'arsenic.....	37
2.7.2.1. Extraction séquentielle.....	37
2.7.2.2. Spéciation chimique.....	38
2.7.3. Extraction de l'As(III) et de l'As(V).....	39
2.7.3.1. Méthodes d'extraction employant de l'acide chlorhydrique.....	40
2.7.3.2. Méthodes d'extraction employant de l'acide phosphorique	40
2.7.3.2. Méthodes d'extraction employant des agents de conservation.....	42
CHAPITRE 3 DÉMARCHE DU TRAVAIL DE RECHERCHE	44
3.1. Contexte et Matériel.....	44
3.2. Méthodes d'extraction sélectionnées	45

3.3. Étapes de travail	46
3.4. Séparation des espèces inorganiques d'arsenic.....	47
3.5. Analyse des espèces inorganiques d'arsenic.....	49

CHAPITRE 4 COMPARISON OF FOUR EXTRACTION PROCEDURES

TO ASSESS ARSENATE AND ARSENITE SPECIES IN CONTAMINATED

SOILS	52
4.1. Abstract	52
4.2. Introduction	53
4.3. Materials and Methods.....	56
4.3.1. Site description, soil samples and certified reference materials	56
4.3.2. Soil characterization.....	57
4.3.2.1. Water-soluble arsenic and dissolved organic carbon (DOC) determination.....	58
4.3.3. Extraction of arsenic bound to metal oxy-hydroxides	58
4.3.4. Inorganic arsenic extraction from soils and reference materials.....	59
4.3.4.1. 10M hydrochloric acid	59
4.3.4.2. 15% (v/v) phosphoric acid	60
4.3.4.3. 10 mM phosphate + 0.5% (w/v) NaDDC	60
4.3.4.4. 1M ortho-phosphoric acid + 0.5M ascorbic acid	60
4.3.5. Arsenic speciation in the extracts.....	61
4.3.6. Quality assurance, quality control.....	62
4.4. Results and Discussion.....	63
4.4.1. Soils properties and total arsenic determination	63
4.4.2. Extraction and Speciation of a standard As(III) solution.....	64
4.4.3. Speciation of arsenic extracted from soils	65
4.4.4. Extraction and speciation of arsenic in soils spiked with As(III)	67
4.4.4.1. Stability of doped As(III).....	67
4.4.4.2. Influence of soils properties	70
4.5. Conclusion	71

4.6. References	72
CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSIONS	83
CHAPITRE 6 RECOMMANDATIONS	89
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	92
ANNEXES.....	101

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Propriétés physico-chimiques de l'arsenic.....	7
Tableau 2.2 : Propriétés physico-chimiques des espèces inorganiques de l'arsenic.....	12
Tableau 2.3 : Doses létales de différentes espèces d'arsenic sur différentes espèces animales (Michon, 2006)	19
Tableau 2.4 : Critères génériques de l'arsenic pour les sols	21
Tableau 2.5 : Composition des 3 types de ACC (Cooper, 1994).....	23
Tableau 2.6 : Réactions entre l'arséniate et l'arsénite et les oxydes de fer (Dixit & Hering, 2003)	29
Tableau 3.1 : Méthodes d'analyse de l'arsenic approuvée par USEPA (Santé-Canada, 2006).....	50
Table 4.1 : Physicochemical properties of As-contaminated soils sampled near utility poles and of 2 certified reference materials.....	77
Table 4.2 : Fractionation of As and extractable Al, Fe, and Mn in soils collected near utility poles and in 2 certified reference materials (adapted from (Girouard and Zagury, 2009)	78
Table 4.3 : Inorganic arsenic speciation in soils collected immediately adjacent to CCA-treated utility poles and in reference materials, spiked with an As(III) solution, following application of three extraction procedures.....	79

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 : Évolution de l'utilisation d'arsenic dans le monde depuis les 20 dernières années (USGS, 2007)	8
Figure 2.2 : Évolution de l'utilisation de l'arsenic en industrie (Bleiwas, 2000)	9
Figure 2.3 : Formules chimiques des composés inorganiques et organiques d'arsenic dans l'environnement (Dopp <i>et al.</i> , 2004; Michon, 2006)	11
Figure 2.4 : Diagramme (Eh-pH) pour les espèces aqueuses d'arsenic du système As-O ₂ -H ₂ O à 25°C et P=1 Bar (Michon, 2006)	14
Figure 2.5 : Diagramme Eh-pH de l'As à 25°C et P=1 atm ([As] = 10 ⁻⁵ mol/l, [S] = 10 ⁻³ mol/l) (WHO, 2001)	15
Figure 2.6 : Mécanisme de biométhylation de l'arsenic. R : réduction, OM : méthylation oxydative (Dopp <i>et al.</i> , 2004)	16
Figure 2.7 : Schéma simplifié de l'As dans l'environnement (air - eau - sol-sédiment) (Jones, 2007).....	17
Figure 2.8 : Évolution de la production de bois traité à haute pression avec de l'ACC de 1985 à 1998 en millier de tonnes métriques (Bleiwas, 2000).....	24
Figure 2.9 : Représentation schématique de l'adsorption et l'oxydation de l'As(III) par les oxydes de manganèse Mn(IV) de la birnessite (Scott & Morgan, 1995).....	31
Figure 2.10 : Structure hypothétique du complexe MO-As (Wang & Mulligan, 2006b).....	33
Figure 2.11 : Structure du complexe As(III)-NaDDC (Georgiadis, 2004)	42
Figure 3.1 : Étapes du travail de recherche.....	46
Figure 3.2 : Chromatographe d'un extrait d'arsenic à partir du sol B spiké avec une solution d'As(III).....	49
Figure 4.1 : Inorganic arsenic speciation in a standard As(III) solution using four extraction methods, mean value ± standard deviation (n=3)	80

Figure 4.2 : Inorganic arsenic speciation in reference soils following
extraction with 15%(v/v) H_3PO_4 , 10mM Phosphate + 0.5% (w/v) NaDDC,
and 1M H_3PO_4 + 0.5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 81

Figure 4.3 : Inorganic arsenic speciation in field-collected CCA-contaminated
soils using (a) 15%(v/v) H_3PO_4 , (b) 10mM Phosphate + 0.5% (w/v) NaDDC,
and (c) 1M H_3PO_4 + 0.5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ extraction methods 82

LISTE DES ABBRÉVIATIONS

AB	Arsénobétaïne
AC	Arsénocholine
ACC	Arséniate de cuivre chromaté
Al	Aluminium
ADMA(III)	Acide diméthylarsineux
ADMA(V)	Acide diméthylarsinique
AMMA(III)	Acide monométhylarsineux
AMMA(V)	Acide monométhylarsonique
As	Arsenic
As(III)	Arsenic trivalent ou Arsénite
As(V)	Arsenic pentavalent ou Arséniate
As ₂ O ₃	Trioxyde d'arsenic
As ₂ O ₅	Pentoxide d'arsenic
ASTM	American Society for Testing and Materials (Société Américaine pour les essais et les matériaux)
C ₆ H ₈ O ₆	Acide ascorbique
CCA	Chromated Copper Arsenate (Arséniate de cuivre chromaté (ACC))
CEAEQ	Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
CNRC	Conseil national de recherches du Canada
COD	Carbone organique dissous
COT	Carbone organique total
Cr	Chrome
CrO ₃	Oxyde de Chrome
CRM	Certified Reference Material (Matériel de référence certifié)
Cu	Cuivre

CuO	Oxyde de cuivre
CSST	Commission de la Santé et de la Sécurité du Travail du Québec
DMA	Diméthylarsine
DOC	Dissolved Organic Carbon (COD)
Eh	Potentiel d'oxydo-réduction
HCl	Acide chlorhydrique
H ₃ PO ₄	Acide phosphorique
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Chromatographie en phase liquide à haute performance)
Fe	Fer
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry (Spectromètre à émission atomique couplé à un plasma inductif)
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (Spectromètre de masse couplé à un plasma inductif)
LD ₅₀	Dose létale à 50 % de mortalité
LDM	Limite de détection de la méthode
M	Molaire (mol/L)
MDDEP	Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec
MMA	Monométhylarsine
Mn	Manganèse
MO	Matière Organique

NaDDC	Diéthylldithiocarbamate de sodium trihydraté
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PA	Polymère ajouté
PCP	Pentachlorophénol
PEG	Polyéthylène glycol
pH	Potentiel Hydrogène
pKa	Constante d'équilibre acide
ppm	Parties Par Millions
pzc	pH de charge zéro
SRM	Standard Reference Material (Matériel standard de référence)
TOC	Total organic carbon (COT)
US-EPA	United States Environment Protection Agency (Agence de protection de l'Environnement aux États-Unis)
US-GS	United States Geological Survey (Institut de surveillance géologique des États-Unis)
WHO	World Health Organization (Organisation Mondiale de la Santé (OMS))

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Échantillonnage des sols contaminés à l'ACC	101
 Annexe 2 : Protocoles expérimentaux	106
Extraction des oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium contenus dans un sol par l'oxalate d'ammonium	106
Extraction des oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse contenus dans un sol en utilisant le citrate dithionite	110
Extraction de l'arsenic contenu dans un sol contaminé par le CCA-PA lié aux oxydes de fer et de manganèse par hydrochlorure hydroxylamine	114
Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsenite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans une solution d'arsenite (As(III)) digérée avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl)	119
Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsenite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans des échantillons de sols provenant de la campagne d'échantillonnage du projet Bell phase V	123
Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsenite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans une solution d'arsenite (As(III)) digérée avec une solution d'acide phosphorique à 15 %	128
Détermination de la spéciation de l'arsenic : méthode par chromatographie liquide à haute pression couplé à un spectromètre de masse à source ionisante au plasma d'argon	132
Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsenite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans une solution d'arsenite (As(III)) digérée avec une solution de phosphate à 10 mM et une solution de NaDDC à 0,5 %	143
Extraction de l'arsenic total dans des sols contaminés avec une solution de phosphate à 10 mM et une solution de NaDDC à 0,5 %	147

Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsenite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans une solution d'arsenite (As(III)) digérée avec une solution d'acide phosphorique à 1 mol/L et une solution d'acide ascorbique à 0,5 mol/L	151
Extraction de l'arsenic total dans des sols contaminés avec une solution d'acide phosphorique à 1 mol/L et une solution d'acide ascorbique à 0,5 mol/L	155
Annexe 3 : Photos de l'HPLC et des ICP/MS utilisés pour les analyses	159
Annexe 4 : Résultats additionnels	161

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1. Problématique et contexte de l'étude

L'arsenic est un métalloïde présent naturellement dans les roches, les eaux, l'air et les organismes vivants et le 20^{ième} élément le plus abondant dans la croûte terrestre. Son origine naturelle principale est due à l'activité volcanique. Sa concentration dans les sols et les sédiments non contaminés est comprise entre 4 et 150 mg/kg et au Canada, elle varie de 5 à 14 mg/kg (Wang & Mulligan, 2006a). L'arsenic est connu depuis l'antiquité comme un excellent poison car il s'agit d'un élément très toxique. On l'utilise dans de nombreuses industries comme la métallurgie à cause de ses propriétés physico-chimiques, dans l'agriculture notamment dans les pesticides et l'industrie de préservation du bois. Ces sources anthropogéniques d'arsenic sont responsables d'une contamination importante de l'écosystème comme les eaux et les sols. Ainsi, certains sites contaminés peuvent atteindre des concentrations de plus de 1000 mg d'As/kg (WHO, 2001).

Parmi les agents de préservation du bois, l'ACC ou Arséniate de Cuivre Chromaté est composé d'oxydes de cuivre utilisé comme fongicide, d'arsenic, utilisé comme insecticide et de chrome, utilisé pour fixer les deux autres composés sur le bois. Ce produit est utilisé depuis 60 ans pour traiter le bois et prolonger sa durée de vie d'environ 40 à 60 ans (Chirenje *et al.*, 2003). Le bois traité à l'ACC est utilisé pour les clôtures de champs, les poteaux téléphoniques ou électriques, les structures de loisirs comme les aires de jeux pour enfants, de piqueniques, mais aussi les constructions de bois comme les chalets ou encore les pilotis en bâtiment. Le type d'ACC le plus utilisé est l'ACC-C composé de 18,5 % de CuO, 47,5 % de CrO₃ et 34,0 % d'As₂O₅ (% p/p).

Depuis quelques années le problème de lixiviation des produits de l'ACC issu du bois traité a été constaté dans l'environnement particulièrement dans les sols et les eaux souterraines (Cooper, 1994). Ce problème constitue une préoccupation environnementale importante du fait de la contamination élevée des sols immédiatement adjacents aux structures en bois traité. Cette préoccupation s'est accrue aux cours des dernières années car des grandes quantités d'arsenic se sont retrouvées dans l'environnement (Cooper, 1994; Balasoïu *et al.*, 2001; Zagury *et al.*, 2003; Khan *et al.*, 2006a). L'arsenic est le composé le plus toxique, le plus mobile et le seul cancérigène des deux autres composés de l'ACC. Environ 70% de la production mondiale de l'arsenic est utilisé pour l'industrie de préservation du bois, et dans l'est Canadien on dénombrait, en 2003, plus de 200 000 poteaux de bois traité à l'ACC, ce qui fait qu'une quantité élevée d'arsenic est susceptible de contaminer l'environnement (WHO, 2001). Par mesure de précaution, l'ACC a été interdit aux Etats-Unis et au Canada depuis le 1 janvier 2004 pour l'usage résidentiel mais est toujours utilisé pour l'usage industriel.

La toxicité de l'arsenic dépend de sa spéciation. L'arsenic existe sous quatre état d'oxydation : -III, 0, +III et +V et on le retrouve sous les formes inorganiques et organiques. Les espèces inorganiques d'arsenic sont généralement plus toxiques que les espèces organiques (Khan *et al.*, 2006a). Il est donc important de pouvoir évaluer les concentrations des espèces inorganiques d'arsenic dans les sols contaminés. Les espèces inorganiques d'arsenic sont As(-III) ou l'arsine présent à l'état gazeux, l'As(III) ou arsénite et l'As(V) ou arséniate présents dans les eaux et les sols. Ce sont ces deux derniers composés qui sont les plus présents dans les sols et les sédiments.

L'As(III) est plus toxique et plus mobile que l'As(V) dans les sols, c'est l'espèce la plus préoccupante puisqu'elle peut être susceptible de contaminer les eaux souterraines. Lors de la caractérisation des sols, la mesure des concentrations de ces deux espèces doit être faite avec précision pour déterminer le degré de dangerosité d'un site contaminé.

Plusieurs procédures ont été employées dans diverses études pour extraire l'arsénite et l'arséniate à partir des sols et des sédiments, notamment avec l'emploi de solutions

acides comme l'acide chlorhydrique ou encore l'acide phosphorique. Or lors de l'extraction, une oxydation de l'As(III) en l'As(V) due à ces solutions d'acides forts, a été constatée (PantsarKallio & Manninen, 1997; Ellwood & Maher, 2003). Les résultats sont donc faussés puisqu'on est dans l'incapacité de déterminer les concentrations précises en As(III). Il est donc important d'employer des méthodes d'extraction qui conservent l'état d'oxydation des espèces inorganiques d'arsenic. Dans ce but, Chappell *et al.* en 1995, avait développé une méthode d'extraction avec une solution d'HCl 10M. Cette procédure a été utilisée de nombreuses fois sur de sols contaminés à l'ACC (Balasoiu *et al.*, 2001; Dobran & Zagury, 2006; Pouschat & Zagury, 2006; Smith *et al.*, 2006). Mais des études plus récentes ont supposé l'oxydation de l'As(III) lors de cette extraction (Georgiadis *et al.*, 2006; Zagury *et al.*, 2008). La validité de cette méthode est donc à démontrer. De plus, il est nécessaire d'identifier une ou des méthodes d'extraction, de l'arsenic inorganique à partir des sols qui minimisent l'oxydation de l'As(III) en As(V). Dans cet objectif, quatre méthodes ont été sélectionnées dont l'HCl 10M, pour être comparées.

La spéciation de l'arsenic dans les sols dépend de nombreuses propriétés physico-chimiques comme le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, le contenu en matière organique, la granulométrie et le contenu en oxydes de fer, manganèse et aluminium. On retrouvera généralement l'As(V) en conditions oxydantes et l'As(III) en conditions réductrices (Zagury *et al.*, 2008). L'As(V) est fortement retenu sur les oxydes de fer et d'aluminium dans les sols à des pH naturels, tandis que l'As(III) sera plus fortement retenu à des pH basiques (Manning & Goldberg, 1997b; Goldberg, 2002; Manning *et al.*, 2003; Dixit & Hering, 2003). C'est pour cela que l'As(III) est généralement plus mobile car il est moins retenu sur les particules de sols. De plus, en présence des oxydes de manganèse, de certains types d'argile mais aussi sous l'action de certains microorganismes, l'As(III) est susceptible de s'oxyder en As(V) (Manning *et al.*, 2003; Dobran & Zagury, 2006; Zagury *et al.*, 2008). Lors d'une caractérisation d'un site contaminé, les propriétés physico-chimiques sont donc susceptibles d'influencer la

spéciation de l'arsenic inorganique lors de l'extraction notamment en oxydant l'As(III). L'un des objectifs de cette étude est donc de déterminer les propriétés physico-chimiques des sols qui influencent la spéciation de l'arsenic inorganique et ont une influence sur la performance des méthodes d'extraction.

Ce travail s'inscrit dans une continuité de recherches sur l'extraction et la spéciation de l'arsenic inorganique dans les sols contaminés et notamment les sols contaminés à l'ACC (Balasoiu *et al.*, 2001; Dobran & Zagury, 2006; Zagury *et al.*, 2008). Les quatre méthodes d'extraction de l'arsenic ont été sélectionnées et testées sur cinq sols contaminés à l'ACC et sur deux sols certifiés.

1.2. Hypothèses et objectifs de recherche

1.2.1. Hypothèses de recherche

- Les méthodes employées pour l'extraction et la spéciation de l'arsenic inorganique dans les sols contaminés entraînent une oxydation de l'As(III) en As(V)
- Les propriétés physico-chimiques des sols contaminés ont une influence sur l'oxydation de l'As(III) en As(V) lors de l'extraction des espèces inorganiques de l'arsenic des sols contaminés

1.2.2. Objectifs de recherche

- Identifier une méthode d'extraction de l'arsenic inorganique dans les sols contaminés, parmi celles publiées dans la littérature, qui minimise le changement de spéciation de l'As(III) en As(V).
- Déterminer les propriétés physico-chimiques des sols qui influencent l'efficacité des méthodes d'extraction et le changement de spéciation de l'arsenic inorganique dans les sols.

1.3. Organisation du mémoire

Ce mémoire regroupe dans le présent chapitre la présentation de la problématique liée au sujet de recherche ainsi que les hypothèses et objectifs de recherche de ce projet. Dans un deuxième chapitre, une revue de la littérature détaillée donnera des informations sur l'arsenic, ses origines, ses différentes espèces, sa toxicité et sa répartition dans l'environnement, l'ACC avec ses origines et le problème de lixiviation, le comportement de l'arsenic inorganique dans les sols et enfin une présentation de l'extraction de l'arsenic total ainsi que de ses espèces et le problème d'oxydation de l'As(III) en As(V) lors de l'extraction. Le troisième chapitre présentera brièvement la méthodologie ainsi que le matériel employé pour atteindre les objectifs de recherches. Le chapitre quatre présente l'article soumis à Science of the Total Environment (STOTEN) le 26 février 2009 présentant la problématique, la méthode employée et les résultats de ce projet. Et enfin, les chapitres cinq et six contiennent une discussion générale sur le projet ainsi que les conclusions et les recommandations.

CHAPITRE 2

REVUE DE LA LITTÉRATURE

Afin de mieux comprendre le comportement de l'arsenic dans les sols et l'originalité du travail, cette revue de la littérature présente les connaissances actuelles sur la répartition dans l'environnement, la spéciation et la toxicité de l'arsenic ainsi que les méthodes d'extraction employées.

2.1. Arsenic : généralités, propriétés physico-chimiques et origines

2.1.1. Généralités et propriétés physico-chimiques

L'arsenic est un élément connu depuis l'antiquité comme un excellent poison. Il tire d'ailleurs son nom du latin *arsenicum*, tiré du grec *arsenikon* (« qui dompte le mâle »), en raison de sa forte toxicité. Découvert par Albert Magnus en 1250, il est le numéro 33 de la classification périodique des éléments. Son électronégativité étant trop élevée pour lui donner les propriétés d'un métal, l'arsenic est un métalloïde (Michon, 2006). Il possède des propriétés communes avec les autres éléments du groupe Va soit l'azote (N), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi) et surtout le phosphore (P). En effet comme le phosphore, il forme des formes cristallines sans couleur ni odeur (As_2O_3 et As_2O_5), solubles dans l'eau. L'acide arsenic V (HAsO_4) est un acide faible comme l'acide phosphorique (H_3PO_4) et il forme un gaz hydrogéné instable comme le phosphore, l'arsine (AsH_3).

Le Tableau 2.1 résume les principales propriétés physico-chimiques de l'arsenic :

Tableau 2.1 : Propriétés physico-chimiques de l'arsenic

Nom, Symbole, Numéro	Arsenic, As, 33						
Catégorie chimique	Métalloïde						
Groupe, Période, Bloc	15, 4, p						
Apparence	Gris métallique (la plus abondante)						
Masse atomique	74,92160 g/mol						
Masse volumique	5 727 kg/m ³						
Configuration électronique	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ³						
Électronégativité	2,18 (Pauling)						
États d'oxydation	-III, 0, +III, +V						
Oxyde	Acide faible						
Principaux isotopes	71	72	73	74	75	76	77
Durée de demi-vie	2,75j	26h	80,3j	17,8j	∞	26,3h	38,8h
Phase	Solide						

2.1.2. Sources naturelles de l'arsenic dans les sols

L'arsenic est le 20^{ième} élément le plus présent dans la croûte terrestre. Dans les sols et les sédiments, la concentration moyenne naturelle de l'arsenic se situe entre 4 et 150 mg/kg (Mandal & Suzuki, 2002; Wang & Mulligan, 2006b) mais peut varier selon les pays. Au Canada, les concentrations en arsenic dans les sols peuvent varier de 5 à 14 mg/kg (Wang & Mulligan, 2006a) et en Amérique du Nord, indépendamment de la nature des sols, cette concentration n'excède pas 15 mg/kg (Smith *et al.*, 1998).

Les origines naturelles de l'arsenic sont dues principalement à l'activité volcanique terrestre et sous marine, la sédimentation des roches marines, ainsi qu'à la subduction des plaques terrestres (Matschullat, 2000; Wang & Mulligan, 2006c).

L'arsenic est présent dans plus de 200 minéraux. Il est généralement associé aux minéraux sulfurés où certains métaux comme l'or, le cobalt, le zinc ... de type M(II)AsS où M(II) est Fe, Ni (Nickel) ou Co (Cobalt)... (Matschullat, 2000). On trouvera ainsi comme principaux minéraux l'arsénopyrite (FeAsS) l'orpiment (As₂S₃) ou le réalgar (AsS).

Les plus grands dépôts de minéraux d'arsenic comme l'arsénopyrite se trouvent principalement aux États-Unis, Suède ou Japon avec des concentrations d'environ 40 000 mg/kg d'As ou des dépôts liés à l'argent natif, nickel ou cobalt au Canada, Norvège ou Allemagne avec des concentrations d'environ 25 000 mg/kg d'As (Mandal & Suzuki, 2002).

2.1.3. Sources anthropogéniques de l'arsenic dans les sols

L'activité humaine est responsable de la dispersion massive de l'arsenic dans l'environnement. La production de composés à base d'arsenic n'a cessée d'augmenter au cours du 20^{ème} siècle et surtout ces dernières années (2004-2006). La Figure 2.1 représente l'évolution de l'utilisation d'arsenic dans le monde :

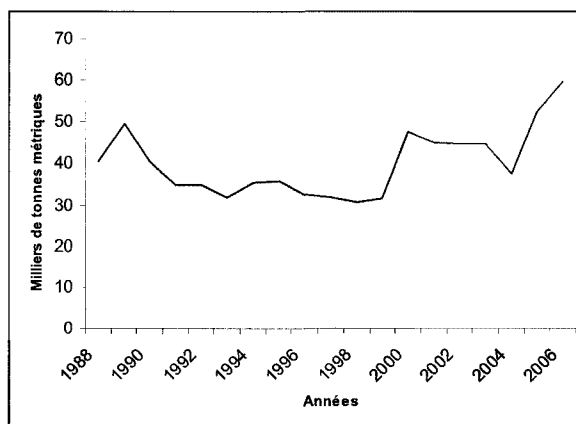


Figure 2.1 : Évolution de l'utilisation d'arsenic dans le monde depuis les 20 dernières années (USGS, 2007)

L'industrie lourde, l'agriculture et l'industrie de préservation du bois sont les principales activités humaines qui utilisent l'arsenic.

L'arsenic est utilisé en métallurgie en étant ajouté à d'autres composés pour améliorer leurs propriétés physico-chimiques, comme par exemple pour augmenter la sphéricité des balles de plomb. L'arsenic est aussi utilisé comme semi-conducteur comme avec l'arséniure de gallium (GaAs) utilisé dans les diodes, les transistors et les lasers ou

l'arséniure d'indium (InAs) utilisé dans les détecteurs infrarouges (AZoM.com, 2008; CNRC, 2008).

Dans les années 70, la plus grande partie de la production (80%) de l'arsenic était utilisé à des fins agricoles notamment en tant que pesticides et insecticides. Ainsi, parmi les produits utilisés, on pouvait trouver l'arséniate de plomb, l'arséniate de calcium Ca_3AsO_4 , l'acétoarsénic de cuivre, ou encore l' H_3AsO_4 utilisé dans les années soixante dans les cultures de coton aux États-Unis (Mandal & Suzuki, 2002).

Ces 20 dernières années, la majorité de l'arsenic produit est utilisée pour la préservation du bois notamment les poteaux téléphoniques ou électriques ou encore les structures résidentielles et communes. Le premier produit à base d'arsenic pour la préservation du bois fut le Fluor-Chrome-Arsenic-Phenol (FCAP) utilisé vers 1918 aux États-Unis. Depuis les années 70, c'est surtout l'Arséniate de Cuivre Chromaté (ACC) qui est utilisé massivement comme agent de préservation du bois (Mandal & Suzuki, 2002).

Paradoxalement à sa toxicité, l'arsenic est aussi utilisé en médecine pour traiter la syphilis, les troubles du sommeil et dernièrement avec le trioxyde d'arsenic, dans le traitement de certaines leucémies (Litzow, 2008).

La Figure 2.2 montre l'évolution de l'utilisation de l'arsenic dans diverses industries au cours des 30 dernières années :

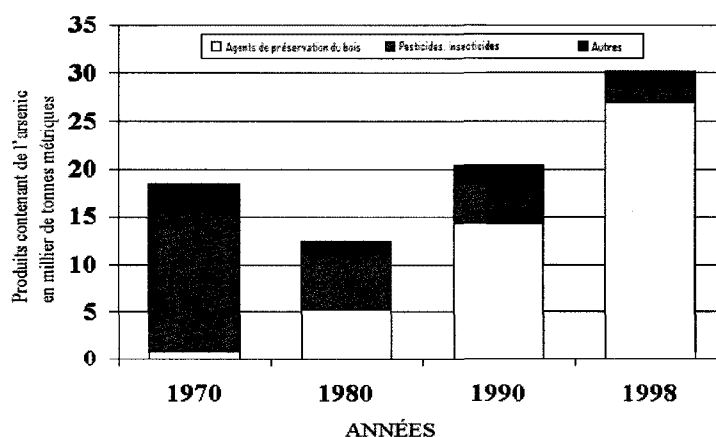


Figure 2.2 : Évolution de l'utilisation de l'arsenic en industrie (Bleiwas, 2000)

La fabrication et l'utilisation massive des produits à base d'arsenic dans l'environnement, ainsi que les activités humaines comme la génération de déchets, l'exploitation minière, l'industrie métallurgique, le trafic routier, ont contribué à l'augmentation de la contamination des sols mais aussi des eaux souterraines et de surface, de l'atmosphère et de la biosphère. On estime cette génération anthropique d'arsenic de 24 000 à 124 000 tonnes/an (Michon, 2006). Au Canada, certains sols ont atteint une concentration maximale de 75 000 mg d'As/kg dans des déchets de rejets miniers de métaux précieux en Ontario et en Nouvelle Écosse, et des concentrations moyennes de 3500 mg/kg. Dans les provinces de l'Atlantique, une concentration maximale de 10 860 mg d'As/kg a été mesurée dans des sols d'une usine de fabrication d'agents de préservation du bois et aussi des concentrations moyennes de 6000 mg d'As/kg ont été mesurées (Santé-Canada, 2006).

2.2. Spéciation de l'arsenic

Le comportement de l'arsenic dans l'environnement et sa toxicité dépend de sa spéciation. Il est donc important de connaître les différentes espèces d'arsenic présentes dans l'environnement ainsi que leurs propriétés physico-chimiques.

2.2.1. Différentes espèces d'arsenic

L'arsenic est présent sous 4 états d'oxydation dans l'environnement : -III (arsine), 0 (arsenic métallique), +III (arsénite), +V (arséniate) (Wang & Mulligan, 2006a). Les propriétés, la mobilité, la biodisponibilité et la toxicité de l'arsenic dépendent de sa spéciation dans l'environnement. Les divers composés d'arsenic se classent suivant deux groupes :

- Les composés inorganiques : l'arséniate As(V), l'arsénite As(III), et l'arsine volatile AsH_3 ;
- Les composés organiques : l'acide monométhylarsonique AMMA(V) ou MMA^{V} ($((\text{CH}_3\text{AsO})(\text{OH})_2)$), l'acide monométhylarsineux AMMA(III) ou

MMA^{III} ($\text{CH}_3\text{As}(\text{OH})_2$), l'acide diméthylarsinique ADMA(V) ou DMA^V ($((\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH}))$), l'acide diméthylarsineux ADMA(III) ou DMA^{III} ($((\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH}))$) ; l'oxyde de triméthylarsine TMAO(V) ($((\text{CH}_3)_3\text{AsO})$) et les arsines volatiles, soient le monométhylarsine MMA (CH_3AsH_2), le diméthylarsine DMA ($((\text{CH}_3)_2\text{AsH})$), le triméthylarsine TMA(III) ($((\text{CH}_3)_3\text{As})$), l'arsénobétaïne AB et l'arsénocholine AC ainsi que les divers arsénosucres comme les diméthylarsénylribosides, les trialkalarsonicribosides, et les sulfates de diméthylarsinoylribitol (WHO, 2001).

Les formules chimiques de ces composés sont regroupées dans la Figure 2.3 :

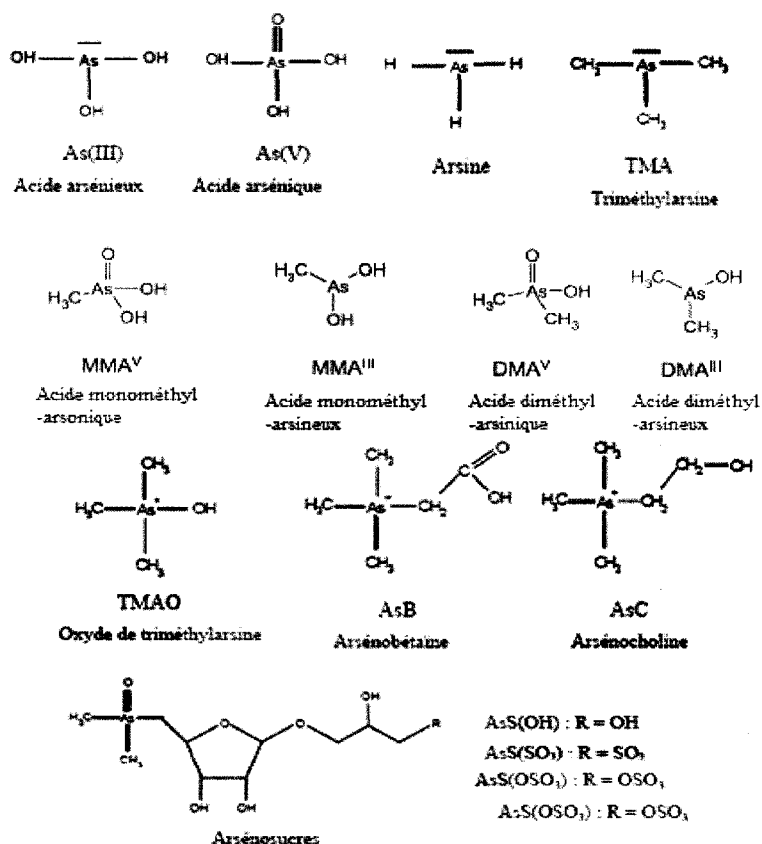


Figure 2.3 : Formules chimiques des composés inorganiques et organiques d'arsenic dans l'environnement (Dopp *et al.*, 2004; Michon, 2006)

La répartition des diverses espèces d'arsenic dans l'environnement dépend de leurs propriétés physico-chimiques ainsi que de nombreux facteurs comme le pH, le potentiel d'oxydoréduction et l'activité microbienne.

2.2.2. Propriétés physico-chimiques des espèces inorganiques

Seul composé gazeux de l'arsenic, l'arsine se retrouve principalement dans l'atmosphère. Au contact de l'air, il s'oxyde et prend une légère odeur, qui se détecte pour une concentration de 0,5 ppm d'arsine. Comme l'arsenic métallique, on le retrouve très rarement en conditions naturelles et seulement en conditions réductrices extrêmes (Wang & Mulligan, 2006c).

L'arséniate et l'arsénite sont les espèces majoritaires d'arsenic qui se retrouvent principalement dans les sols, les sédiments, les eaux et certains organismes (Mandal & Suzuki, 2002; Wang & Mulligan, 2006c). Le comportement de ces 3 espèces dans l'environnement dépend de leurs propriétés physico-chimiques regroupées dans le Tableau 2.2 :

Tableau 2.2 : Propriétés physico-chimiques des espèces inorganiques de l'arsenic

Espèce	Oxyde d'arsenic V As_2O_5	Oxyde d'arsenic III As_2O_3	Arsine H_3As
Propriétés			
Numéro CAS	1303-28-2	1327-53-3	7784-42-1
Etat physique	Solide	Solide	Gazeux
Masse Molaire	197,83 g/mol	229,8 g/mol	77,95 g/mol
Densité	4,3 g/cm ³	3,738 g/ml à 20°C	2,66 (de vapeur, air=1)
Solubilité dans l'eau	658g/l à 20°C	37g/l à 20°C	0,28g/l à 20°C
Point de fusion	315 °C	312,3 °C	-117°C
Point d'ébullition	NC	465°C	-62,5°C
Tension de vapeur	-	-	>760mm de Hg à 20°C
Référence	OIT, 1993	CSST, 1995	CSST, 1993

L'arséniate et l'arsénite sont des composés très solubles dans l'eau, ils se retrouveront donc plus facilement dans les eaux de surface ou souterraines. Leur répartition dans les eaux, les sols et les sédiments dépend fortement du pH, du potentiel d'oxydoréduction Eh.

L'As(V) et l'As(III) présentent plusieurs formes acido-basiques :

- As(V): H_3AsO_4 : acide arsénique, H_2AsO_4^- : ion dihydrogéoarséniate, HAsO_4^{2-} : ion hydrogéoarséniate et AsO_4^{3-} : ion arséniate où $\text{pK}_{a1}=2,2$; $\text{pK}_{a2}=7$; $\text{pK}_{a3}=11,5$.
- As(III): H_3AsO_3 : acide ortho-arsénieux, H_2AsO_3^- : ion dihydrogéoortho-arsénite, HAsO_3^{2-} : ion hydrogéoortho-arsénite, AsO_3^{3-} : ion arséniate, HAsO_2 : acide méta-arsénieux et AsO_2^- : ion méta arsénite où $\text{pK}_{a1}=9,2$; $\text{pK}_{a2}=12,1$; $\text{pK}_{a3}=13,4$.

Ainsi à pH acide, l'arsenic se présente sous forme d'As(V), tandis qu'à pH basique, sous forme d'As(III).

La Figure 2.4 représente la répartition des différents ions d'arsenic suivant le pH et le potentiel d'oxydoréduction dans un milieu aqueux :

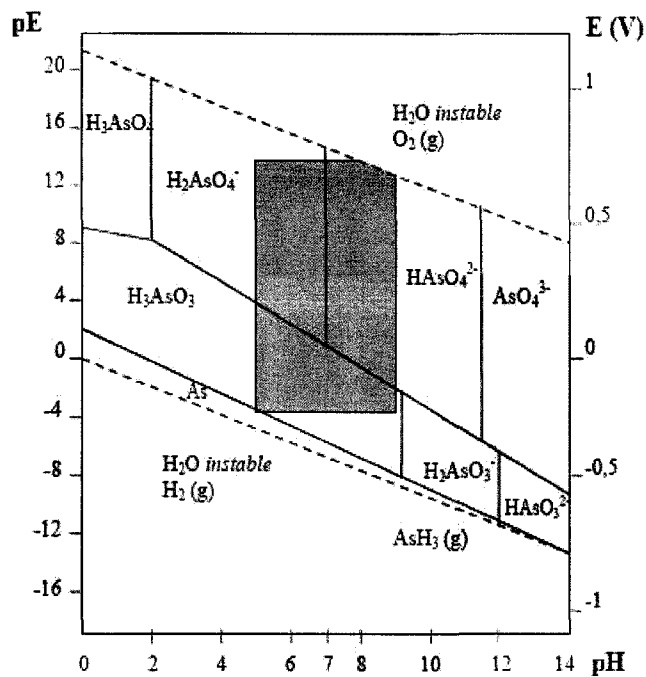


Figure 2.4 : Diagramme (Eh-pH) pour les espèces aqueuses d'arsenic du système As-O₂-H₂O à 25°C et P=1 Bar (Michon, 2006)

Sur la figure 2.4, la partie grisée représente les espèces d'arsenic soit H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} et H_3AsO_3 qui peuvent coexister dans l'eau en conditions naturelles soit des pH compris entre 5 et 9 environ.

En milieu aqueux, les ions d'arséniate sont présents en conditions oxydantes ($0,2\text{V} < \text{Eh} < 0,5\text{ V}$) et les ions d'arsénite en conditions réductrices ($0\text{ V} < \text{Eh} < -0,1\text{ V}$).

Dans les sols et les sédiments, généralement, les mêmes comportements sont observés pour les espèces d'arsenic. La Figure 2.5 donne la répartition des espèces dans les sols en présence de soufre :

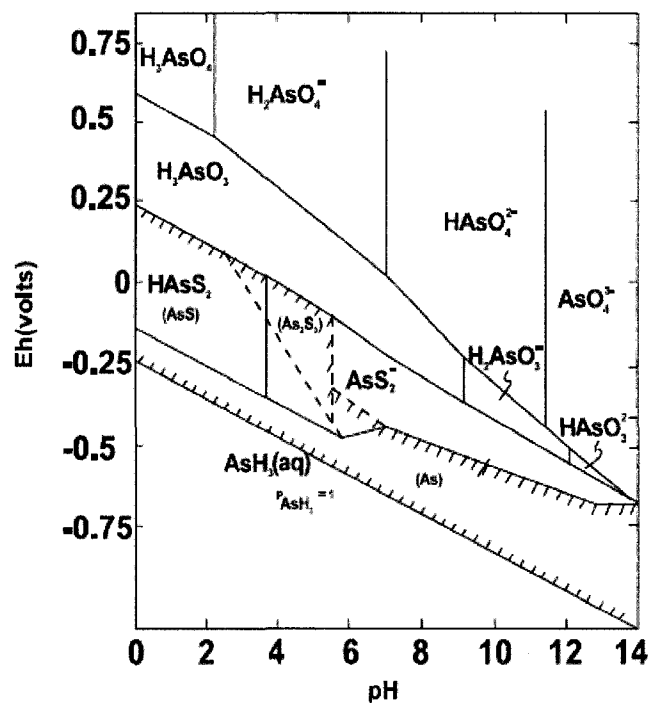


Figure 2.5 : Diagramme Eh-pH de l'As à 25°C et P=1 atm ($[As] = 10^{-5}$ mol/l, $[S] = 10^{-3}$ mol/l) (WHO, 2001)

L'activité microbienne joue également un rôle important dans la spéciation d'arsenic puisqu'elle peut être responsable de l'oxydation et la réduction de l'As(III) et l'As(V) mais aussi de la biométhylation des ions d'arsenic.

2.2.3. Biométhylation de l'arsenic

Les espèces organiques de l'arsenic sont issues de la biométhylation de l'arsenic inorganique aussi bien dans les systèmes naturels qu'anthropogéniques. Sous l'action des microorganismes, l'As(V) subit des réactions successives : réduction et méthylation oxydative, pour former les divers composés organiques précédemment présentés (MMA, DMA, TMAO,...).

La Figure 2.6 montre le mécanisme de biométhylation de l'arsenic inorganique :

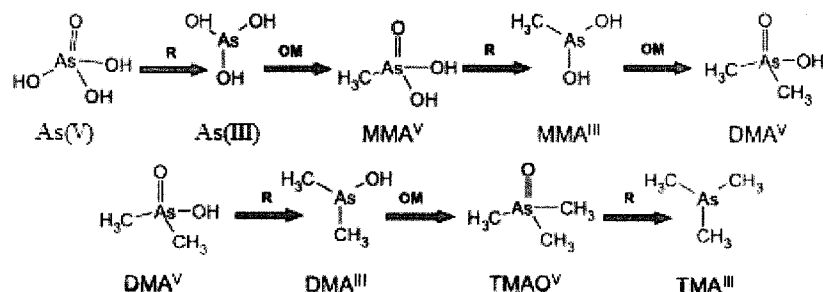


Figure 2.6 : Mécanisme de biométhylation de l'arsenic. R : réduction, OM : méthylation oxydative (Dopp *et al.*, 2004)

La biométhylation dépend des espèces présentes de l'arsenic, des facteurs géochimiques du milieu (eaux, sols, sédiments) ainsi que la présence spécifique de certains organismes. Ainsi, en l'absence d'oxygène, les bactéries sont capables de transformer l'arsenic en DMA alors que les champignons peuvent transformer les composés organiques et inorganiques dans des formes volatiles de méthylarsines (Smith *et al.*, 1998).

2.2.4. Répartition de l'arsenic dans l'environnement

Dans les sols, l'As(III) et l'As(V) sont les espèces d'arsenic principalement présentes. Ces deux espèces sont liées aux particules de sol comme les argiles, les oxydes ou hydroxydes de fer, manganèse, aluminium (voir le paragraphe 2.6. L'arsenic inorganique [As(III) et As(V)] dans les sols et les sédiments). Ainsi, les arsénates de fer et d'aluminium (AlAsO_4 et FeAsO_4) sont les phases prédominantes dans des sols acides alors qu'on retrouvera les arsénates de calcium (CaAsO_4) dans les sols alcalins (Mandal & Suzuki, 2002). Les microorganismes présents dans les sols et les sédiments sont aussi responsables de la biométhylation de l'arsenic inorganique qui peut se retrouver sous forme de MMA, DMA ou TMAO. Les composés trivalents AMMA(III) et ADMA(III) ne sont pas stables dans les sols et les sédiments, on retrouvera que les formes

pentavenlates MMA(V) et DMA(V) (Wang & Mulligan, 2006c). Les espèces organiques peuvent être transformées sous conditions volatiles en arsines gazeux.

Dans les eaux souterraines, dans certaines régions du globe (Bangladesh, Inde, États-Unis), les concentrations d'arsenic naturelles peuvent atteindre 1000 µg/L (Mandal & Suzuki, 2002). Au Canada dans les années 70, des concentrations variant de 1500 µg/L à 5500 µg/L dans le lac Kam près de mines d'or du Yellowknife ont été mesurées (Santé-Canada, 2006). L'As(V) est l'espèce la plus présente dans les eaux de surface, pourtant l'action de certains microorganismes comme les phytoplanctons, peut conduire à la réduction de l'As(V) en As(III) généralement présents dans les eaux souterraines (Matschullat, 2000).

Dans l'atmosphère, les concentrations en arsenic sont faibles (1 à 2 ng/m³ au Québec (Walsh, 2004)), cependant l'activité humaine peut être responsable de leurs augmentations.

Dans la biosphère, l'arsenic sous forme d'As(III), d'As(V) ou de MMA et DMA, est un élément qui va se concentrer dans les tissus des organismes suivant sa biodisponibilité et ainsi se bioaccumuler dans la chaîne trophique. Ainsi, l'arsenic contenu dans le poisson ou bien les plantes consommés par l'homme, se retrouvera directement accumulé dans son organisme.

La Figure 2.7 représente le cycle global simplifié de l'arsenic dans l'environnement :

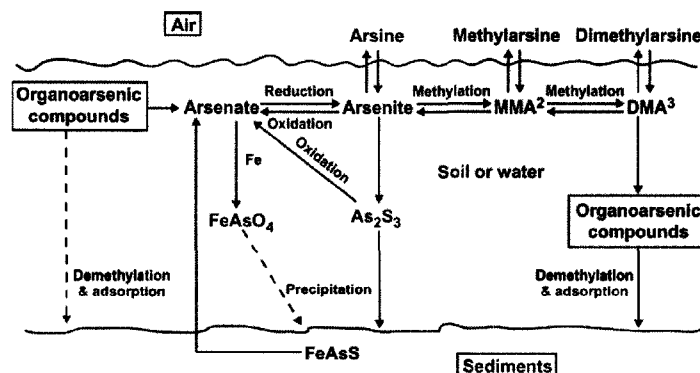


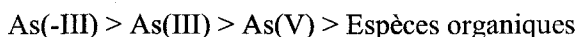
Figure 2.7 : Schéma simplifié de l'As dans l'environnement (air - eau - sol - sédiment) (Jones, 2007)

2.3. Toxicité de l'arsenic

La toxicité de l'arsenic dépend de sa spéciation ainsi que de sa biodisponibilité, c'est à dire sa capacité à être assimilé par les organismes. En effet, bien que connu comme un des éléments les plus toxiques, certaines espèces d'arsenic peuvent avoir peu d'effets néfastes sur des organismes particuliers. L'arsenic a aussi des effets bénéfiques puisqu'il est considéré, sous certaines formes organiques uniquement, comme un ultra oligo-élément pour la poule, le porc ou encore la chèvre (Jain & Ali, 2000; CNRC, 2008). Pour l'homme, il n'y a pas encore de preuves véritables de son essentialité pour l'organisme (Santé-Canada, 2006).

2.3.1. Degré de toxicité des diverses espèces

Il est admis depuis de nombreuses années que l'arsenic inorganique est plus toxique que l'arsenic organique (WHO, 2001). En général, le classement de la toxicité des espèces d'arsenic est le suivant :



Cependant des études récentes ont montré que certaines formes d'arsenic organiques notamment le AMMA(III) et le ADMA(III) sont encore plus toxiques que l'As(III) sur les organismes (Dopp *et al.*, 2004).

Le Tableau 2.3 représente les DL_{50} des différentes espèces d'arsenic soit les doses létales qui tuent 50% de l'espèce considéré (souris, rat, ...) :

Tableau 2.3 : Doses létales de différentes espèces d'arsenic sur différentes espèces animales (Michon, 2006)

Espèces d'arsenic	Animal	DL ₅₀ (mg d'As/kg)
As ₂ O ₃	Souris	26
As(III)	Souris ; Hamster	8 ; 8
As(V)	Souris	22
AMMA(III)	Hamster	2
MMA	Souris	916
DMA	Souris	648
TMAO	Souris	5500
AsB	Souris	>4260

Ces données montrent que globalement les espèces organiques sont beaucoup moins toxiques que les acides inorganiques. L'arsine (AsH₃) reste le composé le plus toxique de toutes les espèces d'arsenic, la dose létale pour l'homme étant de 250 mg/m³ pour une exposition de 30 min (Bissen & Frimmel, 2003). La dose létale d'arsenic totale par ingestion pour l'homme adulte est estimée entre 1 et 3 mg d'As/kg/jour ou entre 2 et 21 mg (INERIS, 2006).

L'As(III) est considéré suivant les organismes entre 3 à 60 fois plus toxique que l'As(V) (WHO, 2001). On voit que pour une espèce donnée (hamster), le AMMA(III) est 4 fois plus toxique que l'As(III). La biométhylation de l'arsenic est considéré comme un procédé de détoxification car elle amène à la formation de composés moins toxiques (AMMA(V) et ADMA(V)) que les espèces inorganiques. Pourtant, elle amène aussi à la formation de composés plus toxiques (AMMA(III) et ADMA(III)), elle doit être aussi considérée comme un procédé qui peut accroître la toxicité de l'arsenic.

2.3.2. Effets sur les organismes

L'exposition à l'arsenic peut se faire de plusieurs façons : ingestion d'eau ou d'aliments contaminés, ingestion de particules de sols, inhalation de particules de sol contaminées ou des cendres contaminées dans l'atmosphère, et adsorption par voie cutanée. L'arsenic

peut atteindre et affecter pratiquement tous les organes du corps humain (INERIS, 2006).

Les effets toxiques aigus chez l'homme et l'animal par ingestion d'arsenic sont des vomissements et diarrhées ainsi que pour les effets plus graves des insuffisances respiratoires, des convulsions, des comas et ensuite la mort. Ils peuvent apparaître seulement 30 min. après l'ingestion d'arsenic. Les effets toxiques chroniques chez l'homme et l'animal sont des lésions caractéristiques sur la peau, des effets cardiovasculaires, hématologiques, et des atteintes du système nerveux (WHO, 2001).

Les effets toxiques principaux de l'arsenic sur les microorganismes et sur les plantes aquatiques et terrestres sont une forte inhibition de la croissance cellulaire ainsi que des effets sur la reproduction (WHO, 2001).

Ainsi, les effets toxiques de l'arsenic montrent sa dangerosité pour la biosphère et l'homme. L'arsenic est d'ailleurs considéré par plusieurs agences gouvernementales : United States Environmental Protection Agency (US-EPA), Santé Canada, World Health Organization (WHO) comme cancérigène pour l'homme.

De plus, selon le Système d'information sur les matières dangereuses utilisées au travail (SIMDUT) et le Règlement sur les matières dangereuses du Québec, l'arsenic (ainsi que le trioxyde et pentoxyde d'arsenic) est classé comme : «D1A : Matière très toxique ayant des effets immédiats graves » et «D2A : Matière très toxique ayant d'autres effets toxiques ».

2.3.3. Seuils d'exposition admissibles et critères génériques

De part sa toxicité, les agences gouvernementales de santé ont développé des seuils maximales admissibles suivant sa répartition dans l'environnement.

Ainsi, pour l'eau potable, le seuil maximal ou concentration maximale acceptable pour l'arsenic est de 10 µg/L selon l'OMS (WHO, 2001). C'est également cette valeur qui est en vigueur au Canada (Santé-Canada, 2006). Au Québec, la limite acceptable provisoire aux fins de consommation est de 25 µg/L (MDDEP, 2008).

Pour l'air, il n'existe pas de guide national au Canada, ni au Québec, quant aux quantités maximales admissibles dans l'air. En ce basant sur les effets toxiques de l'arsenic, la province de l'Ontario a développé un standard de $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sur une période d'exposition de 24h (Wang & Mulligan, 2006a). L'USA-EPA et l'OMS ont estimé qu'une exposition à une concentration moyenne de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sur toute une vie pouvait poser un risque pour la santé (US-EPA, 1998; WHO, 2001).

Pour les sols, ils existent des critères génériques selon les différents pays.

Au Québec, les critères génériques pour les sols servent à évaluer l'ampleur d'une contamination et servent également d'indicateurs pour la décontamination des terrains pour un usage donné. Ils sont définis par *La politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés* du (MDDEP, 2007) depuis 1999. Le Tableau 2.4 regroupe ces critères :

Tableau 2.4 : Critères génériques de l'arsenic pour les sols

Type de critère et définition	Concentration maximale d'arsenic admissible en mg/kg de masse sèche
<u>Critère A</u> : Teneurs de fond pour les paramètres inorganiques et limite de quantification pour les paramètres organiques	6
<u>Critère B</u> : Limite maximale acceptable pour des terrains à vocation résidentielle, récréative et institutionnelle. Sont également inclus les terrains à vocation commerciale situés dans un secteur résidentiel	30
<u>Critère C</u> : Limite maximale acceptable pour des terrains à vocation commerciale, non situés dans un secteur résidentiel, et pour des terrains à usage industriel	50

Des critères sont également applicables au cas de contaminations des eaux souterraines, notamment pour la résurgence dans les eaux de surface ou infiltration dans les égouts où la limite maximale pour l'arsenic est de $340 \mu\text{g}/\text{L}$.

Ces valeurs prennent en compte la quantité totale d'arsenic contenu dans les sols et les eaux souterraines et ne prennent pas en compte la spéciation de l'arsenic. Au vue des

différences qui existent pour la toxicité des espèces d'arsenic, il serait intéressant de prendre en compte la spéciation des espèces d'arsenic dans les sols et les eaux souterraines comme c'est déjà le cas pour le chrome (Cr(VI)) ou l'antimoine (Sb(III)) au Québec.

2.5. Arséniate de Cuivre Chromaté (ACC)

On l'a vu, les sources anthropogéniques de l'arsenic dans l'environnement sont diverses parmi lesquelles on trouve les agents de préservation du bois utilisés en grande quantité comme l'ACC. Les paragraphes suivants présentent l'origine et la composition de l'ACC ainsi que la problématique de son devenir dans l'environnement et notamment la contamination des sols à l'arsenic.

2.5.1. Historique, composition et utilisation

L'ACC est un agent inorganique de préservation du bois qui permet de prolonger la durée de vie du bois en luttant contre les insectes, les champignons et autres microorganismes susceptibles d'altérer le bois (Zagury *et al.*, 2003). Breveté en 1934, son utilisation dans l'industrie a débuté avant les années 40 puis s'est élargie à partir de 1974 à l'utilisation résidentielle (Saxe *et al.*, 2007; Industrie-Canada, 2008). Il permet ainsi d'augmenter la durée de vie du bois de 30 à 40 ans. Il a remplacé le pentachlorophénol (PCP) et la créosote, agents de préservation du bois organiques, qui ont posé un problème environnemental majeur de par leurs très grandes nocivités. Ces produits sont toutefois toujours utilisés même si leur quantité a beaucoup diminué. La créosote est ainsi encore employée pour préserver le bois utilisé dans les traverses de chemins de fer (Industrie-Canada, 2008).

L'arséniate de cuivre chromaté est une mixture à base d'eau contenant de 0,6 à 6% (par poids) d'oxydes de cuivre (Cu), de chrome (Cr) et d'arsenic (As) (Saxe *et al.*, 2007). Le cuivre est utilisé car c'est un excellent fongicide, l'arsenic joue le rôle d'insecticide tandis que le chrome est utilisé pour fixer les deux autres composés sur la cellulose du

bois. Durant le procédé de fabrication, l'ACC infuse sur le bois à haute pression à des valeurs de pH variant de 1,6 à 2,5. Pendant le processus, le chrome présent à l'état hexavalent très soluble à l'eau, passe à l'état trivalent pratiquement insoluble à l'eau, ce qui permet de fixer le cuivre et l'arsenic sur le bois (Saxe *et al.*, 2007). On retrouve donc le chrome sous la forme Cr(+III) et l'arsenic sous la forme As(V).

La composition de l'ACC a varié au cours des années, on le retrouve sous 3 formulations regroupées dans le Tableau 2.5 :

Tableau 2.5 : Composition des 3 types de ACC (Cooper, 1994)

Type	CuO	CrO ₃	As ₂ O ₅
ACC-A	18,1	65,5	16,4
ACC-B	19,6	35,3	45,1
ACC-C	18,5	47,5	34,0

Le ACC-A a quasiment disparu, l'ACC-B a surtout était utilisé dans les années 70, tandis que l'ACC-C est le type de ACC le plus utilisé depuis les vingt dernières années en Amérique du Nord car il est le moins sensible à la lixiviation grâce à un meilleur rapport Cr/As (Cooper *et al.*, 1994). Dans certains poteaux de bois, certains produits additionnels sont injectés, généralement du polyéthylène glycol (PEG) ou une solution à base de polymères (PA: polymère ajouté), principalement afin de réduire la dureté du bois traité et d'y permettre une meilleure grimpe.

L'utilisation de l'ACC est très variée. On trouve du bois traité à l'ACC pour les poteaux de bois électriques ou téléphoniques, les structures d'aires de jeux pour enfants, les structures de loisirs comme les aires de pique-nique ou les bancs d'assise, les clôtures pour les terrains agricoles ou résidentiels, les pontons, le bois utilisé pour les constructions résidentielles comme les terrasses, les escaliers, les abris, les chalets, ou encore les pilotis ou plateforme de construction. Cette utilisation n'a cessé d'augmenter depuis ces 20 dernières années, la Figure 2.8 montre l'évolution de la production de bois traité à l'ACC :

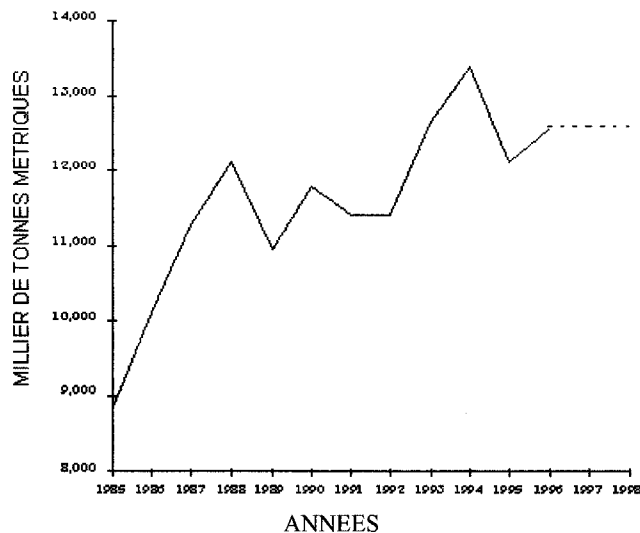


Figure 2.8 : Évolution de la production de bois traité à haute pression avec de l'ACC de 1985 à 1998 en millier de tonnes métriques (Bleiwas, 2000)

2.5.2. Lixiviation et problèmes de sols contaminés

L'utilisation de l'ACC s'est faite massivement pendant plus de 40 ans dans le secteur industriel et résidentiel. En effet, l'ACC permettait d'augmenter considérablement la durée de vie du bois traité, de remplacer des produits plus problématiques pour l'environnement, et son coût en faisait un produit très bon marché.

Pourtant dès la fin des années 70 et dans les années 80, des études se sont intéressées à la lixiviation de l'ACC dans les eaux et dans les sols et les conséquences de cette lixiviation sur l'environnement, ainsi qu'au devenir des contaminants dans l'atmosphère en cas d'incendie des poteaux de bois traité (Thompson, 1978; Filter, 1984; McMahon, 1986). Cette préoccupation environnementale du devenir des composés de l'ACC et leur impact écotoxicologique, s'est accentuée dans les années 90 avec de nombreuses publications concernant la lixiviation de l'ACC dans les eaux marines et les sédiments marins (Weis *et al.*, 1991).

Dès 1991, Cooper s'est également intéressé à la lixiviation de l'ACC et surtout en 1994 avec « Leaching of CCA : Is it a problem ? » où il posait clairement le problème de lixiviation de l'ACC à partir des structures en bois traité dans les sols. La migration des contaminants à partir du bois vers les sols s'étend au cours du temps, en fonction de plusieurs paramètres. Ainsi, la lixiviation de l'ACC dépend de l'intensité et de l'acidité des eaux de pluies, du pH et des concentrations des solutions aqueuses employées dans la composition de l'ACC et des espèces de bois utilisées. Depuis, de nombreuses études ont étudié la lixiviation et le devenir de l'ACC dans les sols (Cooper *et al.*, 2001; Taylor & Cooper, 2003; Townsend *et al.*, 2003, 2004 & 2005, Zagury *et al.*, 2003) et ont montré que les concentrations en cuivre et arsenic augmentaient considérablement à la base des structures en bois traitées.

En 2001, Balasoiu *et al.* se sont intéressés au fractionnement et à la spéciation du chrome, du cuivre et de l'arsenic dans les sols contaminés artificiellement à l'ACC selon les propriétés physico-chimiques des sols. Les résultats ont montré que certaines propriétés comme la matière organique pouvaient augmenter la rétention des composés dans les sols. Zagury *et al.* (2003) se sont intéressés à des sols immédiatement adjacents à la base de poteaux traités à l'ACC au Québec. Les résultats ont montré que les concentrations en cuivre, chrome et arsenic dépassaient les critères en vigueur au Québec avec $Cu > As > Cr$ et diminuaient peu à peu en profondeur. De plus, ces concentrations élevées posaient un problème écotoxicologique potentiel pour la faune et la flore présentes.

Au vue des diverses études menées sur le devenir de l'ACC dans l'environnement, les agences gouvernementales comme l'USEPA et Santé Canada ont décidé d'interdire l'usage de l'ACC à des fins résidentielles par principe de précaution (Katz & Salem, 2005). Toutefois, l'ACC est encore utilisé à des fins industrielles.

2.5.3. Arsenic dans les sols contaminés à l'ACC

La lixiviation de l'arsenic à partir du bois traité à l'ACC dans les sols est un problème environnemental important car l'arsenic est le plus mobile, le plus toxique et fortement cancérigène. Les études se sont particulièrement intéressées au devenir de l'arsenic dans les sols à la base des structures traitées à l'ACC. Zagury *et al.* (2003) avait ainsi montré que l'arsenic dans les sols se retrouvait en surface mais aussi en profondeur par rapport aux deux autres composés qui se trouvaient essentiellement en surface, et il pouvait se retrouver ainsi mobilisé dans les eaux souterraines. Dans les sols, les concentrations maximales retrouvées étaient de 410 mg/kg et excédaient de 8 fois le critère C du Québec. Ces mêmes résultats ont été retrouvés dans une étude plus récente (Zagury *et al.*, 2008) où des concentrations en arsenic total dans les sols excédaient de 4 à 8 fois les critères. Toutefois, les concentrations en arsenic dans les sols diminuaient avec la profondeur et plus on s'éloignait du poteau. Dans les eaux souterraines on retrouvait des concentrations de 400 µg/L soit 40 fois la limite admissible pour l'eau potable au Québec. Il faut prendre en considération que les eaux souterraines qui étaient présentes à la base de ces poteaux n'étaient pas utilisées comme source d'eau potable.

Les écosystèmes présents dans les sols et les eaux souterraines peuvent être affectés par une contamination à l'arsenic. L'homme peut être également directement affecté par la contamination des sols à l'arsenic. Des études récentes se sont intéressées à l'exposition des enfants à l'arsenic par ingestion de sols contaminés à la base de structures de bois de loisirs qui peut représenter un risque pour eux (Hemond & Solo-Gabriele, 2004; Kwon *et al.*, 2004; Pouschat & Zagury, 2006).

En 1998, 90% des 27000 tonnes d'arsenic produites étaient utilisées pour la préservation du bois (Bleiwas, 2000). Des 28000 tonnes d'arsenic importées à l'année 2000 aux États-Unis pour le traitement du bois, 4600 tonnes se retrouvaient en 2006 dans les sols et les eaux, et 11000 tonnes de plus pourraient l'être d'ici 40 ans (Khan *et al.*, 2006b). Jusqu'en 2003, plus de 200 000 poteaux de bois traités à l'ACC ont été mis en place à travers le Canada (Zagury *et al.*, 2003). La plupart de ces structures sont aujourd'hui

toujours en service et, dépendamment des scénarios, pourraient représenter un potentiel d'exposition à l'arsenic pour la population.

2.5.4. Importance de la spéciation de l'arsenic dans les sols contaminés

La distribution et la spéciation de l'arsenic dans les sols dépend de nombreux facteurs (voir paragraphe 2.6. L'arsenic inorganique [As(III) et As(V)] dans les sols et les sédiments). Dans le cas de l'ACC, l'arsenic est présent sous la forme d'As(V). On retrouve généralement l'arsenic à la base des poteaux traités sous cette forme pourtant certaines études ont montré qu'on pouvait aussi retrouver l'arsenic sous la forme d'As(III) dans des sols de surfaces (Khan *et al.*, 2006b; Zagury *et al.*, 2008). En profondeur, on retrouvera l'arsenic sous la forme d'As(III) dans les sols mais aussi dans les eaux souterraines. Ainsi, l'As(III) se retrouvera dispersé dans l'environnement, ce qui pourrait poser un problème environnemental majeur à cause de sa toxicité (Zagury *et al.*, 2003 & 2008; Khan *et al.*, 2006b).

Ainsi, la lixiviation de l'ACC dans les sols à la base de structure en bois traité peut poser le problème de la dispersion de l'arsenic dans l'environnement. Comme il s'agit d'un composé toxique suivant sa spéciation, il est important de déterminer les espèces présentes dans les sols ainsi que leurs concentrations pour évaluer le potentiel toxique d'un sol et déterminer le devenir de ses espèces dans l'environnement. La connaissance de la répartition des espèces inorganiques de l'arsenic dans les sols est donc importante. De plus, afin de pouvoir extraire les espèces inorganiques d'arsenic du sol, il est aussi important de connaître les divers liens entre les particules de sols et ses espèces.

2.6. Arsenic inorganique [As(III) et As(V)] dans les sols

La répartition de l'As(III) et l'As(V) dans les sols dépend fortement du pH et du potentiel d'oxydoréduction. Néanmoins il faut également prendre en compte d'autres facteurs comme l'interaction (adsorption, réactions chimiques) entre les particules de sol et l'arsenic notamment avec les oxydes de Fe, d'Al et de Mn, les argiles, la matière

organique. La mobilité de l'arsenic ainsi que sa configuration chimique dans les sols et les sédiments dépendent de ces facteurs.

2.6.1. Adsorption de l'arsenic dans les sols sur les oxydes de Fe, Al et Mn

L'adsorption est l'accumulation d'un ion à l'interface entre la surface d'un solide et la phase aqueuse. L'arsenic est associé aux surfaces de particules de sol déjà existantes comme les oxy-hydroxydes de Fe, Al et Mn. Cette adsorption dépend des conditions géochimiques comme le pH, le potentiel d'oxydoréduction, les ions compétitifs et la force ionique. Suivant les conditions environnementales, l'arsenic sera susceptible d'être mobilisé dans l'environnement puisque sa mobilité dépend fortement de son adsorption sur les particules de sol.

L'adsorption de l'arsenic sur les oxydes de Fe, Al et Mn dépend de plusieurs mécanismes. La complexation externe (*outer-sphere complex*) ou non-spécifique implique des interactions électrostatiques de Coulomb rapides et réversibles due à une molécule d'eau présente entre le groupe fonctionnel de surface et l'ion. Ainsi les anions d'arsenic seront adsorbés non-spécifiquement par des surfaces chargées positivement.

La complexation interne (*inner sphere surface complex*) ou spécifique implique la formation de chélate entre l'ion et le groupe fonctionnel de surface auquel il est rattaché. Aucune molécule d'eau n'étant présente, cette adsorption spécifique peut se produire peu importe la charge d'origine et peut augmenter, neutraliser ou renverser la charge de la matière absorbante. L'adsorption spécifique des anions d'arsenic est souvent irréversible et ils deviennent ainsi difficilement échangeables. C'est ce dernier mécanisme qui est le plus important pour l'adsorption de l'As(III) et l'As(V) sur les oxydes de Fe, d'Al et de Mn.

2.6.1.1. Interactions avec les oxydes de fer

L'As(III) et l'As(V) sont adsorbés principalement par les oxydes de fer dans les systèmes naturels comme la goethite (α -FeOOH), la lepidocrocite (γ -FeOOH), l'hématite (α -Fe₂O₃) et la magnétite (Fe₃O₄) (Dixit & Hering, 2003).

Le *point of zero charge* (pzc) c'est à dire le pH pour lequel la surface du minéral à une charge neutre, est d'environ 8,5 pour les oxy-hydroxydes de fer. Ainsi pour la plupart des sols où la limite critique du pH est de 8,6, les oxy-hydroxydes de fer chargés positivement sont susceptibles d'adsorber les anions d'arsenic.

En général, les anions d'arsenic et les oxy-hydroxydes forment des complexes internes forts notamment avec les oxydes de fer amorphes dont les réactions sont regroupées dans le Tableau 2.6 :

Tableau 2.6 : Réactions entre l'arséniate et l'arsénite et les oxydes de fer (Dixit & Hering, 2003)

As(V)	As(III)
$-\text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} + 3\text{H}^+ = -\text{FeH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$-\text{FeOH} + \text{AsO}_3^{3-} + 3\text{H}^+ = -\text{FeH}_2\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
$-\text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ = -\text{FeHAsO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	$-\text{FeOH} + \text{AsO}_3^{3-} + 2\text{H}^+ = -\text{FeHAsO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
$-\text{FeOH} + \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ = -\text{FeAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	

L'adsorption dépend fortement du pH. Ainsi pour l'As(V), l'adsorption augmente quand le pH diminue et pour l'As(III), l'adsorption augmente pour une augmentation de pH (Dixit & Hering, 2003).

D'autres études ont également montré (Manning *et al.*, 1998 & 2003) que l'As(III) pouvait être adsorbé par les oxy-hydroxydes de fer. L'oxydation de l'As(III) peut donc être évitée dans ces conditions. Pourtant, une étude a montré qu'une oxydation de 65-80% de l'As(III) avait lieu sur les hydroxydes de fer (goethite, lepidocrocite et green rust) dans certaines conditions expérimentales (Eh=-120±20mV, pH=7,0±0,1, T=23±1°C) (Lin & Puls, 2003).

Ainsi la spéciation et la mobilité des espèces d'arsenic en présence d'oxyde de fer sont assez complexes et dépendent de différents facteurs géochimiques (pH, ratio As:Fe,...).

2.6.1.2. Interactions avec les oxydes d'aluminium

Comme pour le fer, les oxy-hydroxydes d'aluminium jouent un rôle important dans l'adsorption des anions d'arsenic. L'ion Al(III) et Fe(III) ont la même charge et un rayon presque identique, le comportement des anions d'arsenic avec les oxydes d'aluminium et donc similaire à celui des oxydes de fer (Wang & Mulligan, 2006c). L'As(V) va former des complexes spécifiques avec les oxydes d'aluminium pour des pH faibles (Masue *et al.*, 2007). L'adsorption de l'As(V) sur les oxydes d'aluminium amorphes est maximale pour $3 < \text{pH} < 9$ (Goldberg, 2002). L'adsorption est néanmoins moins importante par rapport aux oxy-hydroxydes de fer. L'As(III) va former des complexes non-spécifiques notamment avec les oxydes d'aluminium amorphes à pH élevé soit 9. En effet, des liaisons électrostatiques se créent à pH proche du pKa de H_3AsO_3^0 soit 9,2 (Masue *et al.*, 2007).

2.6.1.3. Interactions avec les oxydes de manganèse

Les oxydes de manganèse sont des oxydants effectifs de l'As(III) en As(V) (Manning *et al.*, 2003; Yang *et al.*, 2005). L'oxydation de l'As(III) est due notamment aux oxydes de manganèse contenu dans les solides MnO_2 (Manning *et al.*, 2003; Frentiu *et al.*, 2007).

Ainsi diverses études se sont intéressées aux mécanismes de réaction d'oxydation de l'As(III) avec les oxydes de manganèse. Par exemple, les oxydes de manganèses Mn(IV) de la birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$) vont former des complexes spécifiques avec les anions d'As(III) qui vont s'oxyder en As(V) par un transfert d'électron, avec une double rupture des liens Mn-O et l'ajout d'un atome d'oxygène provenant de l'eau. Les oxydes de manganèse sont alors réduits en Mn(II) et se retrouvent en solution avec les anions d'As(V) (Scott & Morgan, 1995). La Figure 2.9 illustre cette oxydation :

d'As(III) oxydée dépend aussi du ratio As:Mn. Le pzc de la manganite étant de 6,3, les anions d'arsenic auront plus de facilité à s'adsorber non spécifiquement à sa surface.

De plus, l'As(V) peut former des complexes spécifiques avec certains oxydes de manganèse et former des complexes insolubles comme $\text{MnHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Frentiu *et al.*, 2007).

Les oxydes de manganèse jouent un rôle important dans l'oxydation de l'As(III) en As(V) et donc dans la mobilisation et la toxicité des espèces inorganiques d'arsenic.

2.6.2. Adsorption de l'arsenic sur les argiles, la matière organique et rôle des ions compétitifs

2.6.2.1. Interactions avec les argiles

Les argiles sont constituées d'aluminosilicates soit la succession de couches de silice et d'aluminium, avec ou sans molécules d'eau. Elles ont une grande surface spécifique et contiennent des groupes hydroxyles OH qui leurs confèrent une charge négative au dessus d'un pH de 2. Les argiles ne peuvent donc pas facilement se lier avec les anions d'arsenic. Les groupes OH qui se lient seulement aux ions aluminium à la limite des particules d'argile peuvent accepter des protons et ensuite se complexer avec les anions d'arsenic.

L'adsorption de l'As(V) a été montrée sur plusieurs argiles : kaolinite, montmorillonite, illite, halloysite et chlorite, et est plus importante à pH=5,5 qu'à pH=7,5. L'adsorption de l'As(III) est plus importante à pH=7,5 qu'à pH=5,5, sur les 5 argiles. Néanmoins l'adsorption de l'As(III) est beaucoup moins importante que celle de l'As(V) (Lin & Puls, 2000).

Une autre étude (Goldberg, 2002) a montré également que l'As(V) et l'As(III) sont adsorbés au maximum à pH=5 et entre 8 et 9 respectivement. L'adsorption d'As(V) augmente de pH=3 à 5 puis diminue de pH=5 à 9. L'adsorption des anions d'arsenic sur les argiles reste moins importantes que sur les oxy-hydroxydes métalliques.

L'oxydation de l'As(III) est constaté sur la montmorillonite à pH acide soit <3 . La montmorillonite contient des oxydes de manganèse qui peuvent être responsables de l'oxydation de l'As(III). Une étude précédente supposait également que l'oxydation de l'As(III) avait lieu à la surface de la kaolinite et de la illite (Manning & Goldberg, 1997a). Dans leur étude de 2000, Lin & Puls ont constaté également l'oxydation de l'As(III) sur 5 argiles et elle a été plus importante pour la montmorillonite et la chlorite. Cette oxydation s'est poursuivie également au cours du temps jusqu'à être complète au bout de 75 jours en absence d'oxygène.

2.6.2.2. Interaction avec la matière organique

La matière organique (MO) composée principalement d'acides humiques et fulviques, est issue de la décomposition d'animaux et de plante aquatiques ou terrestres. La MO réagit hautement avec les métaux et surfaces et joue un rôle important dans la mobilité et la toxicité de l'arsenic. Le carbone organique dissous (COD) représente la quantité de carbone contenu en solution aqueuse.

La MO peut ainsi contribuer à l'immobilisation de l'arsenic en formant un agent de liaison avec les métaux. L'adsorption de l'As(V) et de l'As(III) est maximale à pH=5,5 et pH=8,5 respectivement sur des substances humiques (Wang & Mulligan, 2006b).

L'As(III) et l'As(V) peuvent former des complexes aqueux avec la MO surtout pour l'As(III), ce qui peut désorber les espèces d'arsenic de la phase solide et donc augmenter leur mobilisation dans les sols. La Figure 2.10 représente une structure hypothétique du complexe MO-As en solution aqueuse proposé par (Wang & Mulligan, 2006b) :

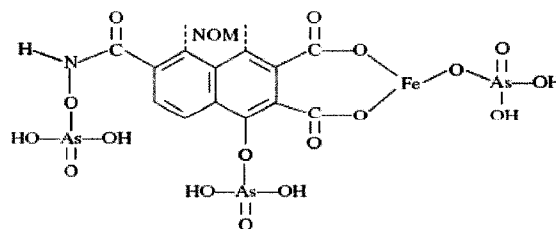


Figure 2.10 : Structure hypothétique du complexe MO-As (Wang & Mulligan, 2006b)

Diverses études ont montré que la MO en condition acide, peut entrer en compétition avec les anions d'arsenic en formant des complexes spécifiques avec les hydroxydes métalliques. Les complexes ainsi formés sont souvent chargés négativement et empêchent l'adsorption des anions d'arsenic (Dobran & Zagury, 2006; Wang & Mulligan, 2006b). La mobilité de l'As(III) et l'As(V) devient alors encore plus importante dans les sols.

La MO a également un rôle dans les réactions d'oxydoréduction des espèces inorganiques d'arsenic. Elle peut ainsi catalyser l'oxydation ou la réduction des anions d'arsenic. Elle peut servir de donneur d'électron entre les espèces oxydo-réductrices ou les microorganismes et les espèces d'arsenic (Wang & Mulligan, 2006b). Il existe en effet de nombreux micro-organismes capables d'oxyder l'As(III) en As(V) selon divers mécanismes comme l'oxydation indirecte par la formation d'oxy-hydroxyde fer ou de manganèse qui vont oxyder l'As(III), et d'autres capables de réduire l'As(V) en As(III) en utilisant l'As(V) par exemple comme donneur d'électron en respiration anaérobie.

Des études ont aussi montré qu'en présence d'un fort contenu en MO et en conditions aérobies, la réduction de l'As(V) en As(III) avait été observé dans les eaux de rivière (Redman *et al.*, 2002) et dans des sols contaminés à l'ACC (Dobran & Zagury, 2006).

Le phénomène de compétition entre la MO et les anions d'arsenic est celui qui a le plus d'importance sur la mobilisation de l'arsenic dans les sols par rapport aux réactions d'oxydoréduction (Bauer & Blodau, 2006)

2.6.2.3. Interactions avec les ions

Les cations comme Ca^{2+} et Fe^{2+} , peuvent augmenter l'adsorption de l'arsenic en augmentant la charge positive des oxydes de surface ou en formant des charges positives de surface (Wang & Mulligan, 2006c). L'arsenic peut former les précipités $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ et CaHAsO_3 dans les sols contaminés, ce qui contribue à son immobilisation.

Les anions comme les bicarbonates, les silicates, les phosphates ou les sulfates peuvent rentrer en compétition avec l'arsenic pour s'adsorber sur les oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes métalliques. Les carbonates ont peu d'effet sur l'adsorption des anions d'arsenic mais les bicarbonates (HCO_3^-) peuvent augmenter la mobilisation de l'arsenic contenant des sulfates comme l'orpiment.

Les phosphates sont les anions qui ont le plus d'influence sur la mobilisation de l'arsenic dans les sols. Ils rentrent en compétition pour les sites d'adsorption avec l'As(III) et l'As(V) mais ont beaucoup plus d'influence sur la mobilité de l'As(V) du fait de leurs similitudes géométriques et chimiques.

Des études ont montré que le phosphate était fortement adsorbé par les oxydes de fer (Dixit & Hering, 2003). Il diminue l'adsorption de l'As(V) et l'As(III) quand respectivement le pH augmente et diminue sur les HFO et la goethite. Une étude a montré que lorsqu'on ajoute des ions phosphate avec l'As(III), on constate que l'oxydation de l'As(III) introduit diminue de 30% en 22 min et à pH=4 sur de la manganite. Cette diminution d'oxydation s'explique par la compétitivité des sites d'adsorptions entre les ions de phosphate et l'As(III), ce qui a tendance à en diminuer leur oxydation à la surface des particules de sol contenant des oxydes de manganèse (Chiu & Hering, 2000).

2.6.3. Conséquences sur la mobilité de l'arsenic inorganique

En résumé, généralement l'As(V) est plus fortement adsorbé par les oxydes de fer, d'aluminium et les argiles par rapport à l'As(III), surtout pour des pH neutre et acides. Ces pH correspondent à des conditions géochimiques naturelles. Ceci explique la plus grande mobilité de l'As(III) par rapport à l'As(V) qui lui est plus facilement immobilisé dans les sols et les sédiments. L'As(III) est donc plus susceptible de contaminer les eaux souterraines, ce qui pose un problème environnemental important (Zagury *et al.*, 2008).

La matière organique et les phosphates sont susceptibles de rentrer en compétition avec l'As(III) et l'As(V) sur les particules de sols et donc d'augmenter la mobilité des deux espèces. Ils jouent donc un rôle important sur la mobilisation de l'arsenic dans les sols.

Les oxydes de manganèse mais aussi certains types d'argile sont susceptibles d'oxyder l'As(III) en As(V) qui se retrouve adsorbé sur les particules de sols. La mobilisation de l'As(III) dans les sols est alors empêchée.

2.7. Extraction et spéciation de l'arsenic dans les sols et les sédiments

Afin de déterminer les concentrations des différentes espèces d'arsenic dans les sols, il est nécessaire d'employer des méthodes d'extraction spécifiques. Ces extractions se basent sur la connaissance des interactions entre les particules de sols et l'arsenic présentées précédemment.

2.7.1. Extraction de l'arsenic total

Les méthodes d'extraction pour l'arsenic total sont des méthodes de digestion avec des solutions acides comme l'acide nitrique (HNO_3) avec l'acide sulfurique (H_2SO_4) (US-EPA, 1978), ou le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) (US-EPA, 1994), ou l'acide chlorhydrique (HCl) (US-EPA, 1996) puis une extraction thermique avec l'emploi de plaques chauffantes ou de micro-ondes. Les acides permettent une destruction complète des liens reliant l'arsenic aux sols (Hudson-Edwards *et al.*, 2004).

Ces méthodes ont été testées sur différents matériaux standards (SRM) et certifiés (CRM) et le recouvrement de l'arsenic total extrait varie de 74-110 % (Marin *et al.*, 2001; US-EPA, 1996). Cette différence peut dépendre notamment de la variation de l'hétérogénéité des échantillons et la perte de l'arsenic volatil, lors des extractions thermiques.

En général, ces méthodes sont simples, rapides et peu coûteuses mais les méthodes qui utilisent des micro-ondes sont préconisées car elles permettent de diminuer fortement la

perte de l'arsenic volatil, elles nécessitent moins d'acide, des masses d'échantillons plus faibles et sont plus rapides.

De nombreuses organisations gouvernementales utilisent ces méthodes d'extraction comme l'USEPA avec pour solution d'extraction un mélange d' H_2SO_4 - HNO_3 mais aussi l'United States Department of Agriculture (USDA) avec pour solution d'extraction un mélange HNO_3 - HCl (Hudson-Edwards *et al.*, 2004).

Au Québec, la méthode employée par le MDDEP est celle proposée par le Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ, 2006). L'échantillon de sol de 1g préalablement séché, est chauffé à reflux pendant 30 min sur une plaque chauffante avec une solution de 8M HNO_3 + 2,4M HCl .

2.7.2. Extraction des espèces d'arsenic

L'extraction de l'arsenic total dans les sols est une information essentielle pour évaluer la contamination. Toutefois, elle ne permet pas d'évaluer la spéciation de l'arsenic ainsi que sa mobilité potentielle dans les sols et les sédiments. On a vu en effet que la spéciation des espèces d'arsenic était un fait très important pour évaluer le degré de toxicité potentielle des sites.

Il faut distinguer alors l'extraction séquentielle qui permet de déterminer le fractionnement des métaux dans les sols et la spéciation chimique liée à la toxicité qui permet de déterminer les espèces présentant un risque toxicologique. Ces deux séquences d'extraction sont souvent combinées pour déterminer les fractions d'arsenic mobilisables ou échangeables ou celles reliées à certains minéraux du sol et les espèces présentes, inorganiques et organiques, pour déterminer le risque potentiel d'un site.

2.7.2.1. Extraction séquentielle

En 1979, (Tessier *et al.*, 1979) propose une méthode d'extraction séquentielle pour les éléments traces qui se base sur les liens entre les éléments traces et la phase solide :

- la fraction échangeable

- la fraction liée aux carbonates extraite avec une solution d'acide acétique
- la fraction liée aux oxydes d'aluminium, de fer et de manganèse extraite avec une solution d'hydrochlorure hydroxylamine
- la fraction liée à la matière organique extraite avec une solution de peroxyde d'hydrogène dans de l'acide nitrique
- et enfin la fraction résiduelle

Cette méthode a été reprise par la suite et adaptée ou simplifiée pour l'extraction séquentielle de l'arsenic dans les sols. De nombreuses études se sont ainsi intéressées à l'extraction séquentielle de l'arsenic en utilisant différentes procédures d'extraction suivant la fraction d'arsenic recherchée (Hudson-Edwards *et al.*, 2004).

La fraction d'arsenic liée aux oxydes d'aluminium, de fer et de manganèse est importante puisqu'elle permettra d'évaluer la mobilité des espèces dans le sol car comme on l'a vu, ces minéraux sont des adsorbants et oxydants de l'arsenic. On peut utiliser une solution d'hydrochlorure hydroxylamine (HH) mais aussi d'oxalate d'ammonium (OX) ou de citrate de dithionite (CD). Ces méthodes d'extraction permettent d'extraire une partie de l'arsenic relié superficiellement ou contenu dans la matrice minérale avec les oxydes de minéraux amorphes (de manganèse et de fer pour l'HH, de fer pour OA), non cristallins (de fer et d'aluminium pour OA et de fer pour CD) ou même les complexes organiques (de fer pour CD) (Shuman, 1982; Manning & Goldberg, 1997b).

2.7.2.2. Spéciation chimique

Pour l'extraction des espèces inorganiques et des espèces organiques d'arsenic à partir des sols et des sédiments, plusieurs méthodes d'extraction par solvant ont été développées. L'emploi d'acide fort chauffé est souvent utilisé afin de rompre les liaisons entre les particules de sol et les espèces d'arsenic. Des extractions mécaniques avec acide fort sont aussi employées. On a vu en effet que les espèces inorganiques d'arsenic peuvent être fortement adsorbées sur les particules de sol à des pH naturels soit entre 6

et 8. Afin de pouvoir rompre ces liaisons, on utilise des solutions acides pour abaisser le pH et rendre l'As(V) et l'As(III) mobilisables. On retrouvera ainsi des extractions avec l'*aqua regia* (mélange d'HCl et de HNO₃) (Demesmay & Olle, 1997), l'acide chlorhydrique (Chappell *et al.*, 1995; Dobran & Zagury, 2006; Zagury *et al.*, 2003 & 2008), ou encore avec l'acide phosphorique (Demesmay & Olle, 1997; Montperrus *et al.*, 2002; CEAEQ, 2004).

2.7.3. Extraction de l'As(III) et de l'As(V)

Dans les sols contaminés à l'arsenic, comme ceux contaminés à l'ACC, les espèces les plus préoccupantes sont les espèces inorganiques. Lors d'analyses écotoxicologiques, l'extraction de ces espèces des sols est donc une étape essentielle. Lors de l'extraction, il est important de conserver l'état d'oxydation des espèces, à savoir, éviter la réduction de l'As(V) en As(III) et surtout l'oxydation de l'As(III) en As(V).

L'oxydation chimique de l'As(III) en As(V) en solution est souvent lente (Bissen & Frimmel, 2003) mais peut être accélérée sous l'action de plusieurs éléments comme l'oxygène, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, le chlore, le manganèse ou encore le fer (Michon, 2006). Comme on l'a vu, dans les sols, les oxydes de manganèse sont des oxydants importants de l'As(III). Au cours de l'extraction, l'oxydation de l'As(III) en As(V) est régulièrement observé (PantsarKallio & Manninen, 1997; Thomas *et al.*, 1997; Garcia-Manyes *et al.*, 2002; Ellwood & Maher, 2003; Georgiadis *et al.*, 2006; Zagury *et al.*, 2008). L'emploi des solutions d'acide fort pour l'extraction des espèces inorganiques d'arsenic pose un problème de conservation des espèces.

Ainsi, des concentrations élevées en As(V) sont souvent relevées et il est alors impossible d'évaluer correctement les concentrations en As(III) initiales dans les sols. La recherche d'une solution d'extraction permettant de conserver l'intégrité des espèces est donc un objectif majeur.

2.7.3.1. Méthodes d'extraction employant de l'acide chlorhydrique

En 1995, Chappell *et al.* ont développé une méthode d'extraction qui utilise pour solution d'extraction l'acide chlorhydrique 10M avec agitation mécanique. L'acide chlorhydrique permet d'extraire l'arsenic à partir des sols en grande quantité en rompant les liaisons fortes existant avec les particules de sols. Avant l'emploi de la méthode sur des sols, Chappell *et al.* ont validé l'extraction de solutions standards d'As(III) et d'As(V) et a ensuite procédé à l'extraction de l'arsenic à partir de sols avec un pourcentage d'extraction de 86% pour 5g de sol et 97% pour 1g de sol. De plus, un bon recouvrement a été constaté pour l'extraction des sols spikés avec une solution standard d'As(III) et d'As(V). Cette méthode d'extraction a donc montré son efficacité pour l'extraction de l'arsenic inorganique avec un pourcentage d'extraction élevé.

De nombreux auteurs ont appliqués cette méthode dans leurs études pour l'extraction de l'arsenic inorganique à partir de divers sols contaminés (Balasoiu *et al.*, 2001; Dobran & Zagury, 2006; Pouschat & Zagury, 2006; Smith *et al.*, 2006, Frentiu *et al.*, 2007; Zagury *et al.*, 2008). Néanmoins, des études récentes ont supposé que l'utilisation d'HCl 10M comme solution d'extraction, pourrait être également responsable de l'oxydation de l'As(III) en As(V) lors de l'extraction (Georgiadis *et al.*, 2006; Zagury *et al.*, 2008). Dans une étude réalisée en 1997, Demesmay *et al.* avaient montré l'oxydation d'une solution standard d'As(III) après digestion avec une solution d'*aqua regia*. Cette méthode est essentiellement utilisée pour l'extraction de l'arsenic total ou pseudo-total et n'est pas adaptée pour la spéciation de l'arsenic. Mais cette oxydation n'a pas encore été démontrée pour l'emploi de la solution d'HCl 10M.

2.7.3.2. Méthodes d'extraction employant de l'acide phosphorique

Beaucoup d'autres méthodes d'extraction emploient l'acide phosphorique. Les phosphates sont, on l'a vu, très similaires aux anions d'arsenic et permettent en premier lieu d'extraire les anions d'arsenic des sols en rentrant en compétition avec les particules

de sols et peuvent dans un deuxième temps prévenir l'oxydation de l'As(III) toujours en rentrant en compétition avec les particules de sols.

Toujours dans l'étude de 1997, Demesmay *et al.* se sont intéressés à l'emploi de solution d'acide phosphorique à concentrations variées avec une digestion par microonde ou par agitation magnétique. Les deux modes de digestion ont été testés sur des solutions standards d'As(III), MMA, DMA et As(V) avec des solutions d' H_3PO_4 de 0,3 et 0,9 mol/L et les résultats ont montré la stabilité des espèces après digestion, avec un recouvrement de 98 à 102%, quelque soit le mode de digestion. Ainsi d'après ces résultats, l'acide phosphorique semble être une solution adaptée pour conserver l'As(III) durant l'extraction. Ces résultats ont été confirmés par d'autres études (Thomas *et al.*, 1997; Gallardo *et al.*, 2001; Montperrus *et al.*, 2002; Iserte *et al.*, 2004). Desmesmay *et al.* (1997) ont également procédé à l'extraction de l'arsenic contenu dans des sédiments. Divers concentrations en H_3PO_4 , l'influence du pH et du temps d'extraction ont été vérifiés. Il apparaît que l'extraction de l'arsenic total, et donc des diverses espèces, augmente avec la concentration en acide phosphorique. Des solutions à pH très acides (<3) ainsi qu'un temps d'extraction inférieur à 1h, permet une meilleure extraction de l'As(III) ainsi que la prévention de son oxydation. De plus, les résultats ont également montré l'influence des propriétés physico-chimiques des sédiments sur l'oxydation de l'As(III) durant l'extraction avec ces faibles concentrations en H_3PO_4 . Thomas *et al.* (1997) et Gallardo *et al.* (2001) ont montré qu'une concentration d'1M d' H_3PO_4 était plus adaptée pour extraire de plus grande quantité d'arsenic et qu'il pouvait y avoir oxydation d'une solution standard d'As(III) ajoutée à des sols certifiés.

Ainsi, au travers de ces diverses études, l' H_3PO_4 apparaît comme une méthode efficace pour extraire les espèces d'arsenic inorganique à partir des sols. Néanmoins les propriétés physico-chimiques des sols peuvent avoir une influence sur la performance de la méthode

2.7.3.2. Méthodes d'extraction employant des agents de conservation

Afin de prévenir l'oxydation de l'As(III) lors de l'extraction, d'autres auteurs ont développé des méthodes utilisant différents acides combinés avec des agents de conservation.

En 2002, (Garcia-Manyes *et al.*, 2002) ont développé une méthode qui se base sur les résultats de Thomas *et al.* (1997), soit une digestion par microonde utilisant 1M d' H_3PO_4 comme solution d'extraction avec l'ajout d'acide ascorbique 0,1M. Il s'avère que l'acide ascorbique est efficace pour préserver l'As(III) de l'oxydation tant qu'agent réducteur mais augmente également l'efficacité d'extraction des espèces des sols. Puis (Ruiz-Chancho *et al.*, 2005; Ruiz-Chancho *et al.*, 2007) ont développé cette méthode d'extraction en augmentant la concentration en acide ascorbique à 0,5M afin de mieux prévenir l'oxydation de l'As(III) durant l'extraction mais aussi après l'extraction.

D'autres agents peuvent aussi être utilisés. Georgiadis *et al.*, (2006) ont proposé une méthode d'extraction mécanique à base d'une solution de phosphate et d'un agent de complexation le diéthylldithiocarbamate de sodium trihydraté (NaDDC). Le NaDDC est une molécule qui peut se complexer avec l'As(III) lors de l'extraction et peut donc ainsi préserver l'As(III) de l'oxydation. La Figure 2.11 montre comment le NaDDC se complexe avec l'As(III) :

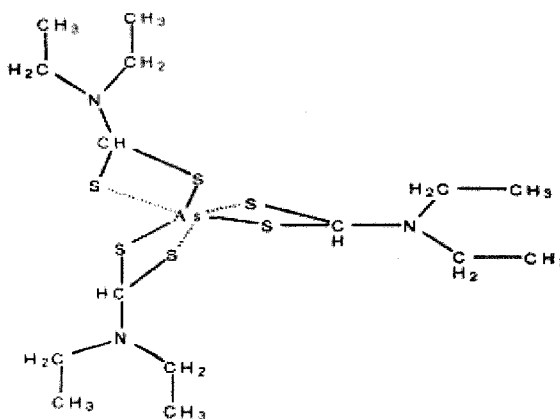


Figure 2.11 : Structure du complexe As(III)-NaDDC (Georgiadis, 2004)

Les résultats de l'étude ont montré que l'As(III) était préservé lors de l'extraction avec des sols spikés avec une solution standard d'As(III) avec un recouvrement de 80 à 120%.

Les méthodes d'extraction proposées par Ruiz-Chancho et al. et Georgiadis et al. , apparaissent très intéressantes pour l'extraction de l'arsenic inorganique tout en minimisant l'oxydation de l'As(III). Toutefois, ces méthodes d'extractions n'ont pas été testées sur des solution standards d'As(III).

Ainsi il existe plusieurs méthodes d'extraction pour l'arsenic inorganique dans les sols. Il est important d'identifier, parmi les méthodes d'extraction disponibles, celle qui permet une extraction efficace de l'arsenic inorganique tout en minimisant l'oxydation de l'As(III) en As(V). Pour cela, il est important de vérifier l'efficacité des méthodes d'extraction sur plusieurs types de sols mais aussi des solution standards d'As(III).

CHAPITRE 3

DÉMARCHE DU TRAVAIL DE RECHERCHE

Ce chapitre décrit brièvement le plan de travail adopté pour ce projet ainsi que les diverses étapes effectuées au cours des manipulations afin d'atteindre les objectifs de recherche. Le détail des expériences utilisées ainsi que des protocoles employés sont regroupés dans la partie Matériels et Méthodes du Chapitre 4 ainsi qu'en Annexe.

3.1. Contexte et Matériel

Deux solutions standards d'As(III) et d'As(V) ont été employées pour les expériences mais aussi pour la calibration lors des analyses. Pour l'extraction de l'arsenic à partir des sols, deux sols certifiés le CRM 025-050 et le SRM 2710 ont été utilisés. Ces sols présentent des concentrations parfaitement connues en arsenic soit 339 ± 51 mg/kg pour le CRM 025-050 et 626 ± 38 mg/kg pour le SRM 2710, ils ont permis ainsi de vérifier la validité des méthodes d'extraction employées. Ces matériaux certifiés ont aussi été utilisés dans d'autres études sur l'extraction et la spéciation de l'arsenic inorganique dans les sols; ils ont ainsi permis d'établir des relations entre ce projet et ces études précédentes. Bien que ces deux matériaux de référence aient des concentrations plus élevées en arsenic par rapport aux sols contaminés échantillonnés dans ce projet, ils ont été inclus dans les analyses statistiques car il s'agit de sols réels.

Cinq sols contaminés à l'ACC ont été utilisés dans cette étude. Ils ont été prélevés à la base de poteaux traités toujours en activité dans la région de Montréal au Québec. Le descriptif complet de l'âge, du type et de la mise en fonction des poteaux ainsi que le lieu exact de leurs emplacements et leurs photos sont regroupés en Annexe 1. Ces sols ont présenté des concentrations élevées en arsenic (93 ± 9 à 147 ± 12 mg/kg) par rapport au critère C du Québec de 50 mg/kg. Ces sols contaminés nécessitaient d'être caractérisés. La granulométrie, la teneur en eau, le pH, le contenu en solides volatils, le

contenu en carbone organique total, le contenu en carbone organique dissout, ainsi que des principaux éléments contenus dans ces sols : Al, Fe et Mn ont été déterminés. Trois méthodes d'extraction différentes : Citrate Dithionine (CD), Oxalate d'Aluminium (OX) et Hydroxylamine Hydrochloride (HH) ont été effectuées pour déterminer les différentes fractions d'arsenic reliées aux oxydes d'Al, Fe et Mn. Les protocoles de ces méthodes d'extraction sont présentés en Annexe 2.

Toutes ces expériences ont été réalisées en triplicate.

3.2. Méthodes d'extraction sélectionnées

Un des objectifs de ce projet était de déterminer une méthode d'extraction de l'arsenic inorganique dans les sols qui minimise le changement de spéciation de l'As(III). Après une revue de la littérature, plusieurs méthodes ont été sélectionnées afin d'être comparées. Les méthodes d'extraction sélectionnées ont été les suivantes :

- 10M HCl, méthode introduite par (Chappell *et al.*, 1995) et modifiée par Balasoïu, Dobran et Zagury (Balasoïu *et al.*, 2006; Dobran & Zagury, 2006)
- 15% (v/v) H₃PO₄, méthode utilisée par le CEAEQ pour la spéciation de l'arsenic dans les sols et les sédiments (2002-2008)
- 10 mM d'une solution de phosphate ou phosphate + 0,5% (p/v) NaDDC, méthode développée par (Georgiadis *et al.*, 2006)
- 1M H₃PO₄ + 0,5M C₆H₈O₆, méthode introduite par (Garcia-Manyes *et al.*, 2002) et développée par (Ruiz-Chancho *et al.*, 2005; Ruiz-Chancho *et al.*, 2007)

Ces méthodes d'extraction sont nommées selon la solution d'extraction utilisée dans le protocole.

Georgiadis *et al.*, 2006 et Zagury *et al.*, 2008 ont supposé que la méthode d'extraction à l'HCl 10 M pouvait altérer les résultats, comme l'HCl 10M était une solution d'acide

très forte et pouvait oxyder l'As(III) en As(V). Afin de vérifier si l'oxydation avait lieu ou non, cette méthode d'extraction a donc été sélectionnée dans ce projet.

La seconde méthode est la méthode standardisée employée par le CEAEQ et donc le MDDEP du Québec pour l'extraction et la spéciation de l'arsenic inorganique dans les sols et les sédiments.

Les deux dernières méthodes ont été sélectionnées pour leurs résultats concluants sur l'extraction de l'arsenic inorganique et la préservation de l'As(III).

A partir des études déjà faites et de protocoles déjà existants, des protocoles ont été créés ou adaptés pour ces quatre méthodes d'extraction suivant les diverses étapes de travail effectué pour ce projet présentées ci dessous. Les protocoles détaillés sont regroupés en Annexe 2.

3.3. Étapes de travail

Ce projet s'est déroulé en trois étapes de travail avec les quatre méthodes d'extraction sélectionnées afin d'atteindre les objectifs de recherche.

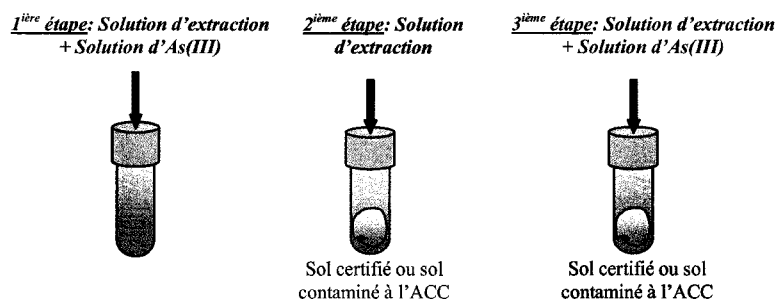


Figure 3.1 : Étapes du travail de recherche

La première étape de travail a eu pour but de voir l'influence des solutions d'extraction seules sur le changement de spéciation de l'As(III). En effet, comme on l'a vu, les solutions d'extraction ont été susceptibles d'oxyder l'As(III) en As(V). Les protocoles ont été appliqués comme pour une extraction avec un sol mais avec une solution

d'As(III). Cette étape a permis de vérifier si tout l'As(III) introduit est resté sous cette forme. Ainsi, à la suite de cette étape, les méthodes d'extraction qui ont permis la conservation de l'As(III), ont été sélectionnées pour les autres étapes de travail. Les autres méthodes d'extraction ont été éliminées car elles ne permettaient pas d'atteindre un des objectifs de cette étude à savoir minimiser l'oxydation de l'As(III) lors de l'extraction de l'arsenic inorganique.

La deuxième étape de travail a eu pour but de déterminer et de comparer l'efficacité des méthodes d'extraction pour l'arsenic avec les matériaux certifiés et les sols contaminés.

La troisième étape a eu pour but de déterminer les propriétés des sols qui influencent l'efficacité des méthodes d'extraction en simulant la contamination récente des sols avec une solution d'As(III). Comme à l'étape 1, les solutions d'extraction ont montré qu'elles n'étaient pas responsables de l'oxydation de l'As(III), ce sera donc en cas d'oxydation, les propriétés des sols qui en seront responsables.

Comme pour la caractérisation des sols, les extractions sont réalisées en triplicata pour déterminer une moyenne avec des écarts-types.

3.4. Séparation des espèces inorganiques d'arsenic

Une étape de séparation est nécessaire après l'extraction des espèces inorganiques des sols afin de déterminer les divers composés de l'arsenic présents. La séparation des espèces est basée sur leurs propriétés physico-chimiques.

Parmi les méthodes de séparation les plus utilisées, on retrouve des séparations par solvant ou des méthodes chromatographiques. La séparation par solvant des espèces d'arsenic a notamment été développée pour la séparation de l'As(III) et l'As(V) selon leurs affinités avec différentes solutions chélatantes comme l'APDC ou l'EDTA. Cette technique développée par (Kamada, 1976), a été reprise de nombreuses fois car elle est peu coûteuse et efficace (Balasoiu *et al.*, 2001; Dobran & Zagury, 2006).

Les méthodes chromatographiques comprennent la chromatographie gazeuse et liquide. La chromatographie gazeuse est peu utilisée pour l'arsenic car ses composés ne sont pas facilement volatilisables. La chromatographie liquide est la plus utilisée et surtout l'HPLC ou Chromatographie Liquide à Haute Pression. Cette technique est très efficace pour la séparation des espèces d'arsenic et très facile à employer. Bien que plus onéreuse que la séparation par solvant, elle est très utilisée pour la séparation des espèces inorganiques et même organiques d'arsenic contenues dans les sols et les sédiments (Demesmay & Olle, 1997; Thomas *et al.*, 1997; Ellwood & Maher, 2003; Manning *et al.*, 2003; Ruiz-Chancho *et al.*, 2005; Khan *et al.*, 2006b). C'est cette technique de séparation qui a été choisie pour la séparation des espèces inorganiques d'arsenic dans ce projet.

Le principe de l'HPLC se base sur les différences de distribution des solutés entre une phase stationnaire, dispersée et une phase mobile continue circulant à contre-courant. Le mélange à séparer est injecté à l'entrée d'une colonne composée de matériaux particuliers, à échange d'anions pour l'arsenic, et se retrouve dilué dans la phase mobile qui l'entraîne alors à travers la colonne à haute pression pour éviter les pertes de charges. Les différents composants de l'échantillon sont retenus inégalement à divers endroits de la colonne et sont élués au fur et à mesure de la colonne dans l'ordre de leur 'temps de rétention'. Grâce à un détecteur en bout d'HPLC, on obtient un chromatogramme dont on peut voir un exemple sur la Figure 3.2. L'intensité des pics représente la concentration des espèces présentes dans l'échantillon :

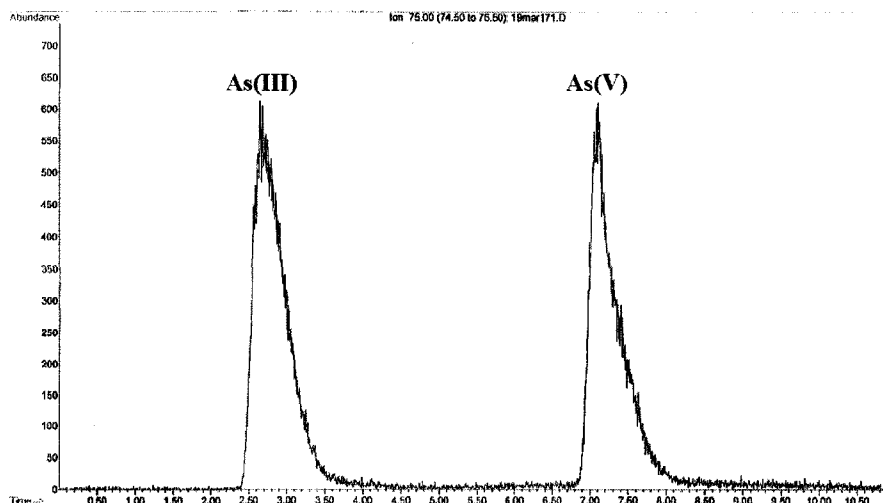


Figure 3.2 : Chromatographe d'un extrait d'arsenic à partir du sol B spiké avec une solution d'As(III)

Dans les sols, on retrouvera principalement l'As(III), l'As(V), le DMA et le MMA dont les temps de rétention sont classés comme suit : $\text{As(III)} < \text{DMA} < \text{MMA} < \text{As(V)}$. Sur le chromatographe précédent, on voit que l'As(III) a un temps de rétention de 3 min et l'As(V) de 7,5 min, ce qui fait que l'analyse de l'échantillon est d'environ 10 min, ce qui est relativement rapide. Les caractéristiques de l'appareil sont données en détails dans le Chapitre 4, section Materials and Methods et des photos de l'appareil sont regroupées en Annexe 3.

3.5. Analyse des espèces inorganiques d'arsenic

Il existe là aussi plusieurs méthodes d'analyse pour connaître les quantités d'arsenic présent dans les divers échantillons. Leurs différences essentielles sont leurs coûts, leurs limites de détection très importantes dans le cas de l'eau potable, et leurs utilisations. Le Tableau 3.1 suivant regroupe quelques méthodes de détection de l'arsenic approuvées par USEPA :

Tableau 3.1 : Méthodes d'analyse de l'arsenic approuvée par USEPA (Santé-Canada, 2006)

Méthode	Méthode de référence	LDM (µg/L)	Avantages	Inconvénients
Spectrométrie de masse à plasma inductif (ICP-MS)	200,8 (EPA)	1,4	Multi-analyte, Faible LDM	Coût d'investissement élevé, Haut niveau compétence requis de la part de l'utilisateur, Interférences du chlorure d'argon dans les échantillons à concentration élevée en chlorure
ICP-MS avec détection ionique sélective	(Modification)	0,1	Multi-analyte, Faible LDM, Temps d'analyses court	
Absorption atomique en four au graphite à température stabilisée (STP-GFAA)	200,9 (EPA)	0,5	Utilisation très répandue, Faible LDM	
Absorption atomique en four au graphite (GFAA)	3113B (SM)	1	Utilisation très répandue	Un seul analyte
	D-2972-93C (ASTM)	5	Faible LDM	
Absorption atomique par génération d'hydruure gazeux (HGAA)	3114B (SM)	0,5	Faible LDM	Un seul analyte
	D-2972-93B (ASTM)	1		

ASTM : American Society for Testing and Materials; EPA – EPA Methods; LDM : Limite de detection de la méthode ; SM – Standards Methods (American Public Health Association)

Généralement, la méthode d'analyse la plus utilisée est l'ICP/MS (Thomas *et al.*, 1997; Ellwood & Maher, 2003; Khan *et al.*, 2006b; CEAEQ, 2004). Bien qu'onéreuse, elle permet l'analyse de plusieurs analytes à la fois, sa limite de détection est très basse et

son emploi est simple et rapide. C'est cette méthode qui a été sélectionnée pour l'analyse des échantillons dans ce projet.

La spectrométrie de masse repose sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leur masse, pour l'arsenic ^{75}As . L'échantillon séparé passe à travers une torche à plasma d'argon à très haute température et est alors ionisé. Les ions sont alors transmis à un filtre de masse quadripolaire qui, grâce à un détecteur, permet de quantifier la concentration de l'élément analysé. Le couplage HPLC-ICP/MS est souvent employé pour quantifier l'arsenic inorganique contenu dans les extraits de sol, car l'analyse est rapide (un échantillon en 10 min), simple et de. Un descriptif complet des ICP/MS employés pour les analyses sont regroupés au Chapitre 4 section Materials and Methods, et des photos des appareils sont regroupés en Annexe 3.

Pour la séparation et l'analyse des échantillons, les appareils ont été quotidiennement nettoyés, remontés, calibrés avec des solutions d'As(III) et d'As(V) pour l'HPLC et une solution contenant plusieurs isotopes rares pour l'ICP/MS, ceci afin d'obtenir les résultats les plus justes.

CHAPITRE 4

COMPARISON OF FOUR EXTRACTION PROCEDURES TO ASSESS ARSENATE AND ARSENITE SPECIES IN CONTAMINATED SOILS

Title

Comparison of four extraction procedures to assess arsenate and arsenite species in contaminated soils

Author and co-authors

Mélanie Giral¹, Gérald J. Zagury^{1*}, Louise Deschênes², and Jean-Pierre Blouin³

¹ Department of Civil, Geological and Mining Engineering, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Station Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3A7, Canada

² The Interuniversity Research Centre for the Life Cycle of Products, Processes and Services (CIRAIG), Department of Chemical Engineering, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Station Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3A7, Canada

³ Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Ministère de l'Environnement, du Développement Durable et des Parcs, 850, boulevard Vanier, Laval, Québec H7C 2M7, Canada

4.1. Abstract

Inorganic arsenic in soils poses an important environmental concern because of its toxicity and carcinogenic potential. Arsenite is more toxic than arsenate, so it is important to evaluate its concentration in soils. Several studies reported an oxidation of As(III) to As(V) during its extraction from soils. The objectives of this study were to (1)

identify, among the published procedures, an extraction method which preserves the oxidation state of arsenic and (2) to assess the influence of soil physicochemical properties on the performance of these methods. Four extraction strategies were compared: 1) 10M HCl, 2) 15% (v/v) H_3PO_4 , 3) 10mM phosphate + 0.5% (w/v) NaDDC (sodium diethyldithiocarbamate trihydrate), and, 4) 1M H_3PO_4 + 0.5M ascorbic acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$). Separation and analysis of As species was performed by HPLC-ICP-MS. Extraction of a standard As(III) solution with the various reagents showed that 10 M HCl oxidized $18 \pm 1\%$ of As(III) into As(V) whereas As oxidation state was preserved with the other extraction methods. Extraction and speciation of arsenic in two reference materials and five field-collected soils with 15% (v/v) H_3PO_4 , 10mM phosphate + 0.5% (w/v) NaDDC, and 1M H_3PO_4 + 0.5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, showed that respectively $107 \pm 18\%$, $13 \pm 8\%$, and $83 \pm 11\%$ of pseudo-total As was extracted. All arsenic extracted was As(V) except for the 1M H_3PO_4 + 0.5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ extraction method, which allowed to detect some As(III) in reference materials. Oxidation of doped As(III) was observed in all soils with the three extraction methods but was much lower (0% to $40 \pm 1\%$) for the 1M H_3PO_4 + 0.5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ extraction method. For all methods, oxidation of As(III) into As(V) during extraction was more important in soils with high content of Mn oxides. Extraction of arsenic from soils with 1M H_3PO_4 + 0.5 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ under microwaves was the best strategy to extract the majority of As while minimizing conversion of As(III) into As(V).

Keywords: Arsenic speciation, HPLC-ICP/MS, chemical extractions, arsenite, arsenate, contaminated soils, chromated copper arsenate.

4.2. Introduction

Arsenic is a toxic metalloid present in groundwater in several countries with concentrations exceeding drinking water regulation levels in certain areas. Typically, in soils, arsenic occurs naturally at concentrations varying between 0.2 and 40 mg As/kg.

During the past fifty years, use of pesticides, herbicides and wood preservatives containing arsenic have lead to an increase of its concentration in soils (Bhattacharya et al., 2007).

Chromated copper arsenate (CCA) is a water-based inorganic wood preservative that has been widely used for the last three decades on various outdoor wood structures (e.g. decks, fences, public playgrounds, and utility poles) to protect wood from bacterial, fungal, and insect decay. In North America, the most common CCA formulation is CCA-C, consisting of 47.5% CrO_3 , 18.5% CuO , and 34% As_2O_5 (w/w) (Balasoiu et al., 2001). In 2003, CCA-treated wood use has been phased out for the U.S. and Canadian residential markets and publicly used facilities. However, CCA is still available to treat wood for industrial uses and existing outdoor wood structures remain in service (Katz and Salem, 2005). An organic biodegradable additive, polyethylene glycol (PEG), is often added to overcome the wood hardness associated with CCA-treated utility poles.

Previous studies have shown that as a result of leaching losses of ingredients from CCA- and CCA/PEG-treated wood structures, the soil immediately adjacent to the structures is subject to contamination with arsenic, chromium, and copper (Zagury et al., 2003; Chirenje et al., 2003). However, among these elements, arsenic poses a greater environmental concern because of its toxicity and of its carcinogenic potential. Moreover, As occurs in higher concentrations relative to soil screening regulatory levels than Cu and Cr in surface soils immediately adjacent to the treated structures (Cooper, 1994; Zagury et al., 2003).

The toxicity and mobility of arsenic in soils is dependent on its speciation. Inorganic species (As(III) and As(V)) are the major species present in soils and are considered to be more toxic than the organic species monomethylarsonic acid (MMAA(V)) and dimethylarsinic acid (DMAA(V)) (Styblo et al., 2000). Recent studies have found that trivalent forms of organic arsenic species are more toxic than inorganic arsenic (Mass et al., 2001; Dopp et al., 2004). Due to their high reactivity in the environment, studies generally focus on the pentavalent forms of As in soils (Mass et al., 2001). In general,

arsenate [As(V)] exists at a pH that naturally occurs in soils ($6 < \text{pH} < 8$) as oxyanions H_2AsO_4^- and HAsO_4^{2-} ($\text{pK}_a=6.8$) and is a major arsenic species under oxidizing conditions, whereas arsenite [As(III)] exists as H_3AsO_3 at pH below 9.2 under reducing conditions (<100 mV) (Manning and Goldberg, 1997). However, soil organic matter can induce changes in soil-bound arsenic speciation under oxidizing conditions by reducing As(V) to As(III) (Dobran and Zagury, 2006). Arsenite is more toxic and mobile than arsenate, so it is important to accurately evaluate its concentration in soils (Wang and Mulligan, 2006a; Zagury et al., 2008).

Several studies dealing with arsenic extraction and speciation in soils and sediments, either observed or suspected a conversion of As(III) into As(V) during the chemical extraction process (PantzarKallio and Manninen, 1997; Thomas et al., 1997; Ellwood and Maher, 2003; Georgiadis et al., 2006; Zagury et al., 2008). Indeed, the reagents used during the extraction can oxidize As(III) to As(V). Moreover, other factors might influence the oxidation of As(III) to As(V) and thus the ratio of As(III)/As(V) in soils, such as pH, redox conditions, soil texture, organic carbon content, microbial activity, concentration of iron, aluminum, and manganese oxides, and clay minerals (Manning et al., 2003; Dobran and Zagury, 2006; Georgiadis et al., 2006; Zagury et al., 2008).

The objectives of this study were (1) to identify, among the published extraction procedures, an arsenic extraction method which extracts as much arsenic as possible from the soil while at the same time, minimizing the transformation between arsenite and arsenate, and (2) to assess the influence of soil physicochemical properties on the performance of the extraction methods. Four widely used extraction methods were compared using a standard As(III)solution, two certified reference materials and five CCA/PEG-contaminated soils sampled near in-service utility poles. The four tested extraction strategies were : 1) 10M hydrochloric acid (HCl) at room temperature, 2) 15% (v/v) ortho-phosphoric acid (H_3PO_4) at 95°C , 3) 10 mM phosphate + 0.5% (w/v) NaDDC (sodium diethyldithiocarbamate trihydrate) at room temperature, and 4) 1 M phosphoric acid (H_3PO_4) + 0.5 M ascorbic acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) under microwaves. The first

extraction method, introduced by Chappell et al., (1995), has been applied to various As-contaminated soils (Balasoiu et al., 2001; Smith et al., 2006; Dobran and Zagury, 2006; Zagury et al., 2008). Georgiadis et al. (2006) and Zagury et al. (2008) have suggested that this extraction method was probably too aggressive and could be responsible for oxidation of As(III) to As(V), but this has not been demonstrated. The second extraction method is used by the Quebec Ministry of the Environment for determining arsenic speciation in solid matrices (CEAEQ, 2004). The third extraction strategy based on the formation of a complex between thiocarbamates and arsenite during extraction, thereby preventing oxidation of As(III) to As(V), has been published by Georgiadis et al. (2006). The fourth method, based on the establishment of reducing conditions to preserve integrity of extracted arsenite through the use of ascorbic acid, was introduced by Garcia-Manyes et al. (2002) and further developed by Ruiz-Chancho et al., (2005, 2007). These last two extraction methods were reported to be efficient to extract inorganic arsenic from soils while minimizing oxidation of As(III). After application of the four extraction methods, separation and analysis of arsenic species in the soil extracts was performed by HPLC-ICP-MS.

4.3. Materials and Methods

4.3.1. Site description, soil samples and certified reference materials

The standard reference materials (SRMs) tested in the present study were the SRM 2710 Montana highly elevated trace element concentrations and the sandy loam certified reference material (CRM) CRM 025-050 (Resource Technology Corporation, Laramie, WY, USA) which originates from a contaminated site located in the Western United States. Five soils (A, B, C, D and E) collected near CCA-C/PEG-treated utility poles installed between 1988 and 1993 in the Montreal area (Quebec, Canada), and the two reference soils were analyzed for soil properties, total metal content, and arsenic speciation. These five field-collected soils have been recently thoroughly characterized

and tested for arsenic bioaccessibility (Girouard and Zagury, 2009). Soil samples were collected with a plastic shovel within a 10 cm radius from the wood pole and at a depth ranging from 1 to 10 cm. Samples were placed in 250 ml plastic containers, transported to the laboratory, dried at 45 °C for 24h, and then sieved in order to obtain the particle-size fraction smaller than 2 mm. They were then stored at 4°C prior to analysis. A standard As(III) solution was also tested. This solution had a varying concentration (depending on the test) that was obtained by dissolving a given amount of sodium arsenite [NaAsO₂, Anachemia Chemicals, Montreal, Quebec, Canada] in deionised water (18.2 MΩ).

4.3.2. Soil characterization

Soil samples and reference materials were characterized for pH, particle size distribution, total volatile solids (TVS), total carbon (TC), total inorganic carbon (TIC) and total organic carbon (TOC), gravimetric moisture content, total As, total Al, total Fe, and total Mn. The pH was measured in distilled water according to ASTM Method D 4972-95a (ASTM, 2004) with a soil-to-water ratio of 1:2 using a pH electrode (Single-Junction Ag/AgCl reference; Accumet 13-620-285). Particle-size distribution was performed according to ASTM Method D422-63 (ASTM, 2004), and the bulk soils were classified using the USDA classification system (gravel [>2 mm], sand [2 mm- 50 μ m], silt [50 - 2 μ m] and clay [<2 μ m]). TVS were determined at 550 °C (Carter, 1993). For TC, and TOC analysis, samples were ground to powder and then analyzed by high temperature combustion with an induction furnace (LECO, St. Joseph, MI). To determine TOC, the TIC fraction was removed using a 2M HCl pre-treatment until no effervescence was observed, followed by vacuum filtration to remove the CO₂ produced (Carter, 1993). The gravimetric moisture content of the soil was determined by drying at 105 °C according to ASTM Method D 2216-98

Pseudo-total arsenic and other metal concentrations in the soils were determined following digestion with a mixture of 8M HNO₃ and 2.4M HCl (CEAEQ, 2006) and

analyzed by inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS) (Agilent 7500, Santa Clara, CA, USA).

4.3.2.1. Water-soluble arsenic and dissolved organic carbon (DOC) determination

For water-soluble arsenic determination, 1g of soil (< 250 µm) and 8 ml of deionised water were placed in 40 ml polypropylene copolymer (PPCO) centrifuge tubes. The tubes were shaken for 2 h on a Wrist Action Shaker (Burrel Scientific, Pittsburgh, PA; Model 75), and then centrifuged (Beckman Instruments, Palo Alto, CA ; model J2-21) at 7700 x g for 5 min. Afterwards, the supernatant was filtered (0.45 µm) and analyzed for As by ICP-MS (Pouschat and Zagury, 2006). The same extraction protocol was used for DOC determination, analyzing the filtered supernatant with a carbon analyzer (Dohrmann, DC-180).

4.3.3. Extraction of arsenic bound to metal oxy-hydroxides

Three extraction methods are commonly used to quantify amorphous / crystalline Fe, Mn, Al oxides in soils: hydroxylamine hydrochloride extraction (HH), acid ammonium oxalate extraction (OX) and citrate dithionite extraction (CD). Hydroxylamine hydrochloride is known to dissolve amorphous manganese oxide and iron oxide phases, and to release adsorbed arsenic and some of the arsenic in the mineral matrix (Rodriguez et al., 2003). The extraction capacity of OX is similar to HH and has been widely used to dissolve non crystalline forms of iron and aluminum oxides (Carter, 1993). CD extraction dissolves a large proportion of the crystalline iron oxides as well as much of the amorphous materials and the organic complexed iron (Carter, 1993). HH extraction was conducted at 50°C as per Rodriguez et al. (2003) and Girouard and Zagury (2009). OX extraction was performed at room temperature in the dark as per (McKeague and Day, 1966; Carter, 1993) as detailed in Girouard and Zagury (2009) whereas CD extraction procedure was based on (Homlgren, 1967; Manning and Goldberg, 1997) and performed as per Girouard and Zagury (2009). After extraction, all samples were

centrifuged and the supernatants were filtered (0.45 μm) and analyzed by ICP-MS for As, Al, Fe, and Mn content.

4.3.4. Inorganic arsenic extraction from soils and reference materials

The four extraction methods were carried out for inorganic arsenic species extraction from the standard As(III) solution, from the five field-collected soils and from the two reference soils. Three steps were conducted: 1) extraction of the standard As(III) solution, 2) extraction of As from the five field-collected soils and the two reference materials, and 3) extraction of As from the field-collected soils and the reference materials spiked with a standard As(III) solution. The first step was carried out to assess the influence of the extracting solution, on the change of arsenic oxidation state, without the presence of soils. The second step was carried out to compare the efficiency of extraction methods to extract total arsenic from soils (vs pseudo-total As determination using strong acids) and then to identify the arsenic species present in the soils. The purpose of the third step (spike of a known amount of As(III) in soils and reference materials) was to assess the potential influence of soil properties on As(III) stability following the application of the various extraction strategies.

A standard As(III) stock solution of 1000 mg/L was prepared. The different As(III) solutions used for the spikes were prepared by dilution. The soils were spiked just before applying the extraction procedure.

4.3.4.1. 10M hydrochloric acid

A solution of 30 ml of 10M HCl (Fisher Scientific, Ottawa, Ontario, Canada) was added to 1 g of sample accurately weighed or to the standard As(III) solution into a 60-ml HDPE centrifuge tube. The mixture was shaken at a low speed (160 osc/min) with a reciprocal shaker (Eberbach Corporation, Ann Arbor, MI, USA, model 5900) for approximately 30 min. The tubes were then centrifuged (Eppendorf Centrifuge, Eppendorf North America, Westbury, NY, USA, model 5810) at 2110 x g during 5 min

and the supernatants were collected and diluted into 100-ml volumetric flasks with deionised water.

4.3.4.2. 15% (v/v) phosphoric acid

A solution of 50 ml of 15% (v/v) ortho-phosphoric acid (H_3PO_4 , 85% purity, Fisher Scientific, Ottawa, Ontario, Canada) was added to 0.25 g of sample accurately weighed or to the standard As(III) solution in a 125-ml beaker covered by a watch glass. The mixture was heated by reflux at $95 \pm 3^\circ\text{C}$ on a hot plate (Fisher Scientific, Ottawa, Ontario, Canada) during 1 h. Once at room temperature, extracts were diluted into a 100-ml volumetric flask with deionised water before analysis.

4.3.4.3. 10 mM phosphate + 0.5% (w/v) NaDDC

A 10mM phosphate solution was prepared from a 1M phosphate stock solution composed of 0.5M K_2HPO_4 and 0.5M KH_2PO_4 (prepared by dissolving appropriate amounts of K_2HPO_4 and KH_2PO_4 in deionised water).

A solution of 20 ml of 10 mM phosphate + 0.5% (w/v) NaDDC ($((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, Fisher Scientific, Fair Lawn, New Jersey, USA) was added to 1 g of accurately weighed sample or to the standard As(III) solution in a 60-ml HDPE centrifuge tube. The mixture was shaken mechanically using a reciprocal shaker at a high speed (300 osc/min) for approximately 1 h. The samples were then centrifuged at $3760 \times g$ during 5 min and the supernatants were analysed.

4.3.4.4. 1M ortho-phosphoric acid + 0.5M ascorbic acid

After being purged with nitrogen for 15 min to limit arsenite oxidation, a solution of 30 ml of 1M ortho-phosphoric acid and 0.5M ascorbic acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, L(+) ascorbic acid, EMD Chemical Inc., Gibbstown, NJ, USA) was added to 0.2 g of accurately weighed sample or to the standard As(III) solution in a closed microwave tube (MAR SXpress,

CEM Corporation, Matthews, NC, USA). The mixture was then maintained at 60 W during 10 min in the microwave system (MARSXpress). Once at room temperature, extracts from different samples were diluted into 50-ml volumetric flasks with deionised water and then analysed.

4.3.5. Arsenic speciation in the extracts

Separation of the individual arsenic species was conducted by high performance liquid chromatography (HPLC) (Agilent 1100 HPLC System, Santa Clara, CA, USA). For calibration, standard solutions of 25, 50, 75 and 100 µg/L of combined As(III) and As(V) were employed. For exemple, 1 mL of a 10 mg/L standard As(III) solution and 1 mL of a 10 mg/L standard As(V) solution were diluted in a 100-mL volumetric flask to prepare a 100 µg/L solution of As(III) and As(V). Appropriate amounts of sodium arsenite and of sodium arsenate heptahydrate ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Anachemia Chemicals, Montreal, Quebec, Canada) were dissolved in deionised water to obtain the different standard As(III) and As(V) solutions.

A 50-µL of extract previously filtered through a 0.8 µm MCE Millex[®]-AA filter (Millipore, Billerica, MA, USA) was introduced through an anion-exchange column (Hamilton PRP-X100, Reno, NV, USA) with spherical poly(styrene-divinylbenzene) trimethylammonium exchangers (particle size 10 µm; 250 mm×4.1 mm i.d). Separation was achieved at pH 8.2 ± 0.05 with a gradient of two mobile phases: solution A: 0.158 g/L ammonium bicarbonate (NH_4HCO_3 , Fisher Scientific, Fair Lawn, New Jersey, USA), and solution B: 0.158 g/L ammonium bicarbonate with 6.752 g/L tartaric acid (L(+) tartaric acid, $\text{HOOC}(\text{CHOH})_2\text{COOH}$, Fisher Scientific, Fair Lawn, New Jersey, USA) at a flow rate of 1 mL/min. The pH of two mobile phases was adjusted using a solution of 10% (v/v) ammonium hydroxide (NH_4OH , Mallinckodt Inc., Paris, KY, USA). The gradient program was 97.5% A and 2.5% B for 6 min, then 60% A and 40% B for 1 min, and 97.5% A and 2.5% B for the last 3 min.

Species were analysed by ICP-MS (Agilent 4500, Santa Clara, CA, USA). This ICP-MS had a RF Power of 1500 W and a Plasma gas flow of 15L/min. For sample introduction, a concentric nebulizer was used. The sample cones were Ni cones and the analysed masse (m/z) was ^{75}As . Total arsenic extracted by the four extraction methods was also measured by ICP-MS (Agilent 7500, Santa Clara, CA, USA).

4.3.6. Quality assurance, quality control

For each procedure, all reagents were ACS grade or better. All glassware and tools used for sampling were soaked in 10% (v/v) nitric acid for 24 hours and then rinsed three times with deionised water. All other labware and instruments were sequentially washed with a phosphate-free detergent, rinsed with distilled water, cleaned with 10% (v/v) nitric acid, and finally rinsed with deionised water. All procedures were generally performed in triplicate.

Accuracy and precision of the analytical procedures for total As ($n = 3$), total Fe ($n = 2$), and total Mn ($n = 2$), were verified using SRM 2710 and CRM 025-050. The SRM 2710 has certified values for total As ($626 \pm 38 \text{ mg/kg}$), total Fe ($3.38 \pm 0.10 \% \text{ w/w}$), and total Mn ($1.01 \pm 0.04 \% \text{ w/w}$). The CRM 025-050 has certified values for total As ($339 \pm 51 \text{ mg/kg}$), total Fe ($9439 \pm 1229 \text{ mg/kg}$), and total Mn ($173 \pm 15 \text{ mg/kg}$). All results obtained in this study were consistent with the certified values (within 10 %). In all procedure blanks and reagents, total arsenic concentration was below $0.1 \mu\text{g/L}$.

For arsenic speciation, during each sequence of analysis, standard solution of 25, 50, 75 and $100 \mu\text{g/L}$ of As(III) and As(V) were analysed. In all blanks and reagents, As(III) and As(V) concentrations were below detection limits (respectively $0.3 \mu\text{g/L}$ and $0.8 \mu\text{g/L}$). Moreover, analysis of all extracts was conducted immediately after the extraction or within a maximum of 24 h, to guarantee the stability of arsenic species in the extracts (Ruiz-Chancho et al., 2007).

A correlation matrix and multiple regressions were performed to investigate the relations between soil properties, metals oxy-hydroxide and arsenic speciation in soil extracts.

The different parameters used for the correlation matrix were total arsenic concentration (As_{tot}), total carbon (TC), total organic carbon (TOC), dissolved organic carbon (DOC), total Al, Fe, and Mn, and Al, As, Fe, and Mn extracted with HH, OX, and CD. Statistical analyses were performed with the software STATISTICA® version 8.

4.4. Results and Discussion

4.4.1. Soils properties and total arsenic determination

The physicochemical properties of the reference materials and the five field-collected soils are presented in Table 1. Soil pH varied from acidic (5.1 for SRM 2710) to slightly alkaline (7.8 for soil B). Near the five CCA-treated utility poles, mean surface concentrations of total arsenic in soils ranged from 93 ± 9 to 147 ± 12 mg/kg. These concentrations exceeded by two or three times the limit set in the province of Quebec (50 mg/kg) for soils dedicated to commercial and industrial use. However, previous studies have shown that arsenic concentrations decrease significantly with distance, and that background levels are generally reached within 0.25 to 0.50 m from the poles (Cooper et al., 2001; Zagury et al., 2003; Zagury et al., 2008).

Among the field-collected soils, soils C and D had the highest concentration of Total Fe ($22,400 \pm 1,600$ and $16,400 \pm 1400$ mg/kg respectively), and of Total Al ($16,900 \pm 900$ and $9,000 \pm 500$ mg/kg). Arsenic concentration in soils and reference materials increased with increasing Al content ($r = 0.89$, $p < 0.1$, $n = 7$), Fe content ($r = 0.70$, $p < 0.1$, $n = 7$) and Mn content ($r = 0.90$, $p < 0.1$, $n = 7$). Indeed, arsenic retention in soils is influenced by Al, Mn and Fe oxides content (Dixit and Hering, 2003; Manning et al., 2003; Smith et al., 2006).

It should be noted that, compared to the other samples, soil E was highly organic (TOC of 24 % w/w and DOC of 965 ± 40 mg/kg). Organic matter can either immobilize arsenic species in soils when the pH is between 5.5 and 8.5 by forming complexes (Wang and Mulligan, 2006b), or when dissolved, DOC can compete for soil sorption surfaces and increase arsenic mobility (Dobran and Zagury, 2006). Water-soluble

arsenic was generally low, ranging from 1.6 to 3.6 % in the five field-collected soils but was much higher in the CRM 025-050 (8.3 ± 0.1 %) (Table 2).

The mean percentage of arsenic extracted by OX and HH was respectively 71.1 ± 1.5 % ($n = 6$) and 83.1 ± 3.8 % ($n = 6$), showing that a high proportion of arsenic in all soil samples was bound to amorphous/crystalline Fe, Mn and Al oxides. Interestingly, total As in soils A, B, C, D, and reference materials was highly correlated with the Mn fraction extracted either by CD ($r = 0.92$, $p < 0.01$, $n = 6$), OX ($r = 0.92$, $p < 0.01$, $n = 6$), or HH ($r = 0.91$, $p < 0.01$, $n = 6$) (Table 2). This result suggests that arsenic in these samples is associated with amorphous and more crystalline manganese oxides.

4.4.2. Extraction and Speciation of a standard As(III) solution

The concentration of the doped As(III) solution was 40, 38, 19, and 40 mg/L for 10M HCl, 15% (v/v) H_3PO_4 , 10mM Phosphate + 0.5% (w/v) NaDDC, and 1M H_3PO_4 + 0.5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ extraction methods, respectively (Figure 1). Following extraction of the standard As(III) solution with 15% (v/v) H_3PO_4 , 10mM Phosphate + 0.5% (w/v) NaDDC, and 1M H_3PO_4 + 0.5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ extraction methods, As(V) was not detected (MDL = 0.6 $\mu\text{g/L}$), indicating that there was no oxidation of the As(III) solution with these three extraction methods. Garcia-Manyes et al. (2002) also reported the stability of As(III) following extraction with 1 M H_3PO_4 + 0.1M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (lower concentration of ascorbic acid) with a doped As(III) recovery of 98.9%. Georgiadis et al. (2006) and Ruiz-Chancho et al. (2005, 2007) did not test the stability of As(III) without soils during their extraction procedures. Contrariwise, our results for the 10M HCl extraction method, showed that $89 \pm 3\%$ of the added As(III) and $18 \pm 1\%$ of As(V) were found after extraction of the standard As(III) solution. This clearly demonstrates that 10M HCl partly oxidizes soluble As(III) to As(V). Therefore, as it was previously assumed (PantzarKallio and Manninen, 1997; Georgiadis et al., 2006; Zagury et al., 2008) this extraction procedure with hydrochloric acid is too aggressive to be used for inorganic arsenic extraction from soils since it cannot entirely preserve the oxidation state of

arsenite. Thus, only the three remaining extraction strategies (15% (v/v) H_3PO_4 , 10mM Phosphate + 0.5% (w/v) NaDDC, and 1M H_3PO_4 + 0.5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) were further tested for inorganic arsenic extraction and speciation from the soil samples.

4.4.3. Speciation of arsenic extracted from soils

Speciation results of arsenic extracted from the reference materials and the five field-collected soils with the three remaining extraction strategies are respectively presented in Figures 2 and 3. The HPLC-ICP-MS system, which was used for the separation and analysis of arsenic species, was able to detect the organic arsenic species potentially present in the soil extracts. However, MMAA and DMAA were below detection limits (0.7 $\mu\text{g/L}$ and 1.4 $\mu\text{g/L}$, respectively) in all extracts. After arsenic extraction from the reference materials, As(V) was the only species detected except for the 1M H_3PO_4 + 0.5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ extraction method, where 3.6 ± 0.8 mg/kg and 1.3 ± 1.3 mg/kg of As(III), were respectively found in CRM 025-050 and SRM 2710 (Fig. 2). Using the same extraction method, Ruiz-Chancho et al. (2007) found 7.8 ± 1.9 mg/kg of As(III) in the certified sample CRM 025-050. The small difference between the two values (1.1 % vs 2.3 % of the certified As concentration present as arsenite) can be attributed to the differences in the speciation analysis system (HPLC-ICP-MS vs LC-HG-AFS). Overall, these results tend to demonstrate that the 1M H_3PO_4 + 0.5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ extraction method can extract and preserve the low As(III) concentration present in this reference material. Unfortunately, neither SRM 2710 nor CRM 025-050 certificates provide data on the species present and it is therefore not possible to verify the ratio of As(III)/As(V) in these samples.

In the five field-collected soils, As(III) was always below detection limit (0.3 $\mu\text{g/L}$) in the extracts regardless of the extraction strategy (Fig.3). As(V) is a major arsenic species under oxidizing conditions such as those present in surface soils and the presence of mainly As(V) in the five surface collected soils was not surprising. This being said, a recent study has reported the presence of As(III) ranging from 0 to 22 % of total As in

surface CCA/PEG-contaminated soils (Zagury et al., 2008). Indeed, the reduction of As(V) in surface soils could take place depending of different factors. What is more, the previously published arsenite concentrations were probably underestimated because As extraction prior to speciation was conducted with 10M HCl which, as shown in the current study, can oxidize As(III) to As(V).

For the three extraction methods applied to the five field-collected soils and to the certified reference soils, the As(V) concentration determined by HPLC-ICP-MS was generally in agreement with the total arsenic concentration measured by ICP-MS (Figures 2 and 3). Additionally, when the three extraction strategies (15% (v/v) H_3PO_4 , 10mM Phosphate + 0.5% (w/v) NaDDC, and 1M H_3PO_4 + 0.5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) were applied to assess total As in the field-collected and certified soil samples, total As found was $107 \pm 18 \%$, $13 \pm 8 \%$, and $83 \pm 11\%$ respectively, of the pseudo-total As content found following digestion with 8M HNO_3 + 2.4 M HCl (Figures 2 and 3). The two extraction methods with phosphoric acid as a reagent allowed the extraction of the totality or quasi-totality of total arsenic in soils. In fact, phosphoric acid is commonly used to extract arsenic from soils and sediments because the phosphate ions are known to compete with arsenic anions at the surface of soil particles (Hudson-Edwards et al., 2004). In the studies of Ruiz-Chancho et al. (2005, 2007), arsenic extraction and speciation was performed with 1M H_3PO_4 + 0.5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ using two reference soils (GBW-07450 and CRM 025-050) and various As-contaminated soils and pseudo-total As content was determined using aqua regia. The mean value of the total arsenic extracted vs pseudo-total As using aqua regia was $100 \pm 7 \%$ with the 4 soils tested in 2005 and $105 \pm 9 \%$ for the 9 soils tested in 2007. These results are in agreement with the recovery obtained in the present study.

Even though the As(V) concentration obtained in the study-samples by HPLC-ICP-MS following extraction with 10mM Phosphate + 0.5% (w/v) NaDDC was generally in agreement with the total As content measured by ICP-MS (Figures 2 and 3), the concentration of total As extracted was very low compared to the pseudo-total arsenic obtained following digestion with 8M HNO_3 + 2.4 M HCl digestion. Additionally, a 12h

extraction with 10mM Phosphate + 0.5% (w/v) NaDDC was also conducted, and only 40% of the pseudo-total arsenic content was extracted from the five field-collected soils (data not shown). The 10mM phosphate solution is simply too weak to extract all arsenic bound to the soil particles. In agreement with our results, Georgiadis et al. (2006) reported that approximately 6% of total arsenic was recovered with a 1h extraction time, from the standard reference material PACS-2. It must be pointed out that the primary interest of Georgiadis and co-workers (2006) was not to extract all arsenic from the soils but only to target the arsenic species present in the soluble and mobilizable fraction. However, to provide a better assessment of the contaminated sites, we feel that among the tested extraction strategies, the most appropriate method should extract as much arsenic as possible from the soil while at the same time, preserving the integrity of arsenic species. Consequently, in this context, the 10 mM phosphate + 0.5% (w/v) NaDDC is not the most suitable method to assess inorganic arsenic species in contaminated soils.

4.4.4. Extraction and speciation of arsenic in soils spiked with As(III)

4.4.4.1. Stability of doped As(III)

The speciation of arsenic in soil extracts obtained from the reference materials and the five field-collected soils spiked with As(III) is presented in Table 3. Again, MMAA and DMAA were not detected in the extracts. Different concentrations of As(III) were added to the soils and reference materials. However, the same As(III) concentration was spiked for all field-collected soils for each extraction method, except for the 15% (v/v) H_3PO_4 extraction method, where a higher As(III) concentration was used to spike soils A and B.

For the 15% (v/v) H_3PO_4 extraction method, doped As(III) was oxidized to As(V) in all field collected soils and the two reference materials, as shown by the significant increases of the extracted As(V) concentrations with respect to the initial quantity of extracted As(V) in soils (Table 3). The mass balance calculations (Total As measured by

ICP-MS / Total As in the non-spiked sample + spiked As(III)) showed that the experimental results were satisfactory with an average recovery percentage of 104 % (94-136 %). The oxidation of the spiked As(III) was more important in soils C and D, where the recovery percentage of the spiked As(III) was only 20 ± 5 %, and 36 ± 8 %, respectively (Table 3). In other words, in soil C, 80 % of the spiked As (III) was oxidized to As(V) whereas in soil D, 64 % of the spiked As(III) was oxidized to As(V). The recovery of the spiked As(III) following extraction with 15% (v/v) H_3PO_4 was better, but still lower than 77 % in the other field-collected soils and in the reference materials. Hence, the 15% (v/v) H_3PO_4 extraction method was able to extract all the arsenic present in the soils (aged and fresh contamination) but could not preserve the oxidation state of arsenic. Therefore, this extraction strategy is not suitable to accurately assess the presence of arsenite and arsenate in contaminated soils.

For the 10mM Phosphate + 0.5% (w/v) NaDDC extraction method, the added As(III) was well preserved in field-collected soils A, B, and E (between $89 \pm 13\%$ and $135 \pm 25\%$) but not in soils C and D and in certified soils. In soils C and D, respectively 38 ± 8 % and 68 ± 3 % of the doped As(III) was extracted. Moreover, the mass balance calculations (Total As measured by ICP-MS / Total As in the non-spiked sample + spiked As(III)) showed that the average recovery was very low (32 % with a range of 17-56 %). These results highlight the influence of soil properties on arsenite stability when using this extraction method and also suggest that the 10mM Phosphate + 0.5% (w/v) NaDDC extraction method can extract recent arsenic contamination in soils and sediments (represented by the doped As(III) solution) but can hardly extract an older arsenic contamination. In the study of Georgiadis et al. (2006), four uncontaminated soils spiked with 4 mg/kg As(III) were tested with the 10mM Phosphate + 0.5% (w/v) NaDDC extraction method. The mean concentration of As(III) extracted was close to or superior to 4 mg/kg, suggesting that the oxidation of As(III) was minimized by the NaDDC. These results were in agreement with the results observed in the present study with the doped field-collected soils. The NaDDC forms complexes with As(III) at a molar ratio of 3:1 and can consequently preserve its oxidation state to some extent

during extraction. In the case of CRM 025-050 and SRM 2710, however, respectively $82 \pm 1 \%$ and $68 \pm 3 \%$ of the doped As(III) was oxidized. The fraction of oxidized arsenic might have been higher compared to the field-collected soils because the doped As(III) concentration was much higher (602 mg/kg and 389 mg/kg for the reference materials compared to 119 mg/kg for the five field-collected soils). Higher concentrations of doped As(III) will lead to a higher ratio of As(III) to NaDDC, leaving a higher concentration of arsenite ions in solution. Georgiadis et al. (2006) reported that amounts of NaDDC in excess of the 3:1 ratio as indicated in the complexation stoichiometry, are needed for quantitative formation of the complex.

Following the 1M H_3PO_4 + 0.5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ extraction method, between $60 \pm 1 \%$ (soil D) and $97 \pm 5 \%$ (soil E) of the doped As(III) in field-collected soils was extracted. For the reference materials, the doped As(III) solution was twice as much concentrated and 90 to 124 % of the doped As(III) was recovered in the SRM 2710 and CRM 025-050, respectively. The mass balance calculations (Total As measured by ICP-MS / Total As in the non-spiked sample + spiked As(III)) performed on the seven study-samples showed that the experimental results were satisfactory with an average recovery percentage of 106 % (92-134 %). Moreover, the mass balance on the As speciation determined by HPLC-ICP-MS (As(III) HPLC-ICP-MS + As(V) HPLC-ICP-MS) / (Total As in the non-spiked sample + spiked As(III)) was also satisfactory with an average value of 98 % (77-124 %). Therefore, this extraction strategy performed with phosphoric acid and ascorbic acid under microwaves seems adequate to extract both ancient and recent contamination of inorganic arsenic in soils while preserving the arsenite species. Indeed, ascorbic acid is an electron donor which can compete with arsenite to give electrons and can thus preserve it from oxidation.

4.4.4.2. Influence of soils properties

The oxidation of the doped As(III) solution was higher in soils C and D for the three extraction methods tested. These soils had the highest concentration of total Fe and a high concentration of total Mn (380 ± 27 mg/kg and 337 ± 12 mg/kg) among the field-collected soils (Table 1). When Fe and Mn are mainly present as oxides, they are known to be responsible for the oxidation of As(III) to As(V) depending on pH, redox conditions and metals concentrations (Manning et al., 1998, 2003; Lin and Puls, 2003). Lin and Puls (2003) have reported an important oxidation of adsorbed As(III) (between 65% and 80%) on iron hydroxides in certain physicochemical conditions ($E_h = -120 \pm 20$ mV, pH = 7.0, and T = 23°C).

The extracted As(V) in spiked soils obtained following extraction with 1M H_3PO_4 + 0.5M $C_6H_8O_6$ significantly increased with increasing total Mn and Mn oxides content. In fact, the extracted As(V) with 1 M H_3PO_4 + 0.5 M $C_6H_8O_6$ extraction method (Table 3) was positively correlated with total Mn ($r = 0.91$, $p < 0.01$, $n = 7$) and with the Mn concentration extracted by CD, OX and HH ($r = 0.90$, $p < 0.01$, $n = 6$) (Table 2). Manganese oxides content had the highest influence on As(III) oxidation, which is in agreement with the results of Manning et al. (2003). Moreover, Scott and Morgan (1995) and Chiu and Hering (2000) have reported that the oxidation of As(III) in soils with manganese oxides under acidic condition could be very rapid (within minutes) and important. Briefly, the reaction mechanism consists on the adsorption of As(III) at the Mn oxide surface, then an electron transfer leads to the oxidation of the adsorbed As(III) to As(V) and the release of As(V) in solution. Scott and Morgan (1995) reported that 50% of doped As(III) on synthetic birnessite (δ - MnO_2) was oxidised in 10 min, at pH 4, and Chiu and Hering (2000) reported the oxidation of 80% of doped As(III) in 20 min, at the same pH, on synthetic manganite (γ - $MnOOH$). In spite of a very high Mn and Mn oxides content, only 10 ± 5 % of the doped As(III) was oxidized to As(V) in the SRM 2710. It might be possible, based on the high Fe content (Table 1), the high concentration of Fe oxyhydroxides in this soil (Table 2), and as already suggested by

others (Manning et al., 1998; Manning et al., 2003), that the doped As(III) is partially stabilized through adsorption on mineral surfaces such as Fe oxyhydroxides.

Soil C, in which a more important oxidation of the doped As(III) was observed, also had a higher clay fraction (18 %) compared to the other field-collected soils (1%, 1%, and 4% respectively for soils A, B, and D). Certain clays, like montmorillonite, are known to oxidize As(III) under acidic conditions ($\text{pH} < 3$) due to the Mn content of this clay (Goldberg, 2002). This being said, despite the fact that soil E also has a high clay content (15%) and a higher concentration of Total Mn (676 ± 44 mg/kg) than soils C and D, the oxidation of the doped As(III) was less important than soils C and D. The high organic matter content of this soil can compete with arsenite anions for adsorption onto Mn oxides, and furthermore, the organic matter can act as an electron donor, thereby preserving arsenite from being oxidized (Wang and Mulligan, 2006a; Dobran and Zagury, 2006).

4.5. Conclusion

The following conclusions can be drawn from this study:

- The 10M HCl extraction method lead to the oxidation of a standard As(III) solution into As(V), without the presence of soils. Therefore, this extraction method is not recommended to extract inorganic arsenic from soils for speciation purposes.
- The 15% (v/v) H_3PO_4 extraction method could extract all arsenic from the soil samples (compared to pseudo-total As), but could not preserve the oxidation state of arsenic. Contrariwise, the 10mM Phosphate + 0.5% (w/v) NaDDC extraction method was able to preserve the oxidation state of arsenic but could only extract a fraction (13 ± 8 %) of the pseudo-total arsenic from soils. Consequently, these two extraction methods are not the most suitable to accurately assess arsenate and arsenite species in contaminated soils.

- The 1M H_3PO_4 + 0.5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ extraction method was the only method able to extract and preserve the low As(III) concentration present in the reference materials studied. Moreover, this extraction strategy allowed extracting $83 \pm 11\%$ of the pseudo-total As content of the study-soils. When the field-collected soils were spiked, between 60 and 97 % of the doped As(III) was recovered and 90 to 124 % of the doped As(III) was recovered in the SRM 2710 and CRM 025-050, respectively. Consequently, this extraction strategy appeared to be the most suitable to extract inorganic arsenic from soils while preserving the oxidation state of arsenic.
- Overall, Mn oxides had the highest influence on the oxidation of the doped As(III), and was identified as the physicochemical property of soils which affected the most the performance of all extraction methods tested. In summary, this study suggests that the 1M H_3PO_4 + 0.5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ extraction method should be used for inorganic arsenic extraction from soils but should be further tested on various types of contaminated soils.

4.6. References

- ASTM. D4972-95a ; D422-63 ; D2216-98 - Annual Book of ASTM Standards. 04.08, 2004.
- Balasoïu CF, Zagury GJ, Deschenes L. Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA-contaminated soils: influence of soil composition. *Science of the Total Environment* 2001; 280: 239-255.
- Bhattacharya P, Welch AH, Stollenwerk KG, McLaughlin MJ, Bundschuh J, Panaullah G. Arsenic in the environment: Biology and Chemistry. *Science of The Total Environment* 2007; 379: 109-120.
- Carter MR, Canadian Society of Soil Science. Soil sampling and methods of analysis. Boca Raton, Fla.: Lewis Publishers, 1993.

- CEAEQ. Détermination de la spéciation de l'arsenic : méthode par chromatographie à haute pression couplé à un spectromètre de masse à source ionisante au plasma d'argon. MA.200 - As 1.1. . Québec, QC, Canada: Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2004.
- CEAEQ. Détermination des métaux: méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon. MA.200-Mét. 1.1. Québec, Qc, Canada: Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2006.
- Chappell J, Chiswell B, Olszowy H. Speciation of Arsenic in a Contaminated Soil by Solvent-Extraction. *Talanta* 1995; 42: 323-329.
- Chirenje T, Ma LQ, Clark C, Reeves M. Cu, Cr and As distribution in soils adjacent to pressure-treated decks, fences and poles. *Environmental Pollution* 2003; 124: 407-417.
- Chiu VQ, Hering JG. Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces. 1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species. *Environmental Science & Technology* 2000; 34: 2029-2034.
- Cooper PA. Leaching of CCA : it is a problem ? Environmental considerations in the manufacture, use and disposal of preservative-treated wood. *Forest Products Society*, Madison, WI, 1994, pp. pp. 45-57.
- Cooper PA, Jeremic D, Taylor JL, Ung YT, Kazi F. Effect of humic acid on leaching of CCA from treated wood. *Forest Products Journal* 2001; 51: 73-77.
- Dixit S, Hering JG. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environmental Science & Technology* 2003; 37: 4182-4189.
- Dobran S, Zagury GJ. Arsenic speciation and mobilization in CCA-contaminated soils: Influence of organic matter content. *Science of the Total Environment* 2006; 364: 239-250.
- Dopp E, Hartmann LM, Florea AM, Rettenmeier AW, Hirner AV. Environmental distribution, analysis, and toxicity of organometal(loid) compounds. *Critical Reviews in Toxicology* 2004; 34: 301-333.

- Ellwood MJ, Maher WA. Measurement of arsenic species in marine sediments by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 2003; 477: 279-291.
- Garcia-Manyes S, Jimenez G, Padro A, Rubio R, Rauret G. Arsenic speciation in contaminated soils. *Talanta* 2002; 58: 97-109.
- Georgiadis M, Cai Y, Solo-Gabriele HM. Extraction of arsenate and arsenite species from soils and sediments. *Environmental Pollution* 2006; 141: 22-29.
- Girouard E, Zagury GJ. Arsenic bioaccessibility in CCA-contaminated soils: Influence of soil properties, arsenic fractionation, and particle-size fraction. *Science of the Total Environment* 2009; in press.
- Goldberg S. Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Science Society of America Journal* 2002; 66: 413-421.
- Homlgren GGS. A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Science American Procedure* 1967; 31: 210-211.
- Hudson-Edwards KA, Houghton SL, Osborn A. Extraction and analysis of arsenic in soils and sediments. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 2004; 23: 745-752.
- Katz SA, Salem H. Chemistry and toxicology of building timbers pressure-treated with chromated copper arsenate: a review. *Journal of Applied Toxicology* 2005; 25: 1-7.
- Lin ZX, Puls RW. Potential indicators for the assessment of arsenic natural attenuation in the subsurface. *Advances in Environmental Research* 2003; 7: 825-834.
- Manning BA, Fendorf SE, Goldberg S. Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environmental Science & Technology* 1998; 32: 2383-2388.
- Manning BA, Fendorf SE, Suarez DL. Arsenic(III) complexation and oxidation reactions on soil. *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements* 2003; 835: 57-69.
- Manning BA, Goldberg S. Arsenic(III) and arsenic(V) absorption on three California soils. *Soil Science* 1997; 162: 886-895.

- Mass MJ, Tennant A, Roop BC, Cullen WR, Styblo M, Thomas DJ, et al. Methylated trivalent arsenic species are genotoxic. *Chemical Research in Toxicology* 2001; 14: 355-361.
- McKeague JA, Day JH. Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.* 1966; 46: 13-22.
- PantsarKallio M, Manninen PKG. Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH. *Science of the Total Environment* 1997; 204: 193-200.
- Pouschat P, Zagury GJ. In vitro gastrointestinal bioavailability of arsenic in soils collected near CCA-treated utility poles. *Environmental Science & Technology* 2006; 40: 4317-4323.
- Rodriguez RR, Basta NT, Casteel SW, Armstrong FP, Ward DC. Chemical extraction methods to assess bioavailable arsenic in soil and solid media. *Journal of Environmental Quality* 2003; 32: 876-884.
- Ruiz-Chancho MJ, Lopez-Sanchez JF, Rubio R. Analytical speciation as a tool to assess arsenic behaviour in soils polluted by mining. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2007; 387: 627-635.
- Ruiz-Chancho MJ, Sabe R, Lopez-Sanchez JF, Rubio R, Thomas P. New approaches to the extraction of arsenic species from soils. *Microchimica Acta* 2005; 151: 241-248.
- Scott MJ, Morgan JJ. Reactions at Oxide Surfaces .1. Oxidation of as(III) by Synthetic Birnessite. *Environmental Science & Technology* 1995; 29: 1898-1905.
- Smith E, Smith J, Naidu R. Distribution and nature of arsenic along former railway corridors of South Australia. *Science of the Total Environment* 2006; 363: 175-182.
- Styblo M, Del Razo LM, Vega L, Germolec DR, LeCluyse EL, Hamilton GA, et al. Comparative toxicity of trivalent and pentavalent inorganic and methylated arsenicals in rat and human cells. *Archives of Toxicology* 2000; 74: 289-299.
- Thomas P, Finnie JK, Williams JG. Feasibility of identification and monitoring of arsenic species in soil and sediment samples by coupled high-performance liquid

- chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 1997; 12: 1367-1372.
- Wang SL, Mulligan CN. Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater. *Environmental Geochemistry and Health* 2006a; 28: 197-214.
- Wang SL, Mulligan CN. Natural attenuation processes for remediation of arsenic contaminated soils and groundwater. *Journal of Hazardous Materials* 2006b; 138: 459-470.
- Zagury GJ, Dobran S, Estrela S, Deschenes L. Inorganic arsenic speciation in soil and groundwater near in-service chromated copper arsenate-treated wood poles. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2008; 27: 799-807.
- Zagury GJ, Samson R, Deschenes L. Occurrence of metals in soil and ground water near chromated copper arsenate-treated utility poles. *Journal of Environmental Quality* 2003; 32: 507-514.

Table 4.1 : Physicochemical properties of As-contaminated soils sampled near utility poles and of 2 certified reference materials

Soil	Texture	Sand %	Silt %	Clay %	pH ^a	TVS ^b % (w/w)	TOC ^a % (w/w)	DOC ^a mg/kg	Total As ^a mg/kg	Total Fe ^a mg/kg	Total Al ^a mg/kg	Total Mn ^a mg/kg
A	sand	83.8	4.2	1.0	7.39 ± 0.02	1.9 ± 0.1	0.81 ± 0.04	108 ± 7	115 ± 10	6200 ± 700	5100 ± 400	104 ± 9
B	sand	81.5	3.0	1.0	7.82 ± 0.01 ^b	1.3 ± 0.0	0.89 ± 0.03	56 ± 15	118 ± 2	6100 ± 300	3000 ± 60	173 ± 8
C	loam	38.0	30.0	18.0	7.00 ± 0.01 ^b	10.0 ± 0.2	4.21 ± 0.15	214 ± 27	133 ± 4	22400 ± 1600	16900 ± 900	380 ± 27
D	sandy loam	39.8	10.0	4.0	7.75 ± 0.01 ^b	5.1 ± 0.1	2.14 ± 0.17	107 ± 13 ^b	93 ± 9	16400 ± 1400	9000 ± 500	337 ± 12
E	organic	43.0	27.0	15.0	6.82 ± 0.02	55.0 ± 0.4	23.8 ± 0.06	965 ± 40 ^b	147 ± 12	11900 ± 1100	5400 ± 200	676 ± 44
Mean	-	57.22	14.84	7.8	7.35	14.7	6.37	290	121	12600	7880	334
S.D.	-	-	-	-	0.03	0.5	0.24	53	19	2512	1124	54
Minimum	-	38	3	1	6.82	1.3	0.81	56	93	6100	3000	104
Maximum	-	83.8	30	18	7.82	55	23.8	965	147	22400	16900	676
CRM 025-050 ^c	sandy loam ^e	-	-	-	7.34 ± 0.02 ^b	3.7 ± 0.0	1.07 ± 0.07	986 ± 28	319 ± 12	8900 ± 220	7637 ± 1602 [*]	168 ± 8
					7.21 ^e				339 ± 51 ^e	9439 ± 1229 ^e		173 ± 15 ^e
SRM 2710 ^d	-	-	-	-	5.06 ± 0.08 ^b	7.8 ± 0.2	2.71 ± 0.04	621 ± 40	592 ± 66	34000 ± 200	64400 ± 800 ^e	10100 ± 10
									626 ± 38 [*]	33800 ± 1000 ^e		10100 ± 400 [*]

^a Mean value ± standard deviation (n=3), ^b (n=2), ^c CRM025-050 sieved to the 20 mesh (<850 µm), ^d SRM2710 sieved <74 µm, ^e Certified values (only for verification)

Table 4.2 : Fractionation of As and extractable Al, Fe, and Mn in soils collected near utility poles and in 2 certified reference materials (adapted from (Girouard and Zagury, 2009))

Soil	Water soluble As ^a	Citrate Dithionite ^a				Ammonium Oxalate ^a				Hydroxylamine Hydrochloride ^a			
Unit	%	[Al] mg/kg	[As] mg/kg	[Fe] mg/kg	[Mn] mg/kg	[Al] mg/kg	[As] mg/kg	[Fe] mg/kg	[Mn] mg/kg	[Al] mg/kg	[As] mg/kg	[Fe] mg/kg	[Mn] mg/kg
A	2.2 ± 0.4	1300 ± 160	<25	1940 ± 230	28 ± 4	2500 ± 60	112 ± 1	1200 ± 20	31 ± 1	3570 ± 60	137 ± 3	1760 ± 70	62 ± 2
B	3.6 ± 0.2	470 ± 30	<25	1490 ± 20	70 ± 5	670 ± 30	94 ± 2	950 ± 50	62 ± 3	1080 ± 50	108 ± 3	1230 ± 90	136 ± 2
C	1.6 ± 0.0	930 ± 260	<25	7750 ± 900	195 ± 22	1300 ± 50	136 ± 3	3500 ± 60	172 ± 13	4200 ± 140	185 ± 5	5640 ± 30	241 ± 4
D	2.4 ± 0.1 ^b	580 ± 40	<25	6700 ± 300	240 ± 8	740 ± 30	104 ± 3	5040 ± 0	156 ± 0	2750 ± 9	138 ± 5	7590 ± 290	375 ± 24
Mean	2.45	820	-	4470	133	1303	112	2673	105	2900	142	4055	204
S.D.	0.46	309	-	976	24	89	5	81	13	161	8	313	24
Minimum	1.6	470	-	1490	28	670	94	950	31	1080	108	1230	62
Maximum	3.6	1300	-	7750	240	2500	136	5040	172	4200	185	7590	375
CRM 025-50 ^d	8.3 ± 0.1	390 ± 10	301 ± 18	4030 ± 100	139 ± 3	500 ± 14	291 ± 5	595 ± 30	100 ± 3	1400 ± 70 ^b	309 ± 32 ^b	1300 ± 70 ^b	137 ± 6 ^b
SRM 2710 ^e	0.06 ± 0.01 ^b	1110 ± 130	557 ± 65	12700 ± 1300	7030 ± 780	1250 ± 60	497 ± 3	6170 ± 0	5040 ± 140	3085 ± 1 ^b	514 ± 0 ^b	8230 ± 3 ^b	6170 ± 2 ^b

^a Mean value ± standard deviation (n=3), ^b Mean value ± standard deviation (n=2), ^c Data not available, ^d CRM025-050 (<850 µm), ^e SRM2710 (<74 µm)

Table 4.3 : Inorganic arsenic speciation in soils collected immediately adjacent to CCA-treated utility poles and in reference materials, spiked with an As(III) solution, following application of three extraction procedures

Extraction Method	Soil	As(III) spiked	As(III) ^a		As(V) ^a		Total As ^a	Total As ^{a, b}		Total As ^a	
			ICP/MS	HPLC-ICP/MS	HPLC-ICP/MS	% ^c		Measured or certified values + spike	HPLC-ICP/MS		% ^c
15% (v/v) H ₃ PO ₄	CRM 025-050	754	576±34	76±4	627±46	185±14	1093±51	1203±62	110±6	1038±59	95±5
	SRM 2710	754	579±23	77±3	1060±57	169±9	1380±38	1640±76	119±5	1292±12	94±1
	A	854 ^g	605±5 ^g	71±1 ^g	473±54 ^g	410±47 ^g	969±10 ^g	1078±59 ^g	144±9 ^g	989±40 ^g	102±4 ^g
	B	854 ^g	526±10 ^g	62±1 ^g	517±18 ^g	436±15 ^g	972±2 ^g	1043±27 ^g	115±9 ^g	988±22 ^g	102±2 ^g
	C	790	159±38	20±5	1106±79	831±60	923±4	1265±76	111±6	979±4	106±0
	D	790	287±60	36±8	606±139	650±149	883±9	894±154	137±8	850±49	96±5
	E	790	516±69	65±9	1288±35	876±24	937±12	1804±83	193±9	1279±43	136±5
	CRM 025-050 ^g	602	109±8	18±1	469±28	138±8	941±51	578±20	61±2	174±7	19±1
	SRM 2710	389	123±11	32±3	137±16	22±3	1015±38	260±13	26±1	178±7	18±1
	A	119	113±15	95±12	29±0	25±0	234±10	142±15	61±6	69±17	29±7
10mM Phosphate + 0.5% (w/v) NaDDC	B	119	106±16	89±13	17±4	15±3	237±2	123±12	52±5	40±10	17±4
	C	119	45±10	38±8	27±1	20±1	251±4	71±10	28±4	80±10	32±4
	D	119	82±3	68±3	37±1	40±1	213±9	119±4	56±2	119±7	56±3
	E	119	160±25	135±21	39±5	27±4	265±12	199±27	75±10	137±14	51±5
	CRM 025-050	528	654±22	124±4	272±22	80±6	867±51	926±44	107±5	906±62	105±7
	SRM 2710	528	477±28	90±5	558±116	89±18	1154±38	1036±109	90±9	1023±122	89±11
	A	264	204±12	77±5	269±45	233±39	380±10	473±58	124±15	465±49	122±13
	B	264	196±3	74±1	142±4	120±3	383±2	338±7	88±2	385±19	101±5
	C	264	172±12	65±4	178±14	134±10	398±4	350±20	88±5	404±33	102±8
	D	264	158±3	60±1	117±17	125±18	358±9	275±14	77±4	328±10	92±3
E	264	257±14	97±5	204±9	139±6	411±12	461±16	112±4	553±24	134±6	

^a Mean value ± standard deviation (n=3), ^b Total As HPLC-ICP/MS = As(III) HPLC-ICP/MS + As(V) HPLC-ICP/MS, ^c % As(III) = [As(III) / As(III) spiked] × 100, ^d % As(V) = [As(V) / Total As Measured Values] × 100, ^e % Total As HPLC-ICP/MS = [Total As HPLC-ICP/MS / Total As Measured Values + Spike] × 100, ^f % Total As ICP/MS = [Total As ICP/MS / Total As Measured Values + Spike] × 100, ^g Mean value ± standard deviation (n=2), ^h MDL was 0.3 µg/L.

Figure 4.1 : Inorganic arsenic speciation in a standard As(III) solution using four extraction methods, mean value $\pm$ standard deviation (n=3)

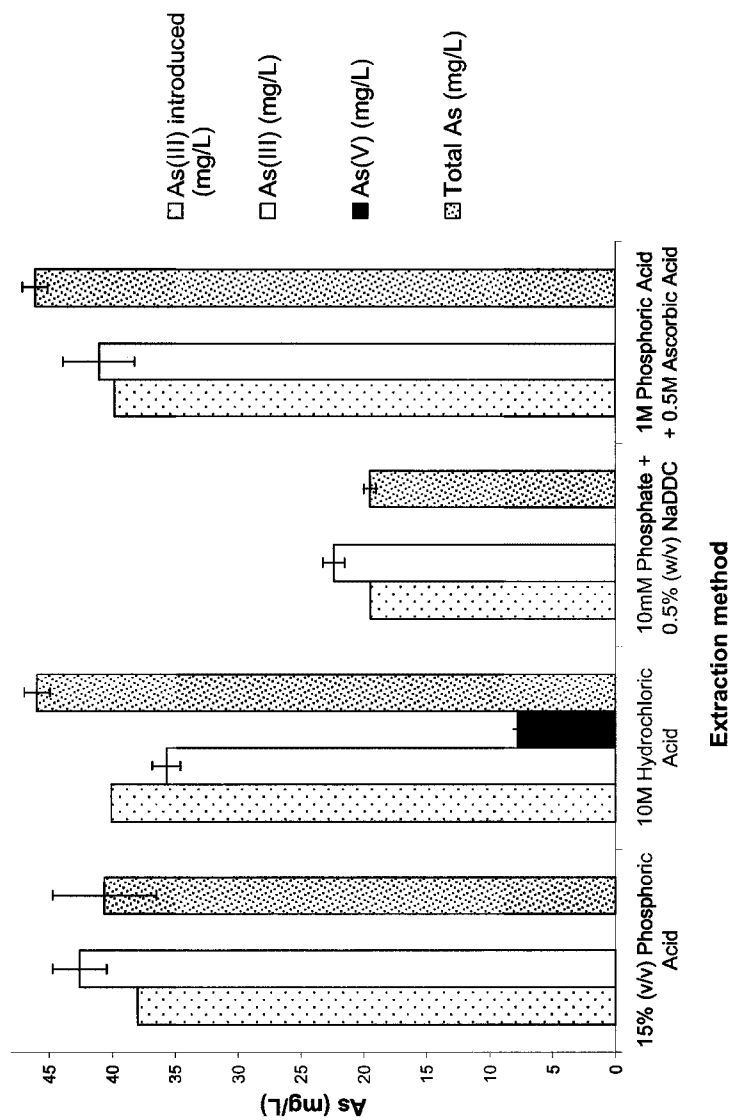


Figure 4.2 : Inorganic arsenic speciation in reference soils following extraction with 15%(v/v) H_3PO_4 , 10mM Phosphate + 0.5% (w/v) NaDDC, and 1M H_3PO_4 + 0.5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$

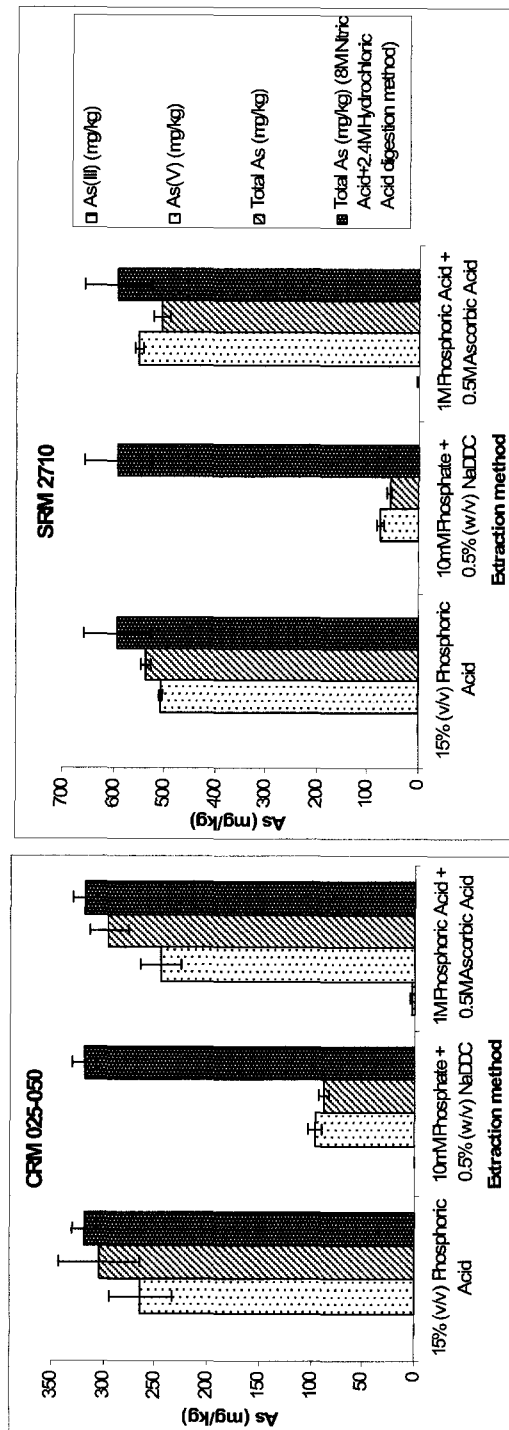
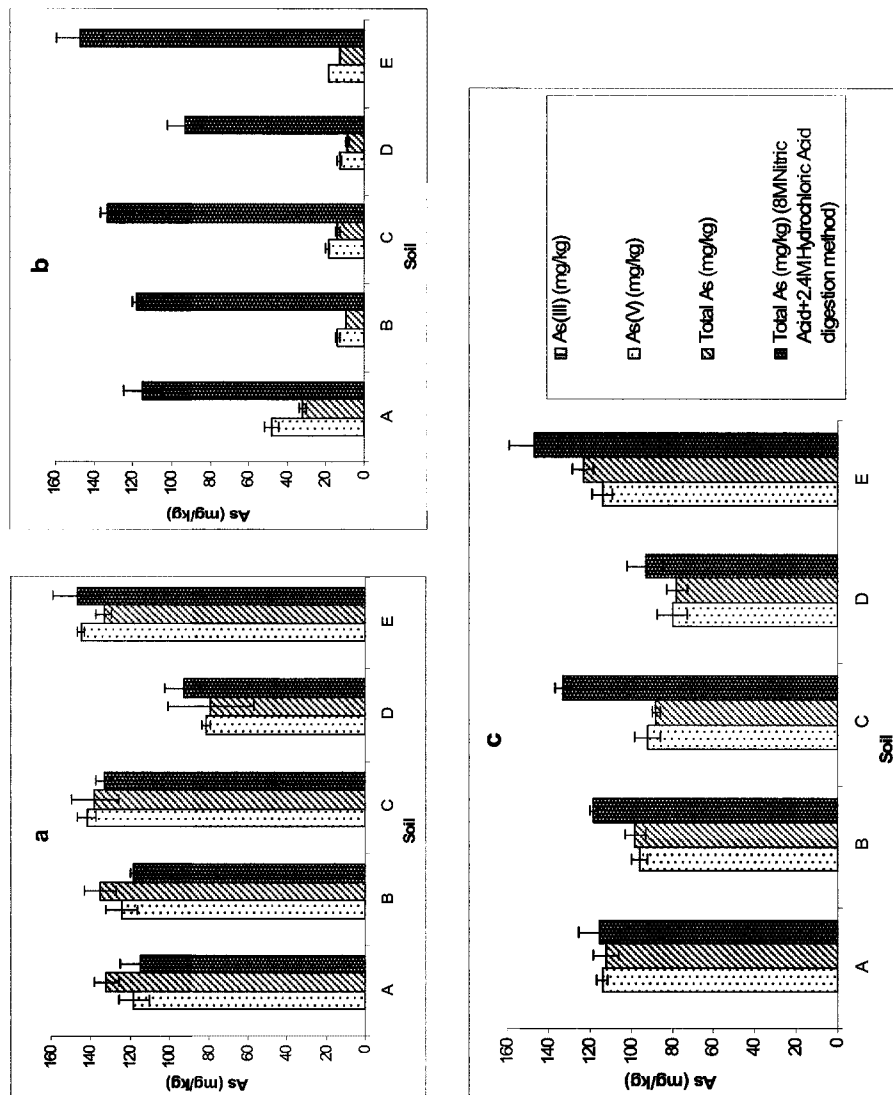


Figure 4.3 : Inorganic arsenic speciation in field-collected CCA-contaminated soils using (a) 15%(v/v) H_3PO_4 , (b) 10mM Phosphate + 0.5% (w/v) NaDDC, and (c) 1M H_3PO_4 + 0.5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ extraction methods



CHAPITRE 5

DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSIONS

Les objectifs de cette étude étaient d'identifier une ou des méthodes d'extraction de l'arsenic inorganique dans les sols qui minimisent l'oxydation de l'As(III) en As(V) et de déterminer les propriétés physico-chimiques des sols qui ont une influence sur l'oxydation de l'As(III) et l'As(V) lors de l'extraction. Quatre méthodes d'extraction ont été sélectionnées: 10M HCl, 15% (v/v) H₃PO₄, 10 mM Phosphate + 0,5% (p/v) NaDDC et 1M H₃PO₄ + 0,5M C₆H₈O₆, pour être comparées. Pour cela, on a procédé à l'extraction et la spéciation de l'arsenic d'une solution standard d'As(III) en premier lieu, de cinq sols contaminés à l'ACC et deux sols certifiés (CRM 025-050 et SRM 2710), et finalement, cette dernière étape a été renouvelée avec l'ajout d'une solution standard d'As(III) à concentration connue. Les sols contaminés et les matériaux certifiés ont été caractérisés pour connaître leurs différentes propriétés (pH, granulométrie, solides volatils, contenu en carbone organique total, contenu en Al, Fe et Mn) et leur contenu en arsenic total.

Les concentrations en arsenic total étaient de 319±12 mg/kg pour le CRM 025-050, de 592±66 mg/kg pour le SRM 2710 et variant de 93±9 à 147±12 mg/kg pour les cinq sols contaminés sur la fraction <2mm. Les concentrations en arsenic total sont très élevées pour les sols certifiés mais le sont également pour les cinq sols contaminés à l'ACC. En effet, ces valeurs dépassent de 2 à 3 fois le critère C (Concentration maximale admissible dans les zones industrielles ou commerciales non situées dans des zones résidentielles) de 50 mg d'As/kg fixés par le MDDEP du Québec. On est donc bien en présence de sols contaminés à l'arsenic. Des concentrations similaires et même jusqu'à 410 mg/kg soit 4 fois le critère C, ont été retrouvées également à la base de poteaux traités à l'ACC (Zagury *et al.*, 2003; Pouschat *et al.*, 2006; Zagury *et al.*, 2008).

La caractérisation des sols a montré que le contenu en As total dans les sols de surface était fortement corrélé au contenu en Al total ($r = 0,89$, $p < 0.07$, $n = 7$), au contenu en Fe total ($r = 0.70$, $p < 0.08$, $n = 7$) et au contenu en Mn total ($r = 0,90$, $p < 0.06$, $n = 7$). Ainsi, la rétention de l'arsenic dans les sols augmente avec l'augmentation du contenu en Al, Fe et Mn. Les oxy-hydroxydes d'Al, Fe et Mn sont connus pour adsorber l'arsenic suivant certaines conditions physico-chimiques (Dixit & Hering, 2003; Manning *et al.*, 2003 ; Wang & Mulligan, 2006c).

La fraction d'arsenic extraite par OX et HH était respectivement de $71.1 \pm 1.5\%$ ($n=6$) et $83.1 \pm 3.8\%$ ($n=6$), ce qui a montré qu'une grande proportion de l'arsenic était lié aux oxydes amorphes/cristallins de Fe, Al et Mn. De plus, le contenu en total en arsenic était fortement corrélé avec la fraction de manganèse extrait par CD ($r = 0.92$, $p < 0.01$, $n = 6$), par OX ($r = 0.92$, $p < 0.01$, $n = 6$) et HH ($r = 0.91$, $p < 0.01$, $n = 6$). Ces résultats suggèrent que la rétention de l'arsenic augmente avec la présence d'oxydes de manganèse amorphes et plus cristallins.

La première étape de travail qui consistait en l'extraction et la spéciation d'une solution d'As(III) pure avec les quatre méthodes d'extraction sélectionnées, a montré que la méthode d'extraction 10M HCl était responsable d'une oxydation de l'As(III). En effet, $18 \pm 1\%$ de l'As(III) introduit s'est retrouvé oxydé en As(V), tandis que pour les trois autres méthodes, la totalité de l'As(III) introduit est resté sous son état d'oxydation initial. La méthode de 10M HCl, étant trop agressive comme certaines études le supposaient (Georgiadis *et al.*, 2006 ; Zagury *et al.*, 2008), n'est pas adaptée pour l'extraction et la spéciation de l'arsenic inorganique dans les sols car elle ne minimise pas l'oxydation de l'As(III) en As(V). Cette méthode d'extraction a donc été éliminée pour la suite des expériences puisqu'elle ne correspondait pas à un des objectifs de cette étude. Les trois autres méthodes qui n'oxydaient pas l'As(III) ont été conservées pour l'extraction et la spéciation de l'arsenic dans les cinq sols contaminés et les deux sols certifiés.

Pour les trois méthodes d'extraction, l'arsenic a été retrouvé seulement sous la forme d'As(V) dans les 5 sols contaminés à l'ACC, les concentrations en As(III) étaient en dessous de la limite de détection soit 0,3 µg/L. L'arsenic présent dans le bois traité à l'ACC est sous la forme d'As(V) et l'arsenic se retrouve dans les sols de surface, c'est à dire en conditions oxydantes, sous forme d'As(V). L'arsenic se retrouve donc principalement sous forme d'As(V) à la base de structures traitées à l'ACC (Zagury *et al.*, 2003) mais on peut également le retrouver sous forme d'As(III) (Khan *et al.*, 2006b; Zagury *et al.*, 2008).

Pour les sols certifiés, on a retrouvé que de l'As(V) également sauf pour la méthode 1M H_3PO_4 + 0,5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ où l'on a retrouvé 3,6±0,8 mg/kg et 1,3±1,3 mg/kg d'As(III) respectivement pour le CRM 025-050 et le SRM 2710. Ruiz-Chancho *et al.* (2007) ont également retrouvé 7,8±1,9 mg d'As(III)/kg dans le CRM 025-050 en utilisant la même méthode d'extraction. La différence de résultats peut s'expliquer par la différence entre les méthodes d'analyses (HPLC-ICP/MS vs LC-HG-AFS). Ces résultats ont montré que cette méthode d'extraction était capable d'extraire et de conserver en l'état, l'As(III) présent à l'état trace dans les sols. Néanmoins, les concentrations certifiées des espèces d'arsenic ne sont pas fournies pour le CRM 025-050 et le SRM 2710, il n'est donc pas possible de vérifier le ratio As(III)/As(V).

La concentration totale en arsenic extraite pour les méthodes 15% (v/v) H_3PO_4 , 10 mM Phosphate + 0,5% (p/v) NaDDC et 1M H_3PO_4 + 0,5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, a été respectivement 107±18%, 13±8% et 83±11%. Ces résultats ont montré que les méthodes d'extraction 15% (v/v) H_3PO_4 et 1M H_3PO_4 + 0,5M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ étaient des bonnes méthodes d'extraction pour l'arsenic total contenu dans les sols tandis que la méthode d'extraction 10 mM Phosphate + 0,5% (p/v) NaDDC n'était pas adaptée. Les ions phosphates sont similaires aux anions d'arsenic, ils sont donc souvent utilisés dans les solutions d'extraction car ils peuvent rentrer en compétition avec l'arsenic sur les particules de sols (Hudson-Edwards *et al.*, 2004). Dans les études de Ruiz-Chancho *et al.* (2005 & 2007), l'extraction de l'arsenic total dans 2 sols certifiés (CRM 025-050 et GBW-07450) et plusieurs sols contaminés a montré un recouvrement moyen de 100±7% sur 4 sols

contaminés en 2005 et $105 \pm 9\%$ sur 9 sols contaminés en 2007. Ces résultats sont en accord avec les résultats de cette étude. Également, Georgiadis et al. (2006) n'avait pu extraire que 6% de l'arsenic total présent dans le matériel de référence standard PACS-2 avec une extraction d'une heure. La solution de 10 mM Phosphate était trop faible pour briser les liens forts entre les particules de sols et l'arsenic.

Finalement, l'extraction et la spéciation de l'arsenic a été conduite sur les cinq sols contaminés à l'ACC et les deux sols certifiés spikés avec une solution d'As(III).

Pour la méthode 15% (v/v) H_3PO_4 , on a extrait entre $94 \pm 1\%$ et $136 \pm 5\%$ de l'arsenic total soit la quantité d'arsenic total initialement présente dans les sols plus la quantité d'As(III) ajoutée. Pour chaque sol, on a constaté une oxydation de l'As(III) ajoutée, entre $33 \pm 3\%$ et $80 \pm 5\%$, avec une augmentation de la quantité d'As(V) par rapport à la quantité initiale présente. Ces résultats ont montré que bien que l'acide phosphorique ait été efficace pour extraire l'arsenic total contenu dans un sol, elle n'a pas été capable de préserver l'état d'oxydation de l'arsenic. Cette méthode n'est donc pas adaptée pour l'extraction de l'arsenic inorganique dans les sols.

Pour la méthode 10 mM Phosphate + 0,5% (p/v) NaDDC, l'arsenic total extrait a varié de $17 \pm 4\%$ à $56 \pm 3\%$ selon les sols. L'As(III) ajouté, a été plutôt bien préservé, entre $89 \pm 13\%$ et $135 \pm 25\%$ ont été extrait pour les sols A, B et E. Ces résultats ont montré que cette méthode a été capable de préserver l'As(III) lors de l'extraction. Le NaDDC est une molécule capable de se complexer avec l'As(III) à un ratio de 3:1 lors de l'extraction et peut donc le préserver de l'oxydation. L'As(III) ajouté s'est oxydé à $82 \pm 1\%$ et $68 \pm 3\%$ pour respectivement le CRM 025-050 et le SRM 2710. La quantité d'As(III) ajouté était importante et le ratio nécessaire pour la complexation n'était plus respecté (Georgiadis *et al.*, 2006). Bien que cette méthode soit capable de préserver l'As(III) si on respecte le rapport stœchiométrique entre les quantités de NaDDC et d'arsénite, elle n'a pas permis d'extraire la contamination ancienne d'arsenic et n'était donc pas adaptée.

Pour la méthode $1\text{M H}_3\text{PO}_4 + 0,5\text{M C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, entre $89\pm 11\%$ et $134\pm 6\%$ de l'arsenic total soit l'arsenic initialement présent dans les sols et la quantité d'As(III) ajouté, a été extrait dans les 5 sols contaminés et les 2 sols certifiés. L'oxydation de l'As(III) varie de $3\pm 5\%$ à $40\pm 1\%$, ce qui est relativement faible. L'acide ascorbique est un donneur d'électron qui peut rentrer en compétition avec l'As(III) en donnant des électrons et donc préserver celui-ci de l'oxydation. Cette méthode d'extraction semble adaptée pour l'extraction et la spéciation de l'arsenic inorganique dans les sols et les sédiments car elle permet une bonne extraction des espèces tout en minimisant l'oxydation de l'As(III) lors de l'extraction.

L'oxydation de l'As(III) a été la plus importante pour les sols C et D. Ces sols ont présenté des contenus en Fe total et surtout en Mn total (380 ± 27 mg/kg et 337 ± 12 mg/kg) importants. Les oxydes de fer et de manganèse sont connus pour être des adsorbants spécifiques de l'As(III) et de l'As(V). De plus, ils peuvent être responsables de l'oxydation de l'As(III) en As(V) dépendamment du pH, du potentiel d'oxydoréduction et des concentrations en métaux (Manning *et al.*, 1998 & 2003; Lin and Puls, 2003). Pour la méthode $1\text{M H}_3\text{PO}_4 + 0,5\text{M C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, la quantité d'As(V) extraite a augmenté avec le contenu total en Mn et les oxydes de Mn. En effet, l'As(V) extrait a fortement corrélé avec la fraction de manganèse extrait par CD, OA et HH corrélé ($r = 0,90$, $p = 0,01$, $n = 6$) et avec le manganèse total ($r = 0,91$, $p < 0,01$, $n = 7$). Les oxydes de manganèse ont été un facteur important dans l'oxydation de l'As(III) lors de l'extraction et ont été le facteur le plus influant. En effet, le mécanisme de réaction supposé a consisté en l'adsorption de l'As(III) sur la surface des oxydes de Mn, puis un transfert d'électron a conduit à l'oxydation de l'As(III) adsorbé en As(V) et enfin le relargage de l'As(V) en solution a eu lieu. Scott et Morgan (1995) et Chiu et Hering (2000) avaient reporté une oxydation très rapide d'une solution d'As(III) en présence de sols contenant des oxydes de manganèse. Scott et Morgan (1995) avaient reporté une oxydation de 50% de l'arsénite ajouté en 10 min à pH=4 sur de la birnessite synthétique ($\delta\text{-MnO}_2$) et Chiu et Hering (2000) avaient reporté une oxydation de 80% de l'arsénite ajouté en 20 min à pH=4 sur de la manganite synthétique ($\gamma\text{-MnOOH}$).

Malgré un fort contenu en manganèse total et oxydes de Mn, la quantité oxydée de l'As(III) ajouté n'a été que de $10\pm 5\%$ pour le SRM 2710. Il est possible qu'une partie de l'As(III) ajouté ait été stabilisé en étant adsorbé sur la surface des minéraux comme les oxyhydroxydes de fer, présents en grande quantité (Manning et al., 1998; Manning et al., 2003).

Aussi, le sol C a contenu une grande quantité d'argile (18%) par rapport aux autres sols (1%, 1% et 4% respectivement pour les sols A, B et C). Certaines argiles, comme la montmorillonite, sont responsables de l'oxydation de l'As(III) en conditions acide (Goldberg, 2002). Malgré une grande quantité d'argile (15%) et un contenu total en Mn élevé (675 ± 44 mg/kg), l'oxydation de l'As(III) ajoutée avec le sol E a été moins importante que pour les sols C et D. Il est possible que la matière organique, présente en quantité importante, ait pu rentrer en compétition avec l'arséniate sur les oxydes de Mn lors de l'extraction, et de plus a pu jouer le rôle de donneur d'électron, et elle a donc permis de préserver l'arséniate de l'oxydation (Wang and Mulligan, 2006a; Dobran and Zagury, 2006).

CHAPITRE 6

RECOMMANDATIONS

Tout d'abord, la spéciation de l'arsenic inorganique dans les sols est un point important à considérer lors de la caractérisation des sols contaminés à l'arsenic. L'évaluation du type d'espèces présentes dans les sols permet d'évaluer du risque que pose un site contaminé. L'importance de l'emploi d'une méthode d'extraction efficace et qui permet une bonne évaluation des concentrations en arsenic inorganiques est majeure.

Les conclusions de cette étude ont permis de dégager une méthode d'extraction de l'arsenic inorganique à savoir la méthode utilisant 1M d'acide phosphorique et 0,5M d'acide ascorbique par digestion microonde suivi d'une séparation par HPLC-ICP/MS. Cette méthode est facile d'emploi, rapide (10 min par extraction) et pratique, elle pourrait donc tout à fait être utilisée pour la spéciation de l'arsenic inorganique dans les sols. La solution d'extraction est un mélange d'acide phosphorique et d'acide ascorbique qui sont deux solutions peu onéreuses et faciles à manipuler. L'utilisation d'un micro-onde est également pratique puisqu'il permet de limiter les pertes d'arsenic par volatilisation. Enfin, l'HPLC-ICP/MS est un procédé de séparation et d'analyse qui a montré son efficacité avec l'arsenic. L'ICP/MS permet de détecter des quantités très faibles dans les matrices et donc il est efficace pour des analyses d'arsenic présent à l'état trace.

Dans cette étude, 5 sols contaminés à l'ACC plus deux sols certifiés ont été testés. Il faudrait faire d'autres tests sur des contaminations différentes à l'arsenic, comme par exemple sur des sites miniers contaminés à l'arsenic, ainsi que sur d'autres échantillons certifiés. Les types de sols contaminés visés pourraient présenter différentes concentrations en oxydes de fer et de manganèse ainsi qu'un contenu en matière organique plus ou moins important. Les échantillons certifiés, comme le CRM 025-050

et le SRM 2710, n'ont pas de certification pour la spéciation de l'arsenic, mais la concentration en arsenic total et elle certifiée ainsi que les autres concentrations en métaux. On pourrait alors vérifier que cette méthode est bien efficace pour extraire la totalité ou la quasi-totalité de l'arsenic présent dans ces échantillons, comme c'était le cas dans cette étude.

L'emploi d'un grand nombre de sols est également important d'une part pour vérifier les études statistiques mais aussi pour vérifier l'influence des propriétés des sols sur l'efficacité de la méthode d'extraction. En effet, les oxydes de manganèse ou le contenu en argile peuvent être des facteurs importants pour l'oxydation de l'As(III) lors de l'extraction. Le fait de regrouper des sols avec des propriétés différentes permettrait d'évaluer l'efficacité de la méthode d'extraction sur une large gamme de sols.

De plus, on a ajouté aux sols une certaine quantité d'As(III), il serait intéressant de renouveler ces expériences avec des quantités différentes afin de vérifier que la méthode d'extraction reste toujours efficace quelque soit la concentration en As(III).

Cette démarche de validation permettrait l'emploi de cette méthode à plus grande échelle pour l'extraction et la spéciation de l'arsenic inorganique.

Enfin, il existe également des méthodes d'analyses non destructrices, non abordées dans cette étude, qui utilisent l'absorption des rayons X comme la méthode XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) ou la méthode XAFS (X-ray Absorption Fine Structure). Ces méthodes permettent de déterminer la spéciation et la configuration des différents éléments sur les particules de sol. Pour l'arsenic, ces techniques ont notamment permis de déterminer la structure des anions d'arsenic complexés avec les particules de sol ainsi que l'étude des réactions physico-chimiques à la surface des particules (Manning et al., 2002; Goldberg, 2002).

Ces méthodes d'analyses sont très précises et ont l'avantage de donner les informations sur l'environnement atomique de l'arsenic sans modifier son état d'oxydation et la

structure du sol. Elles nécessitent l'utilisation d'installations spécialisées (synchrotron) et peu répandues (une au Canada), et sont ainsi très onéreuses.

Toutefois, il serait intéressant d'utiliser ces méthodes d'analyses directes, puisqu'elles sont aussi quantitatives, afin de valider les résultats d'analyse de la méthode d'extraction chimique proposée dans cette étude.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Amacher, M. C., & Kotuby-Amacher, J. (1994). Selective extraction of arsenic from mine spoils, soils and sediments. In ASA (éd.), *1994 agronomy abstracts* (ASA^e éd., Vol. pp. 256). Madison, WI: ASA.
- ASTM. (2004). *D4972-95a ; D422-63 ; D2216-98 - Annual Book of ASTM Standards*.
- AZoM.com. (2008). Arsenic – Discovery, Occurrence, Production, Properties and Applications of Arsenic. Consulté le 20/10/2008, tiré de <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=3482>.
- Balasoïu, C. F., Zagury, G. J., & Deschenes, L. (2001). Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA-contaminated soils: influence of soil composition. *Science of the Total Environment*, 280(1-3), 239-255.
- Bauer, M., & Blodau, C. (2006). Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. *Science of the Total Environment*, 354(2-3), 179-190.
- Bhattacharya, P., Welch, A. H., Stollenwerk, K. G., McLaughlin, M. J., Bundschuh, J., & Panaullah, G. (2007). Arsenic in the environment: Biology and Chemistry. *Science of The Total Environment*, 379(2-3), 109-120.
- Bissen, M., & Frimmel, F. H. (2003). Arsenic - a review. - Part 1: Occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica*, 31(1), 9-18.
- Bleiwas, D. I., USGS. (2000). Arsenic and Old Waste. Consulté le 20/10/2008, tiré de <http://www.oit.doe.gov/mattec/img/arsenic.htm>.
- Carter, M. R., & Canadian Society of Soil Science. (1993). *Soil sampling and methods of analysis*. Boca Raton, Fla.: Lewis Publishers.
- CEAEQ. (2004). *Détermination de la spéciation de l'arsenic : méthode par chromatographie à haute pression couplée à un spectromètre de masse à source ionisante au plasma d'argon. MA.200 - As 1.1.* (2002-12-19^e éd.). Québec, QC, Canada: Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec.
- CEAEQ. (2006). *Détermination des métaux: méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon. MA.200-Mét. 1.1.* Québec, Qc, Canada:

Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec.

- Chao, T. T., & Zhou, L. (1983). Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils sediments. *Soil Science Society of America Journal*(47), 225-232.
- Chappell, J., Chiswell, B., & Olszowy, H. (1995). Speciation of Arsenic in a Contaminated Soil by Solvent-Extraction. *Talanta*, 42(3), 323-329.
- Chirenje, T., Ma, L. Q., Clark, C., & Reeves, M. (2003). Cu, Cr and As distribution in soils adjacent to pressure-treated decks, fences and poles. *Environmental Pollution*, 124(3), 407-417.
- Chiu, V. Q., & Hering, J. G. (2000). Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces. 1. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species. *Environmental Science & Technology*, 34(10), 2029-2034.
- CNRC. (2008). Tableau périodique des éléments : Arsenic. Consulté le 20/10/2008 <http://www.nrc-cnrc.gc.ca/fra/education/elements/el/as.html>.
- Cooper, P. A. (1994). *Leaching of CCA : it is a problem ? Environmental considerations in the manufacture, use and disposal of preservative-treated wood*. Madison, WI: Forest Products Society.
- Cooper, P. A., Jeremic, D., Taylor, J. L., Ung, Y. T., & Kazi, F. (2001). Effect of humic acid on leaching of CCA from treated wood. *Forest Products Journal*, 51(9), 73-77.
- CSST. (1993). Service du répertoire toxicologique - Arsine. Consulté le 11/02/2009, tiré de http://www.reptox.csst.qc.ca/Produit.asp?no_produit=901&nom=Arsine.
- CSST. (1995). Service du répertoire toxicologique - Arsenic, trioxyde d' (production). Consulté le 11/02/2009, tiré de http://www.reptox.csst.qc.ca/Produit.asp?no_produit=4218&nom=Arsenic%2C+trioxyde+d%27+%28production%29.
- Demcsmay, C., & Olle, M. (1997). Application of microwave digestion to the preparation of sediment samples for arsenic speciation. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 357(8), 1116-1121.
- Dixit, S., & Hering, J. G. (2003). Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environmental Science & Technology*, 37(18), 4182-4189.

- Dobran, S., & Zagury, G. J. (2006). Arsenic speciation and mobilization in CCA-contaminated soils: Influence of organic matter content. *Science of the Total Environment*, 364(1-3), 239-250.
- Dopp, E., Hartmann, L. M., Florea, A. M., Rettenmeier, A. W., & Hirner, A. V. (2004). Environmental distribution, analysis, and toxicity of organometal(loid) compounds. *Critical Reviews in Toxicology*, 34(3), 301-333.
- Ellwood, M. J., & Maher, W. A. (2003). Measurement of arsenic species in marine sediments by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 477(2), 279-291.
- Filter, R. (1984, Oct, 1984). Influence of wood pole preservatives on wood fire and electrical safety. *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, pp. p 3089-3095.
- Frentiu, T., Vlad, S. N., Ponta, M., Baci, C., Kasler, I., & Cordos, E. (2007). Profile distribution of As(III) and As(V) species in soil and groundwater in Bozanta area. *Chemical Papers*, 61(3), 186-193.
- Gallardo, M. V., Bohari, Y., Astruc, A., Potin-Gautier, M., & Astruc, M. (2001). Speciation analysis of arsenic in environmental solids Reference Materials by high-performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry following orthophosphoric acid extraction. *Analytica Chimica Acta*, 441(2), 257-268.
- Garcia-Manyes, S., Jimenez, G., Padro, A., Rubio, R., & Rauret, G. (2002). Arsenic speciation in contaminated soils. *Talanta*, 58(1), 97-109.
- Georgiadis, M., 2004. Arsenic Speciation in Soils and Sediments. MS Thesis, Florida International University, Miami, 87 pp.
- Georgiadis, M., Cai, Y., & Solo-Gabriele, H. M. (2006). Extraction of arsenate and arsenite species from soils and sediments. *Environmental Pollution*, 141(1), 22-29.
- Goldberg, S. (2002). Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 66(2), 413-421.
- Hemond, H. F., & Solo-Gabriele, H. M. (2004). Children's exposure to arsenic from CCA-treated wooden decks and playground structures. *Risk Analysis*, 24(1), 51-64.

- Homlgren, G. G. S. (1967). A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Science American Procedure*, 31, 210-211.
- Hudson-Edwards, K. A., Houghton, S. L., & Osborn, A. (2004). Extraction and analysis of arsenic in soils and sediments. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 23(10-11), 745-752.
- Industrie-Canada. (2008). Carte routière technologique : Bois de sciage et produits à valeur ajoutée - 9.6 Technologie des procédés de traitement. Consulté le 20/10/2008, tiré de <http://www.ic.gc.ca/epic/site/fi-if.nsf/fr/fb01465f.html>.
- INERIS. (2006). Arsenic et ses dérivés inorganiques. INERI S - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.
- Iserte, L. O., Roig-Navarro, A. F., & Hernandez, F. (2004). Simultaneous determination of arsenic and selenium species in phosphoric acid extracts of sediment samples by HPLC-ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*, 527(1), 97-104.
- Jain, C. K., & Ali, I. (2000). Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research*, 34(17), 4304-4312.
- Jones, F. T. (2007). A broad view of arsenic. *Poultry Science*, 86(1), 2-14.
- Kamada, T. (1976). Selective determination of arsenic(III) and arsenic(V) with ammonium pyrrolidithiocarbamate, sodium diethyldithiocarbamate and dithiozone by means of flameless atomic-absorption spectrophotometry with a carbon-tube atomizer. *Talanta*, 23, 835-839.
- Katz, S. A., & Salem, H. (2005). Chemistry and toxicology of building timbers pressure-treated with chromated copper arsenate: a review. *Journal of Applied Toxicology*, 25(1), 1-7.
- Khan, B. I., Jambeck, J., Solo-Gabriele, H. M., Townsend, T. G., & Cai, Y. (2006a). Release of arsenic to the environment from CCA-treated wood. 2. Leaching and speciation during disposal. *Environmental Science & Technology*, 40(3), 994-999.
- Khan, B. I., Solo-Gabriele, H. M., Townsend, T. G., & Cai, Y. (2006b). Release of arsenic to the environment from CCA-treated wood. 1. Leaching and speciation during service. *Environmental Science & Technology*, 40(3), 988-993.
- Kwon, E., Zhang, H. Q., Wang, Z. W., Jhangri, G. S., Lu, X. F., Fok, N., et al. (2004). Arsenic on the hands of children after playing in playgrounds. *Environmental Health Perspectives*, 112(14), 1375-1380.

- Lin, Z., & Puls, R. W. (2000). Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environmental Geology*, 39(7), 753-759.
- Lin, Z. X., & Puls, R. W. (2003). Potential indicators for the assessment of arsenic natural attenuation in the subsurface. *Advances in Environmental Research*, 7(4), 825-834.
- Litzow, M. R. (2008). Arsenic trioxide. *Expert Opinion on Pharmacotherapy*, 9(10), 1773-1785.
- Ljung, K., Selinus, O., Otabbong, E., & Berglund, M. (2006). Metal and arsenic distribution in soil particle sizes relevant to soil ingestion by children. *Applied Geochemistry*, 21(9), 1613-1624.
- Mandal, B. K., & Suzuki, K. T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58(1), 201-235.
- Manning, B. A., Fendorf, S. E., & Goldberg, S. (1998). Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environmental Science & Technology*, 32(16), 2383-2388.
- Manning, B. A., Fendorf, S. E., & Suarez, D. L. (2003). Arsenic(III) complexation and oxidation reactions on soil. *Biogeochemistry of Environmentally Important Trace Elements*, 835, 57-69.
- Manning, B. A., & Goldberg, S. (1997a). Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface. *Environmental Science & Technology*, 31(7), 2005-2011.
- Manning, B. A., & Goldberg, S. (1997b). Arsenic(III) and arsenic(V) absorption on three California soils. *Soil Science*, 162(12), 886-895.
- Marin, A., Lopez-Gonzalez, A., & Barbas, C. (2001). Development and validation of extraction methods for determination of zinc and arsenic speciation in soils using focused ultrasound - Application to heavy metal study in mud and soils. *Analytica Chimica Acta*, 442(2), 305-318.
- Mass, M. J., Tennant, A., Roop, B. C., Cullen, W. R., Styblo, M., Thomas, D. J., et al. (2001). Methylated trivalent arsenic species are genotoxic. *Chemical Research in Toxicology*, 14(4), 355-361.

- Masue, Y., Loeppert, R. H., & Kramer, T. A. (2007). Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum : iron hydroxides. *Environmental Science & Technology*, 41(3), 837-842.
- Matschullat, J. (2000). Arsenic in the geosphere - a review. *Science of the Total Environment*, 249(1-3), 297-312.
- McKeague, J. A., & Day, J. H. (1966). Dithionite and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.*, 46, 13-22.
- McMahon, C. K. W., Edwin A.; Bush, Parshall B. (1986). How much arsenic is released when CCA treated wood is burned? *Forest Products Journal*, v 36(n 11-12), p 45-50.
- MDDEP. (2007). Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Consulté le http://www.menv.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/annexe_2_tableau_1.htm.
- MDDEP. (2008). Règlement sur la qualité de l'eau potable - Loi sur la qualité de l'environnement. Consulté le 10-09-2008, tiré de http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=2&file=/Q_2/Q2R18_1_1.htm.
- Michon, J. (2006). *Study of the As(III) oxidation by a bacterial population, named CAsO1*. ED n°258 Science - Technologie - Santé, Université de Limoges, Limoges.
- Montperrus, M., Bohari, Y., Bueno, M., Astruc, A., & Astruc, M. (2002). Comparison of extraction procedures for arsenic speciation in environmental solid reference materials by high-performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectroscopy. *Applied Organometallic Chemistry*, 16(7), 347-354.
- OIT. (1993). Fiche internationale de la sécurité chimique -Pentoxyde d'arsenic. Consulté le 10/09/2008, tiré de http://training.itcilo.it/actrav_cdrom2/fr/osh/ic/alfamain.htm.
- PantsarKallio, M., & Manninen, P. K. G. (1997). Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH. *Science of the Total Environment*, 204(2), 193-200.
- Pouschat, P., & Zagury, G. J. (2006). In vitro gastrointestinal bioavailability of arsenic in soils collected near CCA-treated utility poles. *Environmental Science & Technology*, 40(13), 4317-4323.

- Redman, A. D., Macalady, D. L., & Ahmann, D. (2002). Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environmental Science & Technology*, 36(13), 2889-2896.
- Rodriguez, R. R., Basta, N. T., Casteel, S. W., Armstrong, F. P., & Ward, D. C. (2003). Chemical extraction methods to assess bioavailable arsenic in soil and solid media. *Journal of Environmental Quality*, 32(3), 876-884.
- Ruiz-Chancho, M. J., Lopez-Sanchez, J. F., & Rubio, R. (2007). Analytical speciation as a tool to assess arsenic behaviour in soils polluted by mining. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(2), 627-635.
- Ruiz-Chancho, M. J., Sabe, R., Lopez-Sanchez, J. F., Rubio, R., & Thomas, P. (2005). New approaches to the extraction of arsenic species from soils. *Microchimica Acta*, 151(3-4), 241-248.
- Santé-Canada. (2006). L'arsenic. Consulté le 20/10/2008, tiré de <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/arsenic/index-fra.php>.
- Saxe, J. K., Wannamaker, E. J., Conklin, S. W., Shupe, T. F., & Beck, B. D. (2007). Evaluating landfill disposal of chromated copper arsenate (CCA) treated wood and potential effects on groundwater: Evidence from Florida. *Chemosphere*, 66(3), 496-504.
- Scott, M. J., & Morgan, J. J. (1995). Reactions at Oxide Surfaces .1. Oxidation of as(III) by Synthetic Birnessite. *Environmental Science & Technology*, 29(8), 1898-1905.
- Shuman, L. M. (1982). Separating soil iron- and manganese-oxide fractions for microelement analysis. *Soil Science Society of America Journal*, 46, 1099-1102.
- Smith, E., Naidu, R., & Alston, A. M. (1998). Arsenic in the soil environment: A review. *Advances in Agronomy*, 64, 149-195.
- Smith, E., Smith, J., & Naidu, R. (2006). Distribution and nature of arsenic along former railway corridors of South Australia. *Science of the Total Environment*, 363(1-3), 175-182.
- Taylor, J. L., & Cooper, P. A. (2003). Leaching of CCA from lumber exposed to natural rain aboveground. *Forest Products Journal*, 53(9), 81-86.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51, 844-851.

- Thomas, P., Finnie, J. K., & Williams, J. G. (1997). Feasibility of identification and monitoring of arsenic species in soil and sediment samples by coupled high-performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12(12), 1367-1372.
- Thompson, G. E. (1978). Hydrogeological control and clean up of soil and groundwater contaminants at northern wood preservers, ltd. *Proceedings of the Ontario Industrial Waste Conference, Ont Minist of Environ, Toronto, On, CA*, 250-268.
- Townsend, T., Dubey, B., Tolaymat, T., & Solo-Gabriele, H. (2005). Preservative leaching from weathered CCA-treated wood. *Journal of Environmental Management*, 75(2), 105-113.
- Townsend, T., Solo-Gabriele, H., Tolaymat, T., Stook, K., & Hosein, N. (2003). Chromium, copper, and arsenic concentrations in soil underneath CCA-treated wood structures. *Soil & Sediment Contamination*, 12(6), 779-798.
- Townsend, T., Tolaymat, T., Solo-Gabriele, H., Dubey, B., Stook, K., & Wadanambi, L. (2004). Leaching of CCA-treated wood: implications for waste disposal. *Journal of Hazardous Materials*, 114(1-3), 75-91.
- US-EPA. (1978). Method 206.5 - Arsenic (Sample Digestion Prior to Total Arsenic Analysis by Silver Diethyldithiocarbamate or Hydride Procedures). Consulté le 11/02/2009, tiré de <http://www.nemi.gov>.
- US-EPA. (1994). Method 7060A - Arsenic (Atomic absorption, furnace technique). Consulté le 11/02/2009, tiré de <http://www.nemi.gov>.
- US-EPA. (1996). Method 3030F - Nitric Acid-Hydrochloric Acid Digestion of Samples. Consulté le 11/02/2009, tiré de www.standardmethods.org/.
- US-EPA. (1998). Arsenic inorganic (CASRN 7440-38-2). Consulté le 04/10/1998, tiré de <http://www.epa.gov/NCEA/iris/subst/0278.htm>.
- USGS. (2007). Arsenic Statistics. Consulté le 11/10/2008, tiré de <http://pubs.usgs.gov/ds/2005/140/2008>.
- Wang, S., & Mulligan, C. N. (2006a). Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Science of the Total Environment*, 366(2-3), 701-721.
- Wang, S. L., & Mulligan, C. N. (2006b). Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater. *Environmental Geochemistry and Health*, 28(3), 197-214.

- Wang, S. L., & Mulligan, C. N. (2006c). Natural attenuation processes for remediation of arsenic contaminated soils and groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 138(3), 459-470.
- Weis, P., Weis, J. S., & Coohill, L. M. (1991). Toxicity to Estuarine Organisms of Leachates from Chromated Copper Arsenate Treated Wood. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 20(1), 118-124.
- WHO. (2001). *Environmental health criteria 224, arsenic and arsenic compound*. Geneva: Inter-organization programme for the sound management of chemicals.
- Yang, J. K., Barnett, M. O., Zhuang, J. L., Fendorf, S. E., & Jardine, P. M. (2005). Adsorption, oxidation, and bioaccessibility of As(III) in soils. *Environmental Science & Technology*, 39(18), 7102-7110.
- Zagury, G. J., Dobran, S., Estrela, S., & Deschenes, L. (2008). Inorganic arsenic speciation in soil and groundwater near in-service chromated copper arsenate-treated wood poles. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(4), 799-807.
- Zagury, G. J., Samson, R., & Deschenes, L. (2003). Occurrence of metals in soil and ground water near chromated copper arsenate-treated utility poles. *Journal of Environmental Quality*, 32(2), 507-514.

ANNEXES

Annexe 1 : Échantillonnage des sols contaminés à l'ACC

SITE A : CCA-2

LIEU	Montée Ste-Marianne, Mirabel
TYPE DE TRAITEMENT	CCA-PEG
TYPE DE BOIS	Red Pine
ANNÉE (Traitement, Mise en service)	1988

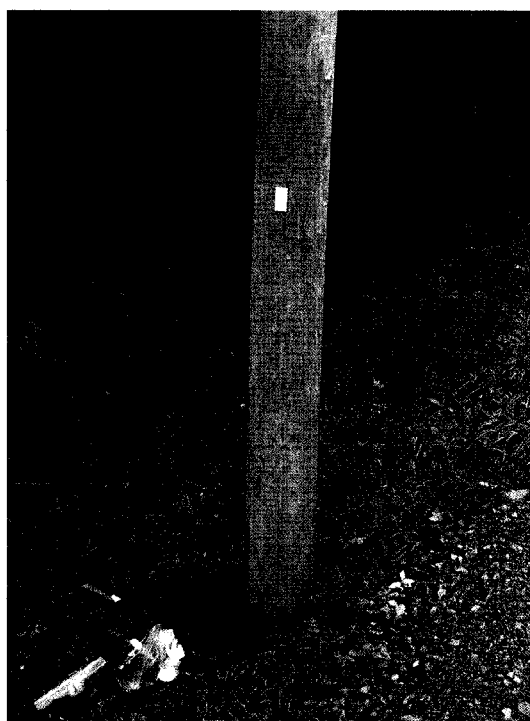


Figure A-2.1 : Échantillonnage à la base au poteau du site 5

SITE B : CCA-3

LIEU	Montée Ste-Marianne, Mirabel
TYPE DE TRAITEMENT	CCA-PEG
TYPE DE BOIS	Red Pine
ANNÉE (Traitement, Mise en service)	1993, 1994



Figure A-2.2 : Échantillonnage à la base au poteau du site 6

SITE C : CCA-4

LIEU	Chemin Chambly, Chambly
TYPE DE TRAITEMENT	CCA-PEG
TYPE DE BOIS	Red Pine
ANNÉE (Traitement, Mise en service)	1991



Figure A-2.3 : Échantillonnage à la base au poteau du site 7

SITE D : CCA-5

LIEU	Rue Salaberry, Chambly
TYPE DE TRAITEMENT	CCA-PEG
TYPE DE BOIS	Red Pine
ANNÉE (Traitement, Mise en service)	1989



Figure A-2.4 : Échantillonnage à la base au poteau du site 8

SITE E : CCA-12

LIEU	Rang St-Paul, St-Rémy)
TYPE DE TRAITEMENT	CCA-PEG
TYPE DE BOIS	Red Pine
ANNÉE (Traitement, Mise en service)	1987, 1990



Figure A-2.8 : Échantillonnage à la base au poteau du site 12

Annexe 2 : Protocoles expérimentaux

Extraction des oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium contenus dans un sol par l'oxalate d'ammonium

 ÉCOLE POLYTECHNIQUE MONTREAL Département CGM		PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	
Protocole # : EG-02		Nombre de pages : 4	
Version : Version 1/1		Date : 9 mars 2007	
Auteur(s): <u>Eric Girouard</u>			
Approuvé par : Manon Leduc Gérald Zagury Signatures : ☐ ☐ ☐ Date : 			

Titre : Extraction des oxydes de fer, manganèse et aluminium contenus dans un sol par l'oxalate d'ammonium.

Mots clés : oxydes de fer, manganèse, aluminium, extraction, oxalate ammonium, sol, bioaccessibilité.

1. OBJECTIF ET JUSTIFICATION

Ce protocole vise à déterminer la quantité d'oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium amorphes contenus dans un échantillon de sol et extractible par l'oxalate d'ammonium. Depuis son introduction par Tamm en 1922, cette technique a été utilisée maintes fois pour dissoudre le fer « libre » dans les sols. Cette extraction est une indication de la biodisponibilité de l'arsenic dans le système digestif humain.

2. MATÉRIEL

Réactifs :

- 0,2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, oxalate d'ammonium monohydrate (Anachemia 05888-300; Grade ACS) ;
- 0,2 M $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, acide oxalique dihydrate (Anachemia 65412-300 ; Grade ACS)
- Eau déionisée (résistivité > 18,2 M Ω .cm).

Matériel pour la préparation de la solution extractante :

- Balance analytique (0,0001 g) ;
- 2 coupelles en plastique ;
- 2 spatules en téflon ;
- 2 ballons jaugés de 1L ;
- 1 bouteille autoclavable de 500 ml avec bouchon;
- 1 sonde à pH Accumet (Fischer, n° 13-620-285);
- Solutions tampons standards (pH 2, pH 4, pH 7);
- 2 pipettes graduées 50 ml;

Matériel pour l'extraction (pour un sol en triplicata et un blanc) :

- Balance analytique (0,0001 g) ;
- 3 g (3 x 1 g) de sol ;
- 1 spatule en téflon ;
- 1 pipette pasteur 50 ml ;
- 4 bouteilles coniques à centrifugeuse en PPCO 50 ml avec bouchons ;

- Incubateur rotatif de marque Environmental Express, modèle LE1002;
- Centrifugeuse de marque IEC, modèle 21000R et rotor IEC 6555C ;
- 4 seringues 30 ml avec embout filtre Millex Durapore de 0,45 μm ;
- 4 tubes à analyses de 50 ml (Maxxam) ;

3. MÉTHODOLOGIE

3.1 Lavage du matériel

Avant de débiter l'expérience, s'assurer de bien laver toute la verrerie de même que le matériel en Téflon et en PPCO deux fois à l'acide nitrique (HNO_3) 10% (v/v) puis de la rincer trois fois à l'eau distillée. Laver également tout le matériel laissé en contact avec les divers éléments utilisés lors de l'essai. Pour ce faire, laver tout d'abord la vaisselle à l'aide d'un détergent doux et d'eau distillée puis rincer à l'eau déionisée. Une fois la vaisselle ainsi lavée, déposée (à l'aide de gants en nitrile) le matériel propre dans le bac de lavage à l'acide nitrique 10% (v/v) situé à côté de la hotte #4 pour la nuit. Le lendemain, sortir la vaisselle du bac à l'aide des gants et d'un bac à vaisselle et rincer à l'eau déionisée au-dessus de l'évier. Une fois la vaisselle rincée à l'eau déionisée, remettre dans le bac de lavage à l'acide nitrique 10% (v/v) situé à côté de la hotte #4 pour une heure. Au bout d'une heure, sortir le matériel et le rincer trois fois à l'eau distillée, puis à l'eau déionisée trois fois.

3.2 Préparation de 500 ml de solution extractante

La solution extractante est préparée avec les solutions (A-B) suivantes :

- Solution A : 0,2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28,4 g/L)
 - Solution B : 0,2 M $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (25,2 g/L)
1. Peser à la balance 28,4 g de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans une coupelle de plastique et transférer dans un ballon jaugé de 1L.
 2. Peser à la balance 25,2 g de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans une coupelle de plastique et transférer dans un deuxième ballon jaugé 1L.
 3. Compléter avec l'eau déionisée jusqu'au trait de jauge pour les 2 ballons.
 4. À l'aide d'une pipette graduée 50ml, transférer 140,0 ml de la solution A dans une bouteille autoclavable.
 5. À l'aide d'une nouvelle pipette graduée 50ml, transférer 107,0 ml de la solution B dans la même bouteille autoclavable, ajouter le bouchon et agiter.

6. Ajuster le pH à 3,0 en ajoutant une ou l'autre des solutions.

3.3 Extraction

1. Peser précisément 3 fois 1 gramme de sol préparé selon le protocole PE-60C dans des bouteilles à centrifuger conique 50 ml.

À la noirceur :

2. Verser dans chaque bouteille à centrifuger 50 ml de la solution extractante à la pipette pasteur 50 ml.
3. Installer les bouteilles dans l'incubateur rotatif pendant 4 heures.
4. Centrifuger à 4000 g (4500 RPM) pendant 15 minutes.
5. Prélever 2 fois 30 ml de la solution à l'aide d'une seringue 30 ml, puis fixer l'embout filtre de 0,45 µm et filtrer directement dans les tubes à analyser 50 ml.
6. En conserver un dans le frigo et envoyer le second pour analyse d'As, Mn, Fe, Al, par ICP-MS. (Maxxam).

2. RÉFÉRENCE(S)

Carter, M. R., & Société canadienne de la science du sol. (1993). *Soil sampling and methods of analysis*. Boca Raton, Fla.: Lewis Publishers.

**Extraction des oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse contenus dans un sol
en utilisant le citrate dithionite**

 ÉCOLE POLYTECHNIQUE MONTREAL Département CGM		PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	
Protocole # : EG-01		Nombre de pages : 3	
Version : Version 1/1		Date : 15 mars 2007	
Auteur(s) : <u>Eric Girouard</u> _____ _____			
Approuvé par : Manon Leduc Gérald Zagury _____ _____ _____		Signatures : Date : ☐ _____ ☐ _____ ☐ _____ _____	

Titre : Extraction du fer, de l'aluminium et du manganèse contenus dans un sol contaminé en utilisant le citrate dithionite

Mots clés : oxydes fer, aluminium, manganèse, extraction, citrate dithionite, sol, bioaccessibilité, Fe_{CD}

1. OBJECTIF ET JUSTIFICATION

Ce protocole vise à déterminer la quantité de fer, manganèse et aluminium extractible par le citrate dithionite, contenu dans un échantillon de sol. Manning & Goldberg (1997) ont montré que l'adsorption de l'arsenic (As(V) et As(III)) dans le sol était hautement corrélée avec la quantité de fer extrait avec ce protocole. Ainsi, cette extraction donnera une indication de la biodisponibilité orale de l'arsenic.

2. MATÉRIEL

Réactifs :

- 0,57 M de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Citrate de sodium dihydrate (Anachemia 6132-04-3; Grade ACS) ;
- 0,1M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Sodium hydrosulfite (Anachemia S1809-500; Grade Reagent);
- Eau déionisée (résistivité $> 18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).

Matériel pour la préparation de 500 ml de la solution extractante :

- Balance analytique (0,0001 g) ;
- 2 coupelles en plastique ;
- 2 spatules en téflon ;
- 1 ballon jaugé de 250 ml ;
- 1 bouteille autoclavable de 500 ml avec bouchon.

Matériel pour l'extraction (pour un sol en triplicata et un blanc) :

- Balance analytique (0,0001 g) ;
- 3 g (3 x 1,0 g) de sol ;
- 1 spatule en téflon ;
- 1 pipette graduée 50 ml ;
- Incubateur rotatif de marque *Environmental Express*, modèle LE1002;
- Centrifugeuse de marque IEC, modèle 21000R et rotor IEC 6555C ;
- 4 bouteilles coniques à centrifugeuse en PPCO 50 ml avec bouchons ;
- 4 seringues 30 ml avec embout filtre « Millex durapore » de $0,45 \mu\text{m}$;

- 1 sonde à pH Accumet (Fischer, n° 13-620-285);
- Solutions tampons standard (pH 2, pH 4, pH 7)

3. MÉTHODOLOGIE

3.1 Lavage du matériel

Avant de débiter l'expérience, s'assurer de bien laver toute la verrerie de même que le matériel en Téflon et en PPCO deux fois à l'acide nitrique (HNO_3) 10% (v/v) puis de la rincer trois fois à l'eau distillée. Laver également tout le matériel laissé en contact avec les divers éléments utilisés lors de l'essai. Pour ce faire, laver tout d'abord la vaisselle à l'aide d'un détergent doux et d'eau distillée puis rincer à l'eau déionisée. Une fois la vaisselle ainsi lavée, déposer (à l'aide de gants en nitrile) le matériel propre dans le bac de lavage à l'acide nitrique 10% (v/v) situé à côté de la hotte #4 pour la nuit. Le lendemain, sortir la vaisselle du bac à l'aide des gants et d'un bac à vaisselle et rincer à l'eau déionisée au-dessus de l'évier. Une fois la vaisselle rincée à l'eau déionisée, remettre dans le bac de lavage à l'acide nitrique 10% (v/v) situé à côté de la hotte #4 pour une heure. Au bout d'une heure, sortir le matériel et le rincer trois fois à l'eau distillée, puis à l'eau déionisée trois fois.

3.2 Préparation de 250 ml de solution extractante

La solution extractante est composée comme suit :

- 0,57M $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (167,6 g/L)
- 0,1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (17,4 g/L)

1. Peser à la balance 41.90 g de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans une coupelle de plastique et transférer quantitativement dans un ballon jaugé de 250 ml.
2. Peser à la balance 4,35 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ dans une coupelle de plastique et transférer quantitativement dans le même ballon jaugé 250 ml.
3. Compléter avec de l'eau déionisée jusqu'au trait de jauge, puis agiter pour homogénéiser.
4. Transférer le tout dans une bouteille 500 ml autoclavable.
5. Prendre une mesure du pH avant d'incorporer le sol.

3.3 Extraction

7. Peser précisément 3 fois 1 gramme de sol préparé selon le protocole PE-60C dans trois bouteilles à centrifuger de 50 ml (faire en sorte d'avoir maximum 2 g de Fe libre dans l'échantillon).
8. Verser dans chaque bouteille 50 ml de la solution extractante à la pipette jaugée 50 ml.
9. Agiter pendant 16 heures dans l'incubateur rotatif.
10. Centrifuger à 4000 g (4500 RPM) pendant 15 minutes.
11. Prélever 20 ml de la solution à l'aide d'une seringue 30 ml, puis fixer l'embout filtre de 0,45 μ m et filtrer directement dans les tubes à analyser 50 ml.
12. Envoyer chez Maxxam pour l'analyse du Fe, As, Al, Mn par ICP-MS.

4. RÉFÉRENCE(S)

HOLMGREN, George G. S., 1967, *A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure*, Soil Science American Procedure, 31, 210-211.

MANNING, B.A., GOLDBERG, S., 1997, *Arsenic (III) and arsenic (V) adsorption on three California soils*, Soil Science, 162, 12, 886-895.

**Extraction de l'arsenic contenu dans un sol contaminé par le CCA-PA lié aux
oxydes de fer et de manganèse par hydrochlorure hydroxylamine**

	PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	
Protocole # :PE-60E	Nombre de pages : 6	
Version : Version 2/2	Date : 4 mai 2005	
Auteur(s): <u>Priscilla Pouschat</u>		
Approuvé par : <u>Manon Leduc</u> <u>Gérald Zagury</u> 	Signatures : ☐ ☐ ☐	Date :

Titre : Extraction de l'arsenic contenu dans un sol contaminé par le CCA-PA et lié aux oxydes de fer et de manganèse par l'hydrochlorure hydroxylamine
Mots clés : sol, arsenic, extraction, bioaccessibilité

1. OBJECTIF & JUSTIFICATION

Ce protocole vise à déterminer la quantité d'arsenic contenu dans une matrice de sol lié aux oxydes de fer et manganèse. En effet, l'hydrochlorure hydroxylamine permet d'extraire non seulement l'arsenic complexé superficiellement mais aussi celui contenu dans la matrice minérale et adsorbé aux surfaces minérales (oxydes de Fe et Mn). Cette extraction permet ainsi une estimation de l'arsenic potentiellement biodisponible pour le système digestif humain.

2. MATÉRIEL

Réactifs :

- 19,14 g de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (Anachemia, n° 47334) ;
- 22,8 mL de HCl 12,1 M (Anachemia, n° 46396, grade environnemental) ;
- 1,87 mL de H_3PO_4 (Anachemia, n° 7438) ;
- Eau déionisée (résistivité > 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$).

Matériel pour la préparation de la solution extractante :

- Balance analytique (0,0001 g) ;
- 2 coupelles en plastique ;
- 1 spatule en téflon ;
- 1 ballon jaugé de 1 000 mL ;
- 1 ballon jaugé de 100 mL ;
- 1 bécher de 100 mL (pour la solution d' HCl) ;
- 1 bécher de 50 mL (pour la solution d' H_3PO_4) ;
- 1 pipette graduée de 25 mL ;
- 2 pipettes graduées de 5 mL ;
- 1 pipette graduée de 1 mL ;
- 1 bouteille autoclavable de 2 L avec bouchon.

Matériel pour l'extraction (pour un sol en triplicata et un blanc) :

- Balance analytique (0,0001 g) ;
- 3 g de sol ;

- 1 spatule en téflon ;
- 1 bécher de 400 mL ;
- Incubateur avec mouvement orbital à 60°C ;
- Centrifugeuse de type BECKMAN modèle J2-21 et rotor JA-10 ;
- 4 bouteilles à centrifugeuse en PPCO de 500 mL et bouchons ;
- 4 seringues de 60 mL munies d'un embout filtre Millex Durapore de 0,45 µm ;
- 4 tubes à analyses de 50 mL.

3. Utilisation et contrôle des matières dangereuses

Cf. fiches signalétiques des acides chlorhydrique et phosphorique, et de l'hydrochlorure hydroxylamine en annexe.

4. MÉTHODOLOGIE

4.1 Lavage du matériel

Avant de débiter l'expérience, s'assurer de bien laver toute la verrerie de même que le matériel en Téflon et en PPCO deux fois à l'acide nitrique (HNO_3) 10% (v/v) puis de la rincer trois fois à l'eau déionisée. Laver également tout le matériel laissé en contact avec les divers éléments utilisés lors de l'essai.

Pour ce faire, laver tout d'abord la vaisselle à l'aide d'un détergent doux et d'eau distillée puis rincer à l'eau déionisée. Une fois la vaisselle ainsi lavée, déposer (à l'aide de gants en nitrile) le matériel propre dans le bac de lavage à l'acide nitrique 10% (v/v) situé à côté de la hotte #4 pour la nuit. Le lendemain, sortir la vaisselle du bac à l'aide des gants et d'un bac à vaisselle et rincer à l'eau déionisée au-dessus de l'évier. Une fois la vaisselle rincée à l'eau déionisée, remettre dans le bac de lavage à l'acide nitrique 10% (v/v) situé à côté de la hotte #4 pour une heure. Au bout d'une heure, sortir le matériel et le rincer à l'eau déionisée trois fois.

4.2 Préparation d'un litre et cent millilitres (1,1 L) de solution extractante

La solution extractante est une solution d'hydrochlorure hydroxylamine composée comme suit :

- 0,25 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$;

- 0,25 M HCl ;
- 0,025 M H₃PO₄.

1. Peser à la balance 17,4 g (pour la solution de 1 L) et 1,74 g (pour la solution de 100 mL) de NH₂OH·HCl, dans deux coupelles en plastique, et les transférer séparément et quantitativement dans les ballons jaugés de capacités 1 L et 100 mL.
2. Ajouter environ 500 mL pour la solution de 1 L et 50 mL pour la solution de 100 mL d'eau déionisée dans les ballons.
3. Mesurer 20,7 mL (pour la solution de 1 L) et 2,1 mL (pour la solution de 100 mL) de HCl 12,1 M, puis 1,7 mL (pour la solution de 1 L) et 0,17 mL (pour la solution de 100 mL) de H₃PO₄ à l'aide des pipettes, et ajouter ces réactifs dans les ballons jaugés.
4. Compléter avec de l'eau déionisée jusqu'aux traits de jauge, puis agiter pour homogénéiser.
5. Transférer le tout dans une bouteille de 2 L autoclavable.

4.3 Extraction de l'arsenic contenu dans le sol

1. Peser précisément à la balance 3 fois 1 g de sol préparé selon le protocole PE-60C dans des bouteilles centrifuges en PPCO de 500 mL et noter le poids exact.
2. Verser dans chacune des bouteilles 250 mL de la solution d'hydrochlorure hydroxylamine en pesant à la balance 252,5 g. En effet, la densité de cette solution est de 1,01 (à vérifier à chaque utilisation). Verser à l'aide d'un bécher, et ajuster à la pipette pasteur pour avoir le poids exact.
3. Placer les bouteilles horizontalement dans l'incubateur à 55°C pendant 40 minutes sans agitation, afin de permettre la montée en température de la solution à l'intérieur des bouteilles.
4. Mettre en marche l'agitation à 150 rpm après les 40 minutes, diminuer la température à 52°C, et laisser agiter pendant 30 minutes.

5. Centrifuger les bouteilles pendant 10 minutes à 6 000 rpm (soit 6370 g maximum).
6. Prélever 50 mL du surnageant à l'aide d'une seringue de 60 mL puis fixer l'embout filtre de 0,45 μm et filtrer directement dans les tubes à analyses de 50 mL.
7. Envoyer pour analyse de l'arsenic total par ICP ou conserver à 4°C en attendant.

5. RÉFÉRENCE(S)

**RODRIGUEZ, R.R., BASTA, N.T., CASTEEL, S.W., ARMSTRONG, F.P.,
WARD, D.C., 2003, *Chemical extraction methods to assess bioavailable arsenic in soil and solid media*, Journal of Environmental Quality, 32, 3, 876-884**

Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsenite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans une solution d'arsenite (As(III)) digérée avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl)

 ÉCOLE POLYTECHNIQUE MONTREAL Département CGM		PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	
Protocole # : MG-01		Nombre de pages : 3	
Version : Version 1/1		Date : 02 mars 2008	
Auteur(s): <u>Mélanie Giral</u>			
Approuvé par : Gérald Zagury		Signatures :	Date :
		☐	
		☐	
		☐	

Titre : Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsenite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans une solution d'arsenite (As(III)) digérée avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl)

Mots clés : As(III), As(V), arsenite, arséniate, extraction, spéciation

1. OBJECTIFS

Ce protocole est destiné à déterminer si l'utilisation de l'acide chlorhydrique lors de l'extraction de l'arsenic total dans des échantillons de sols modifie le degré d'oxydation de l'arsenic contenu dans ces sols.

2. PRINCIPE DE LA METHODE

Ce protocole est basé sur les méthodes développées par Chappel et al. (1995) et Kamada et al. (1976) qui visent à déterminer l'arsenic total contenu dans les sols et la spéciation de l'arsenic par la méthode d'extraction par solvant. Pour cela, la méthode est appliquée sur un standard d'extraction de 100 ppm d'As(III) et une solution de HCl 10 M.

3. MATERIEL

Réactifs :

- 900 ml d'acide chlorydrique (HCl) concentré ;
- 1 L d'acide chlorhydrique (HCl) 10 M ;
- Une solution standard d'extraction : As(III) 3 mg/l ;

Matériel pour la préparation des solutions :

Pour la solution d'HCl 10 M : 1 cylindre gradué de 250 ml, 1 pipette de 1 à 10 ml + embouts, 1 bécher de 150 ml, 1 fiole jaugée de 250 ml.

Pour la solution d'As(III) 1000 mg/L : 1 balance de 0,0001 g de précision, 1 fiole jaugée de 250 ml.

Pour la solution d'As(III) 50 mg/L : 1 aliquot de 5 ml, 1 pipette jaugée 5 ml, 1 fiole jaugée 100 ml.

Matériel pour l'extraction :

- Un cylindre gradué de 50 ml ;
- Un tube à centrifugeuse de 60 ml ;
- Micropipette 1 ml + embouts ;
- Agitateur mécanique EBERBACH vitesse Low (≈ 170 rpm) ;

Matériel pour le nettoyage des instruments :

- Acide nitrique concentré
- Eau déminéralisée et déionisée
- Bac en plastique

4. MODE OPERATOIRE

4.1. Lavage du matériel

1. Dans un bac en plastique positionné sous une hotte, répartir la vaisselle nécessaire.
2. Remplir la vaisselle avec un mélange d'acide nitrique à 10 % (v/v) (par exemple pour une fiole de 100 ml, mettre 10 ml d'acide nitrique concentré et compléter à la totalité de la fiole).
3. Laisser la verrerie pendant 24h pour la décontamination puis vider la verrerie et rincer trois fois avec de l'eau déminéralisée.

4.2. Préparation de HCl 10 M

1. Dans un cylindre de 250 ml, mesurer 200 ml d'HCl concentré.
2. Prélevez 6,25 ml d'HCl concentré à l'aide d'une pipette.
3. Transvaser la totalité de l'acide dans une fiole jaugée de 250 ml préalablement remplie d'un peu d'eau.
4. Compléter au trait de jauge et agiter vigoureusement.

4.3. Préparation de la solution standard d'As(III) à 1000 mg/L

1. Laver la verrerie tel que décrit à la section 4.1 ;
2. Peser 0,434 g d'arsenite de sodium (NaAsO_2) ;
3. Dans une fiole jaugée de 250 ml, verser 100 ml d'eau déionisée ;
4. Transférer les 0,434 g dans le ballon jaugé de 250 ml ;
5. Compléter à la jauge avec de l'eau déionisée. On obtient alors une solution standard de 1000 ppm d'As(III). Conserver cette solution dans un contenant en plastique (PP) propre à 4°C. Cette solution peut se conserver pendant 1 mois.

4.4. Préparation de la solution standard d'As(III) à 50 mg/L

Prélevez 5 ml, à l'aide d'une pipette jaugée de 5 ml du standard concentré de 1000 ppm d'As(III) et diluer dans un ballon de 100 ml avec de l'eau déionisée, compléter au trait de jauge.

4.5. Extraction de l'arsenic (en triplicata)

1. Laver toute la verrerie servant à l'extraction tel que décrit à la section 4.1
2. Prélever 10 ml de la solution standard d'extraction d'As(III) et l'ajouter dans un tube à centrifugeuse de 60 ml.
3. Prélever 30 ml de la solution d'HCl 10 M dans un cylindre gradué et transférer dans le tube.

4. Provoquer manuellement une émulsion durant une période de 15 secondes puis brasser mécaniquement pendant environ 5 minutes sur l'agitateur mécanique à vitesse Low (160 rpm).
5. Transvaser la solution dans un ballon de 100 ml et compléter au trait de jauge.
6. Récupérer un peu de la solution à l'aide de la micropipette et diluer 200 fois pour analyse HPLC-ICP/MS.

4.6. Séquence d'analyse

5. REFERENCE(S)

Kamada, Toshihiko (1976). Selective determination of arsenic (III) and arsenic (V) with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate, sodium diethyldithiocarbamate and dithiozone by means of flameless atomic-absorption spectrophotometry with a carbon-tube atomizer, *Talanta*, Vol.23, pp 835-839.

Cooper, Paul A. (1994). Environment impact of CCA/PEG poles in service, Faculty of forestry, University of Toronto, Toronto Ont. 1994.

Chappell, J., Chiswell, B. et Olszowy, H. (1995). Speciation of arsenic in a contaminated soil by solvent extraction, *Talanta*, Vol. 42 No.3, pp 323-329.

Pantsar-Kallio, M. et Manninen P.K.G. (1997). Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH, *The science of the Total Environment*, 204, 193-200.

Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsénite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans des échantillons de sols provenant de la campagne d'échantillonnage du projet Bell phase V

	PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	
Protocole # : PE 32F	Nombre de pages : 6	
Version : Version 1	Date : 30 juin 1999	
Auteur(s): <u>Jean-Philippe Bertrand</u>		
Approuvé par : <u>Gérald Zagury, Sandra Estrella</u> _____ _____ _____	Signatures : ☐ _____ ☐ _____ ☐ _____	Date : _____ _____ _____

Titre : Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsénite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans des échantillons de sols provenant de la campagne d'échantillonnage du projet Bell phase V
Mots clés : As(III), As(V), arsénite, arséniate, échantillonnage , CCA, extraction, digestion, sol, spéciation

1. OBJECTIFS

Ce protocole est utilisé pour l'extraction de l'arsenic total (sous forme d'As(III) et d'As(V)) dans des échantillons de sols. Cette digestion doit se faire sans modifier le degré d'oxydation de l'arsenic contenu dans les sols provenant de la campagne d'échantillonnage de six sites dans le cadre du projet Bell, phase V (développement d'outils de gestion des sites contaminés adjacents à des poteaux de bois traités au PCP et au CCA). Le protocole est basé sur des méthodes développées par (Pantsar-Kallio et al. 1997) et (Chappel et al. 1995).

2. MATERIEL

(Pour un blanc et deux échantillons en triplicata)

Réactifs :

- 900 ml d'acide chlorhydrique (HCl) concentré ;
- 1L d'acide chlorhydrique (HCl) 10 M ;

Matériel pour la digestion :

- 2g de sol ;
- Balance de 0,0001g de précision ;
- Sept (7) tubes à centrifuges en PPCO de 40 ml et bouchons ;
- Sept (7) appareils à filtration sous vide de type Büchner en téflon ;
- Sept (7) erlens à filtration sous vide de 250 ml ;
- Sept (7) filtres de fibre de verre Whatman GF 47 mm, 0,45 µm ;
- Quatorze (14) ballons jaugés de 100 ml et bouchons ;
- Un (1) Ballon jaugé de 1000 ml ;
- Un (1) cylindre gradué de 1000 ml ;
- Sept (7) béchers de 100 ml ;
- Micropipette de 5 ml et embouts ;
- Micropipette de 1 ml et embouts ;
- Centrifugeuse de type Beckman modèle J2-21 et rotor JA-20 ;
- Agitateur de type Wrist action ;
- Trois (3) spatules de téflon ;
- Pincettes à filtre ;
- Tube pour filtration sous vide ;

Matériel pour le lavage de la verrerie :

(matériel du PE no 32 version 2 section matériel, matériel pour le nettoyage des instruments)

Matériel pour le poids sec :

(matériel PSO no A-5)

Matériel pour extraction :
(matériel du PE no 32 C version 2 section matériel)

3. METHODOLOGIE

(Les montages et les manipulations sont réalisés sous la hotte)

1. Lavage du matériel

Tout le matériel qui entre en contact direct avec l'échantillon doit être préalablement lavé selon le PE 32C version 2 section 3.1.

2. Préparation de HCl 10 M

1. Verser environ 125 ml d'eau déionisée dans un ballon de 1000 ml ;
2. Mesurer, à l'aide d'un cylindre gradué de 1000 ml, 825 ml de HCl concentré ;
3. Transférer quantitativement le HCl du cylindre au ballon ;
4. Compléter au trait de jauge avec de l'eau déionisée ;
5. Agiter vigoureusement ;
6. Laisser refroidir avant d'utiliser ;

3. Montage de l'appareil de filtration

1. Emboîter la passoire de téflon dans l'entonnoir de téflon ;
2. Emprisonner le bouchon fixé à l'entonnoir dans la plus grande ouverture de l'erien à vide ;
3. Brancher la trompe à eau (suction) dans le conduit qui se trouve sur le côté de l'erien ;
4. Placer un filtre au centre de la passoire à l'aide des pinces ;
5. Brancher le tube à vide sur l'erien ainsi que sur la prise à vide de la hotte et ouvrir le vide,
6. Mouiller le filtre avec un peu d'eau déionisée pour le fixer en place,

4. Digestion du sol (effectué en duplicata)

(Effectuer un poids sec en parallèle selon le PSO A-5)

1. Peser environ précisément 1 g de sol dans un tube à centrifugeuse de 40 ml ;
2. Ajouter, à l'aide de la micropipette de 5 ml, 10 ml d'acide chlorhydrique (HCl) 10 M ;
3. Placer sur l'agitateur de type Wrist action et laisser agiter pour une période d'une demi-heure ;
4. Centrifuger 5 minutes à 3000 r.p.m.;

5. Prélever le surnageant à l'aide de la micropipette de 5 ml et filtrer à l'aide d'un appareil à filtration de type büchner dans un erlen sous vide en éjectant le contenu de la pipette directement sur le filtre ;
6. Répéter les étapes 2, 3, 4 et 5 deux autres fois en combinant et en filtrant les fractions prélevées sur le même appareil de filtration ;
7. Transférer le reste du sol dans l'appareil à filtration de type büchner avec de l'eau déionisée ;
8. Laver le sol avec quelque petites portions d'eau ionisée ;
9. Transférer le filtrat contenu dans l'erlen à un ballon jaugé de 100 ml en prenant soin de bien rincer le fond de l'erlen trois fois avec de l'eau déionisée et en transférant ces eaux de lavage dans le ballon (attention de ne pas dépasser la jauge du ballon avec les eaux de lavage) ;
10. Compléter au trait de jauge avec de l'eau déionisée ;
11. Brasser vigoureusement le ballon de façon à obtenir une solution homogène ;
12. Pipetter un volume de 1 ml de cette solution à l'aide de la micropipette de 1 ml et transférer dans un deuxième ballon de 100 ml ;
13. Compléter au trait de jauge avec de l'eau déionisée.

5. Spéciation de l'As dans le digestat

Effectuer l'extraction de l'arsenic(V) sur la solution obtenue à l'étape 13 précédente selon le PE 32C version 2 section 3.4.

4. IDENTIFICATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons seront identifiés selon le PE 32C version 2 section 5.

5. SEQUENCE D'ANALYSE

6. REFERENCES

Chappell, J., Chiswell, B. et Olszowy, H. (1995). Speciation of arsenic in a contaminated soil by solvent extraction, *Talanta*, Vol. 42 No.3, pp 323-329.

Pantsar-Kallio, M. et Manninen P.K.G. (1997). Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH, *The science of the Total Environment*, 204, 193-200.

Pour le protocole #PE-32 F sur l'extraction de l'arsenic contenu dans les sols contaminés avec une solution d'HCl à 10 M.

Procédure pour spiker les sols :

1. Préparation de la solution standard d'As(III) à 1000 mg/L

1. Laver la verrerie tel que décrit à la section 4.1 ;
2. Peser 0,434 g d'arsenite de sodium (NaAsO_2) ;
3. Dans une fiole jaugée de 250 ml, verser 100 ml d'eau déionisée ;
4. Transférer les 0,434 g dans le ballon jaugé de 250 ml ;
5. Compléter à la jauge avec de l'eau déionisée. On obtient alors une solution standard de 1000 ppm d'As(III). Conserver cette solution dans un contenant en plastique (PP) propre à 4°C. Cette solution peut se conserver pendant 1 mois.

2. Préparation de la solution standard d'As(III) à 50 mg/L

Prélever 5 ml, à l'aide d'une pipette jaugée de 5 ml du standard concentré de 1000 ppm d'As(III) et diluer dans un ballon de 100 ml avec de l'eau déionisée, compléter au trait de jauge.

3. Spike des sols

Prélever 20 ml de la solution d'As(III) à l'aide d'une pipette jaugée de 25 ml, et transvasez la solution dans le flacon de 60 ml juste avant d'ajouter l'HCl 10M.
Procéder à l'extraction immédiatement après.

Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsenite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans une solution d'arsenite (As(III)) digérée avec une solution d'acide phosphorique à 15 %

 ÉCOLE POLYTECHNIQUE MONTREAL Département CGM		PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	
Protocole # : MG-02		Nombre de pages : 3	
Version : Version 1/1		Date : 02 mars 2008	
Auteur(s): <u>Mélanie Giral</u>			
Approuvé par : Gérald Zagury		Signatures :	Date :
		☐	
		☐	
		☐	

Titre : Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsenite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans une solution d'arsenite (As(III)) digérée avec une solution d'acide phosphorique à 15 %

Mots clés : As(III), As(V), arsenite, arséniate, digestion, extraction, spéciation

1. OBJECTIFS

Ce protocole est destiné à déterminer si l'utilisation d'une solution d'acide phosphorique à 15 % dans des échantillons de sols sans modifier le degré d'oxydation de l'arsenic contenu dans ces sols.

2. PRINCIPE DE LA METHODE

Ce protocole est basé sur la méthode d'analyse MA 200-As 1.1 développée par le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec sur la spéciation de l'arsenic. La digestion se basera aussi sur le protocole expérimental PE-32F sur l'extraction de l'arsenic total avec une solution de 10 M d'HCl basé sur les méthodes développées par Pansar-Kallio *et al.* et Chappel *et al.*, ainsi que sur le protocole PSO A19 sur la spéciation de l'arsenic dans des échantillons d'eau.

3. MATERIEL

Réactifs :

- Une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 à 15 % ;
- Une solution standard d'As(III) à 3 mg/l ;
- Une solution standard d'As(III) à 1000 ppm ;

Matériel pour la préparation des solutions :

- 1 ballon jaugé de 100 ml ;
- 1 ballon jaugé de 250 ml ;
- 1 ballon jaugé de 500 ml ;
- 1 pipette jaugée de 10 ml ;
- 1 aliquot en plastique de 5 ml ;
- 1 balance de 0,0001 de précision ;

Matériel pour la digestion :

- 1 ballon jaugé de 100 ml ;
- 1 bécher de 150 ml ;
- 1 verre de montre ;
- Chauffage à reflux ;

Matériel pour le nettoyage des instruments :

Matériel du protocole : « Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsenite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans une solution d'arsenite (As(III)) digérée avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl) » section 3. Matériel, matériel pour le nettoyage des instruments.

4. MODE OPERATOIRE

4.1. Lavage du matériel

Tout le matériel qui entre en contact direct avec l'échantillon doit être préalablement lavé selon le protocole : « Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsenite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans une solution d'arsenite (As(III)) digérée avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl) » section 4.1.

4.2. Préparation de la solution d'acide phosphorique à 15 %

1. Dans une fiole jaugée de 500 ml, diluer 75 ml d'acide phosphorique dans environ 200 ml d'eau.
2. Laisser refroidir et compléter au trait de jauge.

4.3. Préparation de la solution standard d'As(III) à 1000 mg/L

6. Laver la verrerie tel que décrit à la section 4.1 ;
7. Peser 0,434 g d'arsenite de sodium (NaAsO_2) ;
8. Dans une fiole jaugée de 250 ml, verser 100 ml d'eau déionisée ;
9. Transférer les 0,434 g dans le ballon jaugé de 250 ml ;
10. Compléter à la jauge avec de l'eau déionisée. On obtient alors une solution standard de 1000 ppm d'As(III). Conserver cette solution dans un contenant en plastique (PP) propre à 4°C. Cette solution peut se conserver pendant 1 mois.

4.4. Préparation de la solution standard d'As(III) à 50 mg/L

Prélevez 5 ml, à l'aide d'une pipette jaugée de 5 ml du standard concentré de 1000 ppm d'As(III) et diluer dans un ballon de 100 ml avec de l'eau déionisée, compléter au trait de jauge.

4.5. Extraction de l'arsenic (en triplicata)

1. Laver toute la verrerie servant à l'extraction tel que décrit à la section 4.1
2. Prélever 10 ml de la solution standard d'As(III) à 50 mg/L dans un bécher.
3. Ajouter 50 ml de la solution d'acide phosphorique à 15 %.
4. Placer un verre de montre et chauffer à reflux pendant une heure. Ne pas faire bouillir vigoureusement.

5. Laisser refroidir, transférer dans un ballon de 100 ml et compléter au trait de jauge avec de l'eau.
6. L'échantillon est dilué 100 fois et envoyé pour analyse HPLC-ICP/MS.

5. Séquence d'analyse

6. REFERENCE(S)

Chappell, J., Chiswell, B. et Olszowy, H. (1995). Speciation of arsenic in a contaminated soil by solvent extraction, *Talanta*, Vol. 42 No.3, pp 323-329.

Pantsar-Kallio, M. et Manninen P.K.G. (1997). Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH, *The science of the Total Environment*, 204, 193-200.

Centre d'expertise environnementale du Québec (2004). Méthode d'analyse, Détermination de la spéciation de l'arsenic : méthode par chromatographe liquide à haute pression couplé à un spectromètre de masse à source ionisante au plasma d'argon, MA.200 – As 1.1, Ministère de l'environnement du Québec.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec

MA.200 – As 1.1

Edition : 2002-12-19

Révision : 2004-12-21 (2)

Méthode d'analyse :

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

INTRODUCTION

Les métaux et les métalloïdes se présentent sous différentes formes chimiques. L'analyse de ces différentes formes s'appelle la spéciation. La toxicité de chacun des composés n'étant pas toujours la même, il peut être utile de quantifier dans un échantillon chacune des formes présentes. Puisque l'arsenic est un composé que l'on trouve dans l'environnement, la toxicité des différentes formes d'arsenic est très variable. Cette méthode s'applique donc au dosage de l'arsénite, l'arséniate, le méthyl-arsenate (MMAA), l'acide cacodylique (DMAA) et l'arsénobétaïne.

Pour les échantillons d'eau ou de sol, les principales formes d'arsenic trouvées sont l'arsénite et l'arséniate. Pour les échantillons de matières biologiques, la principale forme trouvée est l'arsénobétaïne.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer différentes espèces de l'arsenic dans différentes matrices. Le domaine d'étalonnage pour chacune des espèces se situe dans les limites présentées dans le tableau qui suit.

Éléments	Limite inférieure (mg/l)	Limite supérieure (mg/l)
As III	0,020	0,100
As V	0,020	0,100
Arsénobétaïne	0,020	0,100
DMAA	0,020	0,100
MMAA	0,020	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'arsenic 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

Les limites de détection pour chacune des espèces de l'arsenic dans les échantillons d'eau sont indiquées dans le tableau suivant.

Paramètre	Eau (mg/l)	Solide (mg/kg)	Matière biologique (mg/kg)
Arsenic III	0,0003	5*	-
DMAA	0,0014	5*	-
MMAA	0,0007	5*	-
Arsenic V	0,0008	5*	-
Arsénobétaïne	0,0003	5*	0,8

* Ces limites sont des valeurs estimées.

3.3. Limite de quantification

Les limites de quantification pour chacune des espèces de l'arsenic dans les échantillons d'eau sont indiquées dans le tableau suivant.

Paramètre	Eau (mg/l)	Solide (mg/kg)	Matière biologique (mg/kg)
Arsenic III	0,001	15*	-
DMAA	0,005	15*	-
MMAA	0,002	15*	-
Arsenic V	0,003	15*	-
Arsénobétaïne	0,0003	15*	2,7

* Ces limites sont des valeurs estimées.

3.4. Sensibilité

Les sensibilités pour chacune des espèces de l'arsenic pour une solution étalon sont indiquées dans le tableau suivant :

Paramètre	Concentration (mg/l)	Surface
Arsenic III	0,040	500 000
Arsenic V	0,046	590 000
Arsénobétaïne	0,044	270 000

3.5. Fidélité

3.5.1. Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures pour chacune des espèces de l'arsenic figure dans le tableau suivant.

Paramètre	Eau (mg/l)	Solide (mg/kg)	Matière biologique (mg/kg)
Arsenic III	0,0038 ± 0,0001	-	-
DMAA	0,0038 ± 0,0005	-	-
MMAA	0,0045 ± 0,0002	-	-
Arsenic V	0,0037 ± 0,0003	-	-
Arsénobétaïne	0,00090 ± 0,00009	-	6,1 ± 0,3

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures pour chacune des espèces de l'arsenic figure dans le tableau suivant.

Paramètre	Eau (mg/l)	Solide (mg/kg)	Matière biologique (mg/kg)
Arsenic III	$0,017 \pm 0,001$	-	-
DMAA	-	-	-
MMAA	-	-	-
Arsenic V	$0,015 \pm 0,001$	-	-
Arsénobétaïne	-	-	$18,5 \pm 1,7$

3.6. Justesse

Lors d'essais, l'erreur relative a été de 2,2 % à une concentration de 0,015 mg/l pour l'arsenic III dans l'eau, 0,7 % pour l'arsenic V dans l'eau et 12,6 % pour l'arsénobétaïne dans les poissons.

3.7. Pourcentage de récupération

Les pourcentages de récupération de l'arsenic III et l'arsenic V dans l'eau ont été respectivement de 77 % et de 108 %.

4. PRELEVEMENT ET CONSERVATION

Pour les échantillons liquides, prélever l'échantillon dans un contenant opaque de plastique ou de verre exempt de contaminants. Ajouter 5 ml d'une solution d'EDTA 0,250 M par 100 ml d'échantillon. Conserver les échantillons à 4 °C et à l'abri de la lumière. Pour les échantillons solides, conserver également les échantillons à 4 °C et à l'abri de la lumière. Pour les matières biologiques, conserver les échantillons au congélateur.

Le délai de conservation pour les échantillons liquides ne doit pas excéder 14 jours. Pour les solides, le délai de conservation ne doit pas excéder 6 mois.

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 AS-14, 4 mm × 250 mm, provenant de la compagnie Dionex.

5.3. Bloc digesteur.

5.4. Bain à ultrasons.

6. REACTIFS ET ETALONS

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.

À moins d'indication contraire, les solutions préparées peuvent se conserver indéfiniment à la température ambiante. Cependant, elles doivent être refaites un changement de couleur ou s'il y a formation de précipité.

Réactifs pour digestion

- 6.1. Acide phosphorique, H_3PO_4 (CAS n° 7664-38-2)
- 6.2. Bicarbonate d'ammonium, NH_4HCO_3 (CAS n° 1066-33-7)
- 6.3. Hydroxyde d'ammonium, NH_4OH (CAS n° 1336-21-6)
- 6.4. Acide tartrique (CAS n° 133-37-9)
- 6.5. Méthanol, CH_3OH (CAS n° 67-56-1)
- 6.6. Solutionstampons pour étalonner le pH-mètre
- 6.7. Arsenite de sodium, NaAsO_2 (CAS n° 7784-46-5)
- 6.8. Arsenate de sodium dibasique heptahydraté, $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 10048-95-0)
- 6.9. Acide cacodylique (DMAA), $\text{C}_2\text{H}_7\text{AsO}_2$ (CAS n° 75-60-5)
- 6.10. Méthyl-arsenate de sodium (MMAA), $\text{CH}_3\text{AsNa}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 124-58-3)
- 6.11. Arsénobétaïne (CAS n° 64436-13-1)
- 6.12. Éthylène diamine tétraacétate disodium (CAS n° 139-33-3)
- 6.13. Solution d'acide phosphorique 15 %
 Dans une fiole jaugée de 500 ml, diluer 75 ml d'acide phosphorique (cf. 6.1) dans environ 200 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau.
- 6.14. Solution d'hydroxyde d'ammonium 10 %
 Dans une fiole jaugée de 100 ml, diluer 10 ml d'hydroxyde d'ammonium (cf. 6.3) dans environ 70 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.
- 6.15. Solution de méthanol 50 %
 Dans une fiole jaugée de 500 ml, diluer 250 ml de méthanol (cf. 6.5) dans environ 200 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau.
- 6.16. Solution d'EDTA 0,250 M
 Dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre 9,3 g d'éthylène diamine tétraacétate de disodium (cf. 6.12) dans 80 ml d'eau et compléter au trait de jauge. Cette solution est utilisée comme agent de préservation.
- 6.17. Solution d'éluant A pour le HPLC
 Dissoudre 0,158 g de bicarbonate d'ammonium (cf. 6.2) 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. 6.14). Verser dans un ballon jaugé de 1000 ml et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution se conserve 48 heures.

Note - Le pH-mètre doit être préalablement calibré avec des solutions tampons (cf. 6.6).

Solution d'éluant B pour le HPLC

6.18. Solution d'éluant B pour le HPLC

Dissoudre 0,158 g de bicarbonate d'ammonium (cf. 6.2) et 6,752 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. 6.14). Verser dans un ballon jaugé de 1 000 ml et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution se conserve 48 heures.

Note - Le pH-mètre doit être préalablement calibré avec des solutions tampons (cf. 6.6).

6.19. Solution étalon d'arsenic III de 100 mg/l As

Dans une fiole jaugée de 250 ml, dissoudre 0,0434 g d'arsenite de sodium (cf. 6.7) dans environ 100 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.20. Solution étalon d'arsenic V de 100 mg/l As

Dans une fiole jaugée de 250 ml, dissoudre 0,0833 g d'arsenate de sodium heptahydraté (cf. 6.8) dans environ 100 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.21. Solution étale de DMAA (acide cacodylique) de 100 mg/l As

Dans une fiole jaugée de 250 ml, dissoudre 0,046 g d'acide cacodylique (cf. 6.9) dans environ 100 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.22. Solution étalon de MMAA (méthyl-arsenate de sodium) de 100 mg/l As

Dans une fiole jaugée de 250 ml, dissoudre 0,097 g de méthyl-arsenate de sodium (cf. 6.10) dans environ 100 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.23. Solution d'arsénobétaïne de 100 mg/l As

Dans une fiole jaugée de 250 ml, dissoudre 0,059 g d'arsénobétaïne (cf. 6.11) dans environ 100 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.24. Solution combinée de As III, As V, DMAA et MMAA de 1 mg/l

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire 1 ml de chacune des solutions de As III (cf. 6.19), As V (cf. 6.20), DMAA (cf. 6.21), MMAA (cf. 6.22) et d'arsénobétaïne (cf. 6.23) dans environ 80 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution doit être préparée quotidiennement.

Note - Si uniquement le dosage de l'arsenic (III) et l'arsenic (V) est demandé, il n'est pas nécessaire d'ajouter le DMAA, le MMAA et l'arsénobétaïne à la solution combinée.

6.25. Solution étalon d'arsenic de 0,020 mg/l As, 0,050 mg/l As et 0,100 mg/l As

Préparer des solutions étalons combinées d'arsenic de 0,020, 0,050 et 0,100 mg/l As en diluant la solution combinée d'arsenic de 1 mg/l (cf. 6.24) par des facteurs de 50, 20 et 10 et en ajoutant 5 ml de la solution d'EDTA 0,250M (cf. 6.16). Un exemple pour la préparation de ces solutions suit.

Solution étalon	Volume solution de 1 mg/l (cf. 6.24) (ml)	Volume final (ml)	Concentration finale (mg/l)
1	0	100	0
2	2	100	0,020
3	5	100	0,050
4	10	100	0,100

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. Liquides aqueux ne nécessitant pas de digestion

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

7.1.2. Liquides aqueux nécessitant une digestion (s'il y a présence d'une grande quantité de solides en suspension)

- Introduire 40 ml d'échantillon dans un tube de 50 ml
- Ajouter 7,5 ml de H_3PO_4 (cf. 6.1).
- Fermer le tube et faire chauffer dans le bloc digesteur à 95 °C pendant une heure.
- Laisser refroidir et compléter à 50 ml avec de l'eau.

7.1.3. Échantillons solides

Note - Pour les solides, il est préférable de ne pas sécher l'échantillon afin de ne pas modifier la concentration des différentes formes d'arsenic. La digestion devrait se faire sur une portion d'échantillon non séchée et le pourcentage d'humidité sur une autre portion de l'échantillon.

- Pour les échantillons de sol à analyser, tamiser l'échantillon avec un tamis de 2 mm.
- Peser environ 0,25 g exactement de solide dans un becher.

- Ajouter 50 ml de H_3PO_4 15 % (cf. 6.13).
- Placer un verre de montre et chauffer à reflux pendant une heure. Ne pas faire bouillir vigoureusement.
- Laisser refroidir, transférer dans un ballon de 100 ml et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

7.1.4. Matières biologiques

- Peser environ 1,0 g exactement de solide dans une éprouvette.
- Ajouter 10 ml de méthanol 50 % (cf. 6.15).
- Visser le bouchon sans trop le serrer et placer dans un bain à ultrasons pendant 45 minutes.
- Laisser refroidir et filtrer l'échantillon avec une seringue et un filtre de 0,8 μm .

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. Avant l'injection, les échantillons sont dilués par un facteur minimum de 10.

Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

- Colonne : Ionpack AS-14 (Dionex)
- 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 6,752 g/l

Programmation des éluants :

Temps (min)	Éluant A (%)	Éluant B (%)
0	<u>95</u>	<u>5</u>
<u>2,5</u>	95	5
<u>4,0</u>	<u>0</u>	<u>100</u>
<u>5,75</u>	0	100
<u>6,0</u>	<u>95</u>	<u>5</u>

- Débit : 1,0 ml/min
- Volume injecté : 50 μl

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 RESULTATS

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'arsenic exprimés en mg/l sont déterminés comme suit :

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

où

D :	concentration de l'arsenic dans l'échantillon (mg/l);
A :	concentration de l'arsenic dans la solution dosée (mg/l);
B :	volume final de l'échantillon (ml);
C :	volume initial de l'échantillon (ml);
F :	facteur de dilution, si nécessaire.

8.2. Solides

Les résultats de chaque forme d'arsenic exprimés en mg/kg base sèche sont déterminés comme suit :

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

où

D :	concentration de l'arsenic dans l'échantillon (mg/kg);
A :	concentration de l'arsenic dans la solution dosée (mg/l);
B :	volume final de l'échantillon (ml);
F :	facteur de dilution, si nécessaire;
C :	poids d'échantillon utilisé exprimé sur base sèche (g).

9. CRITERES D'ACCEPTABILITE

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 0,1 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. Pour les autres matrices, les duplicata et les replica ne doivent pas différer de plus de 3 fois la

limite de quantification si la concentration est inférieure à 10 fois la limite de quantification et de 30 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification 30 % entre eux.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement des composés d'intérêt entre 70 % et 130 %.

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, Modes de prélèvement et de conservation pour les échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses, DR-09-01, 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.

Hewlett Packard, HP 4500 Chem Station, Operator's Manual, Revision 3.2, 1996.

Hewlett Packard, HP 4500 Application Handbook, Revision 1.1, 1996.

Lindemann T et al., Fresenius J. Anal. Chem., Simultaneous determination of arsenic, selenium and antimony species using HPLC/ICP-MS, vol. 364, p. 462-466, 1999.

PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Pour le protocole MA.200-As 1.1. sur l'extraction de l'arsenic contenu dans les sols contaminés avec une solution d'acide phosphorique 15 %.

Procédure pour spiker les sols :

1. Préparation de la solution standard d'As(III) à 1000 mg/L

1. Laver la verrerie tel que décrit à la section 4.1 ;
2. Peser 0,434 g d'arsenite de sodium (NaAsO_2) ;
3. Dans une fiole jaugée de 250 ml, verser 100 ml d'eau déionisée ;
4. Transférer les 0,434 g dans le ballon jaugé de 250 ml ;
5. Compléter à la jauge avec de l'eau déionisée. On obtient alors une solution standard de 1000 ppm d'As(III). Conserver cette solution dans un contenant en plastique (PP) propre à 4°C. Cette solution peut se conserver pendant 1 mois.

2. Préparation de la solution standard d'As(III) à 50 mg/L

Prélever 5 ml, à l'aide d'une pipette jaugée de 5 ml du standard concentré de 1000 ppm d'As(III) et diluer dans un ballon de 100 ml avec de l'eau déionisée, compléter au trait de jauge.

3. Spike des sols

Prélever 5 ml de la solution d'As(III) à 50 mg/L et l'ajouter au sol dans le flacon de 60 ml avant d'ajouter l'acide phosphorique 15%. Procéder à l'extraction immédiatement après.

Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsénite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans une solution d'arsénite (As(III)) digérée avec une solution de phosphate à 10 mM et une solution de NaDDC à 0,5 %

 ÉCOLE POLYTECHNIQUE MONTREAL Département CGM		PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	
Protocole # : MG-03		Nombre de pages : 3	
Version : Version 1/1		Date : 02 mars 2008	
Auteur(s) : <u>Mélanie Giral</u>			
Approuvé par : Gérald Zagury		Signatures :	Date :
		☐	
		☐	
		☐	

Titre : Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsénite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans une solution d'arsénite (As(III)) digérée avec une solution de phosphate à 10 mM et une solution de NaDDC à 0,5 %

Mots clés : As(III), As(V), arsénite, arséniate, digestion, extraction, spéciation

1. OBJECTIFS

Ce protocole est destiné à déterminer si l'utilisation d'une solution de phosphate à 10 mM et une solution de NaDDC (Diéthylcarbamate de sodium trihydraté) à 0,5 % (p/v) lors de l'extraction de l'arsenic total dans des échantillons de sols modifie le degré d'oxydation de l'arsenic contenu dans ces sols.

2. PRINCIPE DE LA METHODE

Ce protocole est basé sur la méthode développée par Georgiadis, Cai *et al.* sur la spéciation de l'arsenic contenu dans les sols. D'après cette étude, l'extraction de l'arsenic total avec une solution de phosphate à 10 mM et une solution de NaDDC à 0,5 % (p/v) est la meilleure méthode pour minimiser l'oxydation de l'As III en As V. La digestion se basera aussi sur le protocole expérimental PE-32F sur l'extraction de l'arsenic total avec une solution de 10 M d'HCl basé sur les méthodes développées par Pansar-Kallio *et al.* et Chappel *et al.*, ainsi que sur le protocole PSO A19 sur la spéciation de l'arsenic dans des échantillons d'eau.

3. MATERIEL

Réactifs :

- Une solution de phosphate à 10mM ;
- Une solution de NaDDC à 0,5% (p/v) ;
- Une solution d'As(III) 3 mg/l ;

Matériel pour la préparation des solutions :

- 3 ballons jaugés de 100 ml
- 2 ballons jaugés de 500 ml ;
- 2 ballons jaugés de 1 L ;
- 1 bécher de 100 ml ;
- Balance de 0,0001 g de précision ;
- Micropipette de 1 ml avec embouts ;
- Micropipette de 5 ml avec embouts ;

Pour la solution standard d'extraction d'As(III) 1000 mg/l : Balance de 0,0001 g précision, 1 fiole jaugé de 250 ml.

Pour la solution standard d'extraction d'As(III) 3 mg/l : Micropipette de 1 ml avec embouts, 1 fiole jaugée de 100 ml, 1 bécher de 150 ml.

Matériel pour la digestion :

- 1 cylindre gradué de 25 ml ;
- Un agitateur mécanique EBERBACH à vitesse High (≈ 300 rpm) ;
- Bouteille en plastique pour centrifugeuse de 60 ml ;
- Micropipette de 5 ml et embouts ;

Matériel pour le nettoyage des instruments :

Matériel du protocole : « Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsenite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans une solution d'arsenite (As(III)) digérée avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl) » section 3. Matériel, matériel pour le nettoyage du matériel.

4. MODE OPERATOIRE

1. Lavage du matériel

Tout le matériel qui entre en contact direct avec l'échantillon doit être préalablement lavé selon le protocole : « Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsenite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans une solution d'arsenite (As(III)) digérée avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl) ».

2. Préparation de la solution de phosphate 10 mM et de NaDDC 0,5 %

1. Préparer une solution de 0,5 M de K_2HPO_4 . Pour cela, peser précisément 43,544 g de K_2HPO_4 et les transférer dans un ballon jaugé de 500 ml et remplir avec de l'eau déionisée mais pas complètement au trait de jauge.
2. Préparer une solution de 0,5 M de KH_2PO_4 . Pour cela, peser précisément 34,021 g de KH_2PO_4 et les transférer dans un ballon jaugé de 500 ml et remplir avec de l'eau déionisée mais pas complètement au trait de jauge.
3. Mélanger les deux solutions dans un ballon jaugé de 1L et compléter jusqu'au trait de jauge pour obtenir une solution mère de phosphate à 1M.
4. Prélever 1ml de cette solution à l'aide de la micropipette et transférer dans un bécher de 100 ml et compléter avec de l'eau déionisée à la moitié du ballon.
5. Peser précisément 0,5 g de NaDDC (A.C.S. Reagent, >99%, Sigma-Aldrich, St.Louis, MO).
6. Transférer dans le ballon jaugée de 100 ml et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déionisée.
7. On a alors une solution de phosphate à 10 mM et de NaDDC à 0,5% (p/v).

3. Préparation de la solution d'As(III) à 1000 ppm

1. Laver la verrerie tel que décrit à la section 4.1 ;
2. Peser 0,434 g d'arsenite de sodium ($NaAsO_2$) ;

3. Dans une fiole jaugée de 250 ml, verser 100 ml d'eau déionisée ;
4. Transférer les 0,434 g dans le ballon jaugé de 250 ml ;
5. Compléter à la jauge avec de l'eau déionisée. On obtient alors une solution standard de 1000 ppm d'As(III). Conserver cette solution dans un contenant en plastique (PP) propre à 4°C. Cette solution peut se conserver pendant 1 mois.

4. Préparation de la solution standard d'As(III) à 3 mg/L

Prélevez 300 µl, à l'aide d'une micropipette de 1 ml du standard concentré de 1000 ppm d'As(III) et diluer dans un ballon de 100 ml avec de l'eau déionisée, compléter au trait de jauge.

5. Extraction de l'arsenic

1. Laver toute la verrerie servant à l'extraction tel que décrit à la section 4.1.
2. Prélever 1 ml de la solution d'As(III) à 3 mg/L et l'ajouter dans un tube à centrifugeuse de 60 ml.
3. Prélever 20 ml de la solution de phosphate à 10 mM et NaDDC 0,5 % à l'aide d'un cylindre gradué et l'ajouter à la solution d'As(III).
4. Agiter mécaniquement le tube à essai à vitesse High (300 rpm) pendant environ 1h.
5. Transférer dans un aliquot de 5 ml pour analyse HPLC-ICP/MS.

6. Séquence d'analyse

5. REFERENCE(S)

Chappell, J., Chiswell, B. et Olszowy, H. (1995). Speciation of arsenic in a contaminated soil by solvent extraction, *Talanta*, Vol. 42 No.3, pp 323-329.

Pantsar-Kallio, M. et Manninen P.K.G. (1997). Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH, *The science of the Total Environment*, 204, 193-200.

Georgiadis, M., Cai, Y. et Solo-Gabriele, H.M. (2006). Extraction of arsenate and arsenite species from soils and sediments, *Environmental Pollution*, 141, pp 22-29.

**Extraction de l'arsenic total dans des sols contaminés avec une solution de
phosphate à 10 mM et une solution de NaDDC à 0,5 %**

 ÉCOLE POLYTECHNIQUE MONTREAL Département CGM		PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	
Protocole # : MG-04		Nombre de pages : 3	
Version : Version 1/1		Date : 02 mars 2008	
Auteur(s): <u>Mélanie Giral</u>			
Approuvé par : Gérald Zagury		Signatures :	Date :
		☐	
		☐	
		☐	

Titre : Extraction de l'arsenic total dans des sols contaminés avec une solution de phosphate à 10 mM et une solution de NaDDC à 0,5 %

Mots clés : As(III), As(V), arsénite, arséniate, digestion, extraction, spéciation

1. OBJECTIFS

Ce protocole est destiné à extraire l'arsenic total contenu dans les sols contaminés à l'aide une solution de phosphate à 10 mM et une solution de NaDDC (Diéthylcarbamate de sodium trihydraté) à 0,5 % (p/v). L'extraction doit se faire sans modifier le degré d'oxydation de l'arsenic contenu dans les sols.

2. PRINCIPE DE LA METHODE

Ce protocole est basé sur la méthode développée par Georgiadis, Cai *et al.* sur la spéciation de l'arsenic contenu dans les sols. D'après cette étude, l'extraction de l'arsenic total avec une solution de phosphate à 10 mM et une solution de NaDDC à 0,5 % (p/v) est la meilleure méthode pour minimiser l'oxydation de l'As III en As V. La digestion se basera aussi sur le protocole expérimental PE-32F sur l'extraction de l'arsenic total avec une solution de 10 M d'HCl basé sur les méthodes développées par Panssar-Kallio *et al.* et Chappel *et al.*.

3. MATERIEL

Réactifs :

- Une solution de phosphate à 10mM ;
- Une solution de NaDDC à 0,5% (p/v) ;

Matériel pour la préparation des solutions :

- 2 ballons jaugés de 500 mL ;
- 2 ballons jaugés de 1 L ;
- 2 fioles jaugées de 100 mL ;
- 1 bécher de 100 ml ;
- Balance de 0,0001 g de précision ;
- Micropipette de 1ml avec embouts ;

Matériel pour la digestion :

- 0,5 g de sol ;
- Balance de 0,0001 g de précision ;
- Un agitateur orbital à 300 rpm ou un agitateur Wrist action ;
- 1 cylindre gradué de 25 ml ;
- Un agitateur mécanique EBERBACH à vitesse High (≈ 300 rpm) ;
- Bouteille en plastique HDPE pour centrifugeuse de 60 ml ;
- Une centrifugeuse de marque EPPENDORF model Centrifuge 5810 ;
- Micropipette de 5 ml et embouts ;

- Trois aliquots de 5 ml ;
- Micropipette de 5 ml et embouts ;

Matériel pour le nettoyage des instruments :

Matériel du PSO A19 section matériel, matériel pour le nettoyage des instruments

4. MODE OPERATOIRE

1. Lavage du matériel

Tout le matériel qui entre en contact direct avec l'échantillon doit être préalablement lavé selon le PSO A19 section 4.1

2. Préparation de la solution de phosphate 10 mM et de NaDDC 0,5 %

1. Préparer une solution de 0,5 M de K_2HPO_4 . Pour cela, peser précisément 43,544 g de K_2HPO_4 et les transférer dans un ballon jaugé de 500 ml et remplir avec de l'eau déionisée mais pas complètement au trait de jauge.
2. Préparer une solution de 0,5 M de KH_2PO_4 . Pour cela, peser précisément 34,021 g de KH_2PO_4 et les transférer dans un ballon jaugé de 500 ml et remplir avec de l'eau déionisée mais pas complètement au trait de jauge.
3. Mélanger les deux solutions dans un ballon jaugé de 1L et compléter jusqu'au trait de jauge pour obtenir une solution mère de phosphate à 1M.
4. Prélever 1ml de cette solution à l'aide de la micropipette et transférer dans un bécher de 100 ml et compléter avec de l'eau déionisée à la moitié du ballon.
5. Peser précisément 0,5 g de NaDDC (A.C.S. Reagent, >99%, Sigma-Aldrich, St.Louis, MO).
6. Transférer dans le ballon jaugée de 100 ml et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déionisée.
7. On a alors une solution de phosphate à 10 mM et de NaDDC à 0,5% (p/v).

3. Extraction de l'arsenic

1. Laver toute la verrerie servant à l'extraction tel que décrit à la section 4.1
2. Peser environ précisément 0,5 g de sol et transférer dans un tube à centrifugeuse. (pour les sols à spiker voir paragraphe 4.5.).
3. Prélever 20 ml de la solution de phosphate à 10 mM et de NaDDC 0,5 % et les transférer dans le tube rempli de sol.
4. Agiter mécaniquement le tube à essai à vitesse High (300 osc/min) pendant environ 1h puis centrifuger à l'aide de la centrifugeuse à 4000 rpm pendant 5 min.

5. Récupérer le surnageant à l'aide de la micropipette et le transférer dans un aliquot de 10 mL.
6. Envoyez le tube pour analyse HPLC-ICP/MS.

4. Séquence d'analyse

5. Procédure pour spiker les sols

Préparation de la solution d'As(III) à 500 mg/L

1. Prélevez 50 ml de la solution standard d'As(III) à 1000 ppm préparée selon le protocole : « Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsenite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans une solution d'arsenite (As(III)) digérée avec une solution de phosphate à 10 mM et une solution de NaDDC à 0,5 % » section 4.3.
2. Diluer la solution dans un ballon jaugé de 100 ml avec de l'eau déionisée, compléter au trait de jauge.

7.2. Ajout de la solution d'arsenic

Prélever 100 µl de la solution d'As(III) à 500 ppm et l'ajouter au 0,5 g de sol et commencer la procédure d'extraction immédiatement après.

5. REFERENCE(S)

Chappell, J., Chiswell, B. et Olszowy, H. (1995). Speciation of arsenic in a contaminated soil by solvent extraction, *Talanta*, Vol. 42 No.3, pp 323-329.

Pantsar-Kallio, M. et Manninen P.K.G. (1997). Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH, *The science of the Total Environment*, 204, 193-200.

Georgiadis, M., Cai, Y. et Solo-Gabriele, H.M. (2006). Extraction of arsenate and arsenite species from soils and sediments, *Environmental Pollution*, 141, pp 22-29.

Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsenite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans une solution d'arsenite (As(III)) digérée avec une solution d'acide phosphorique à 1 mol/L et une solution d'acide ascorbique à 0,5 mol/L

 ÉCOLE POLYTECHNIQUE MONTREAL Département CGM		PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	
Protocole # : MG-05		Nombre de pages : 3	
Version : Version 1/1		Date : 02 mars 2008	
Auteur(s): <u>Mélanie Giral</u>			
Approuvé par : Gérald Zagury		Signatures :	Date :
		☐	
		☐	
		☐	

Titre : Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsenite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans une solution d'arsenite (As(III)) digérée avec une solution d'acide phosphorique à 1 mol/L et une solution d'acide ascorbique à 0,5 mol/L

Mots clés : As(III), As(V), arsenite, arséniate, digestion, extraction, spéciation

1. OBJECTIFS

Ce protocole est destiné à déterminer si l'utilisation d'une solution d'acide phosphorique à 1 mol/L et une solution d'acide ascorbique à 0,5 mol/L lors de l'extraction de l'arsenic total dans des échantillons de sols sans modifier le degré d'oxydation de l'arsenic contenu dans ces sols.

2. PRINCIPE DE LA METHODE

Ce protocole est basé sur la méthode développée par Garcia-Manyes *et al.* et Ruiz-Chancho *et al.* sur la spéciation de l'arsenic contenu dans les sols. La digestion se basera aussi sur le protocole expérimental PE-32F sur l'extraction de l'arsenic total avec une solution de 10 M d'HCl basée sur les méthodes développées par Pantesar-Kallio *et al.* et Chappel *et al.*, ainsi que sur le protocole PSO A19 sur la spéciation de l'arsenic dans des échantillons d'eau.

3. MATERIEL

Réactifs :

- Une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 1 mol/L ;
- Une solution d'acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ à 0,5 mol/L ;
- Une solution standard d'As(III) à 3 mg/L ;

Matériel pour la préparation des solutions :

- 2 ballons jaugés de 100 ml ;
- 2 ballons jaugés de 250 ml ;
- 1 ballon jaugé de 500 ml ;
- 1 cylindre gradué de 25 ml ;
- 1 bécher de 150 ml ;
- Balance de 0,0001 g de précision ;
- Micropipette de 1 ml avec embouts ;

Matériel pour l'extraction :

- 1 bécher de 150 ml ;
- 1 cylindre gradué de 30 ml ;
- 1 ballon jaugé de 50 ml ;
- Micropipette de 1 ml et embouts ;

- Tube de 100 ml pour microonde MARS (CGM corporation) modèle MARS Xpress;
- Microonde MARS (CGM Corporation) modèle MARS Xpress à puissance, température et temps de chauffe réglables ;

Matériel pour le nettoyage des instruments :

Matériel du protocole : « Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsenite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans une solution d'arsenite (As(III)) digérée avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl) » section 3. Matériel, matériel pour le nettoyage des instruments.

4. MODE OPERATOIRE

1. Lavage du matériel

Tout le matériel qui entre en contact direct avec l'échantillon doit être préalablement lavé selon le protocole : « Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsenite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans une solution d'arsenite (As(III)) digérée avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl) » section 4.1.

2. Préparation de la solution d'acide phosphorique à 1 mol/L

1. Prélever 17 ml d' H_3PO_4 (85 % de pureté) dans un cylindre gradué d' H_3PO_4 .
2. Transférer les 17 ml d'acide phosphorique dans un ballon jaugé de 250 ml remplie d'un peu d'eau déionisée et compléter environ à plus de la moitié avec de l'eau déionisée.

3. Préparation de la solution d'acide ascorbique à 0,5 mol/l

1. Peser précisément 22,016 g de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ dans une coupelle en plastique (Merck Pro analysis, 99,7 %).
2. Transférer dans le ballon jaugé de 250 ml et compléter environ à plus de la moitié avec de l'eau déionisée.

4. Préparation de la solution d'extraction

1. Transférer les deux solutions précédentes dans un ballon jaugé de 500 ml.
2. Compléter avec de l'eau déionisée jusqu'au trait de jauge. On obtient alors une solution d'acide phosphorique à 1 mol/L et d'acide ascorbique à 0,5 mol/L.

5. Préparation de la solution standard d'As(III) à 3 mg/l

Se référer au protocole : « Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsenite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans une solution d'arsenite (As(III)) digérée avec une solution de phosphate à 10 mM et une solution de NaDDC à 0,5 % » section 4.4, pour la préparation de la solution.

6. Extraction de l'arsenic

7. Laver toute la verrerie servant à l'extraction tel que décrit à la section 4.1.
8. Prélever 1 ml de la solution standard d'As(III) à 3 mg/l et l'ajouter dans un tube fermé pour la digestion microonde.
9. Prélever 30 ml de la solution d'extraction dans un cylindre gradué et la transférer dans un bécher. Purger cette solution avec de l'argon pendant 15 min, et la placer dans le tube avec la solution d'As(III).
10. Placer la mixture dans la cavité du microonde MARS Xpress et laisser digérer à 60 W pendant 10 min.
11. Transférer l'échantillon dans un ballon jaugé de 50 ml et compléter au trait de jauge avec de l'eau déionisée.
12. Prélever dans un aliquot et diluer pour analyse HPLC-ICP/MS. Les échantillons qui ne sont pas analysés sont conservés au frigo pour une durée de 24 h maximum.

7. Séquence d'analyse

5. REFERENCE(S)

Chappell, J., Chiswell, B. et Olszowy, H. (1995). Speciation of arsenic in a contaminated soil by solvent extraction, *Talanta*, Vol. 42 No.3, pp 323-329.

Pantsar-Kallio, M. et Manninen P.K.G. (1997). Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH, *The science of the Total Environment*, 204, 193-200.

Garcia-Manyes, S., Jiménez, G., Padró A., Rubio, R. et Rauret, G. (2002). Arsenic speciation in contaminated soils, *Talanta*, 58, pp 97-109.

Ruiz-Chancho, M. J., Sabé, R., López-Sánchez, J. F., Rubio, R. et Thomas P. (2005). New Approaches to the Extraction of Arsenic Species from Soils, *Microchimica Acta*, 151, pp 241-248.

Ruiz-Chancho, M. J., López-Sánchez, J. F., Rubio, R (2007). Analytical speciation as a tool to assess arsenic behaviour in soils polluted by mining, *Anal Bioanal Chem*, 387, pp 627-635.

**Extraction de l'arsenic total dans des sols contaminés avec une solution d'acide
phosphorique à 1 mol/L et une solution d'acide ascorbique à 0,5 mol/L**

 ÉCOLE POLYTECHNIQUE MONTREAL Département CGM		PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	
Protocole # : MG-06		Nombre de pages : 3	
Version : Version 1/1		Date : 02 mars 2008	
Auteur(s): <u>Mélanie Giral</u>			
Approuvé par : Gérald Zagury		Signatures :	Date :
		☐	
		☐	
		☐	

Titre : Extraction de l'arsenic total dans des sols contaminés avec une solution d'acide phosphorique à 1 mol/L et une solution d'acide ascorbique à 0,5 mol/L

Mots clés : As(III), As(V), arsénite, arséniate, digestion, extraction, spéciation

1. OBJECTIFS

Ce protocole est destiné à extraire l'arsenic total contenu dans les sols contaminés à l'aide d'une solution d'acide phosphorique à 1 mol/L et une solution d'acide ascorbique à 0,5 mol/L. L'extraction doit se faire sans modifier le degré d'oxydation de l'arsenic contenu dans les sols.

2. PRINCIPE DE LA METHODE

Ce protocole est basé sur la méthode développée par Garcia-Manyes *et al.* et Ruiz-Chancho *et al.* sur la spéciation de l'arsenic contenu dans les sols. D'après cette étude, l'extraction de l'arsenic total avec une d'une solution d'acide phosphorique à 1 mol/L et une solution d'acide ascorbique à 0,5 mol/L avec pour conditions opératoires 60W de chauffe pendant 10 min, est la meilleure méthode pour minimiser l'oxydation de l'As III en As V. La digestion se basera aussi sur le protocole expérimental PE-32F sur l'extraction de l'arsenic total avec une solution de 10 M d'HCl basé sur les méthodes développées par Pansar-Kallio *et al.* et Chappel *et al.*.

3. MATERIEL

Réactifs :

- Une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 1 mol/L ;
- Une solution d'acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ à 0,5 mol/L ;

Matériel pour la préparation des solutions :

- 2 ballons jaugés de 250 ml ;
- 1 ballon jaugé de 500 ml ;
- Balance de 0,0001 g de précision ;
- Micropipette de 1ml avec embouts ;

Matériel pour la digestion :

- 200 mg de sol ;
- Balance de 0,0001 g de précision ;
- Tube de 100 ml pour microonde MARS (CGM corporation) modèle MARS Xpress;
- Microonde MARS (CGM Corporation) modèle MARS Xpress à puissance, température et temps de chauffe réglables Ballon jaugé de 50 ml ;
- Micropipette de 5 ml et embouts ;

Matériel pour le nettoyage des instruments :

Matériel du PSO A19 section matériel, matériel pour le nettoyage des instruments

4. MODE OPERATOIRE

1. Lavage du matériel

Tout le matériel qui entre en contact direct avec l'échantillon doit être préalablement lavé selon le PSO A19 section 4.1

2. Préparation de la solution d'acide phosphorique à 1 mol/L

1. Prélever 17 ml d' H_3PO_4 (85 % de pureté) dans un cylindre gradué d' H_3PO_4 .
2. Transférer les 17 ml d'acide phosphorique dans un ballon jaugé de 250 ml remplie d'un peu d'eau déionisée et compléter environ à plus de la moitié avec de l'eau déionisée.

3. Préparation de la solution d'acide ascorbique à 0,5 mol/L

1. Peser précisément 22,016 g de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ dans une coupelle en plastique (Merck Pro analysi, 99,7 %).
2. Transférer dans le ballon jaugé de 250 ml et compléter environ à plus de la moitié avec de l'eau déionisée.

4. Préparation de la solution d'extraction

1. Transférer les deux solutions précédentes dans un ballon jaugé de 500 ml.
2. Compléter avec de l'eau déionisée jusqu'au trait de jauge. On obtient alors une solution d'acide phosphorique à 1 mol/L et d'acide ascorbique à 0,5 mol/L.

5. Extraction de l'arsenic

1. Laver toute la verrerie servant à l'extraction tel que décrit à la section 4.1
2. Peser environ précisément 200 mg de sol et les mettre dans un tube ouvert à pression atmosphérique pour la digestion avec microonde.
3. Prélever 30 ml de la solution d'extraction. Purger cette solution avec de l'argon pendant 15 min, et la placer avec le sol à digérer.
4. Placer la mixture dans la cavité du microonde MARS Xpress et laisser digérer à 60 W pendant 10min.
5. Laisser reposer la solution à température ambiante, et la transférer dans un ballon jaugé de 50 ml. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau déionisée.
6. Filtrer la solution avant analyse. Les solutions qui ne sont pas analysées sont conservées à 4°C pour une durée de 24 heures maximum.

6. Procédure pour spiker les sols

Préparation de la solution d'As(III) à 200 mg/L

1. Prélevez 20 ml de la solution standard d'As(III) à 1000 ppm préparée selon le protocole : « Détermination de la spéciation de l'As sous forme d'arsenite (As(III)) et arséniate (As(V)) dans une solution d'arsenite (As(III)) digérée avec une solution de phosphate à 10 mM et une solution de NaDDC à 0,5 % » section 4.3.
2. Diluer la solution dans un ballon jaugée de 100 ml avec de l'eau déionisée, compléter au trait de jauge. On obtient alors une solution d'As(III) de 200 ppm.

Ajout de la solution d'arsenic

Prélever 100 µl de la solution d'As(III) à 200 ppm et l'ajouter au 0,2 g de sol et commencer la procédure d'extraction immédiatement après section 4.5 point 3.

5. REFERENCE(S)

Chappell, J., Chiswell, B. et Olszowy, H. (1995). Speciation of arsenic in a contaminated soil by solvent extraction, *Talanta*, Vol. 42 No.3, pp 323-329.

Pantsar-Kallio, M. et Manninen P.K.G. (1997). Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH, *The science of the Total Environment*, 204, 193-200.

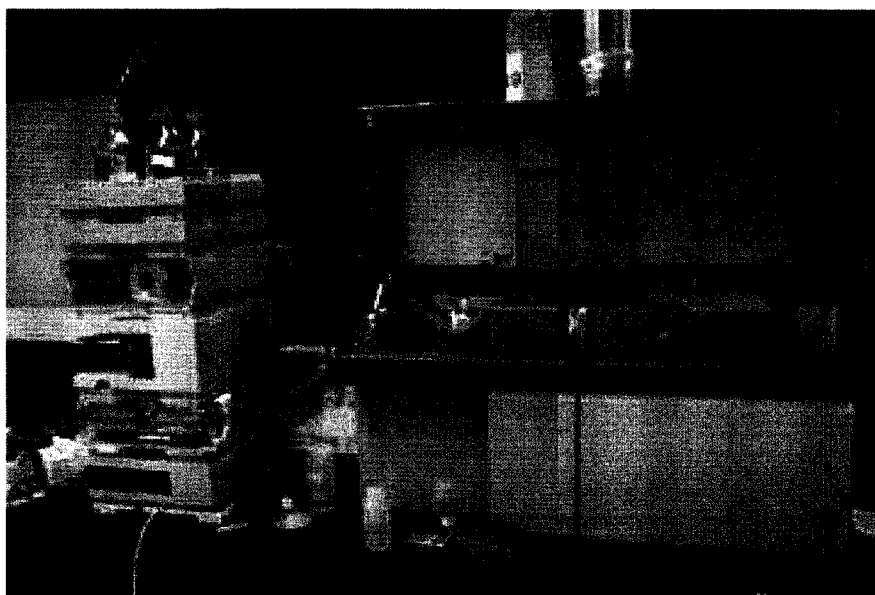
Garcia-Manyes, S., Jiménez, G., Padró A., Rubio, R. et Rauret, G. (2002). Arsenic speciation in contaminated soils, *Talanta*, 58, pp 97-109.

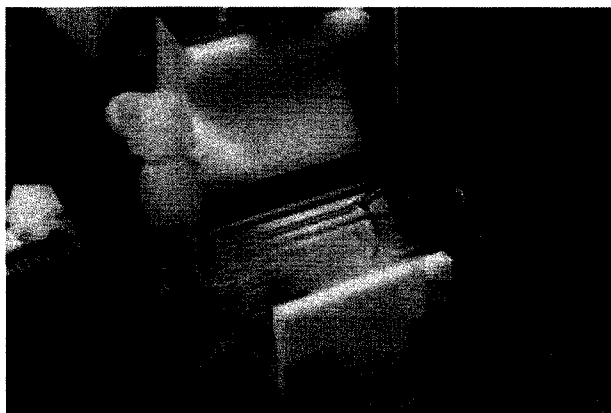
Ruiz-Chancho, M. J., Sabé, R., López-Sánchez, J. F., Rubio, R. et Thomas P. (2005). New Approaches to the Extraction of Arsenic Species from Soils, *Microchimica Acta*, 151, pp 241-248.

Ruiz-Chancho, M. J., López-Sánchez, J. F., Rubio, R (2007). Analytical speciation as a tool to assess arsenic behaviour in soils polluted by mining, *Anal Bioanal Chem*, 387, pp 627-635.

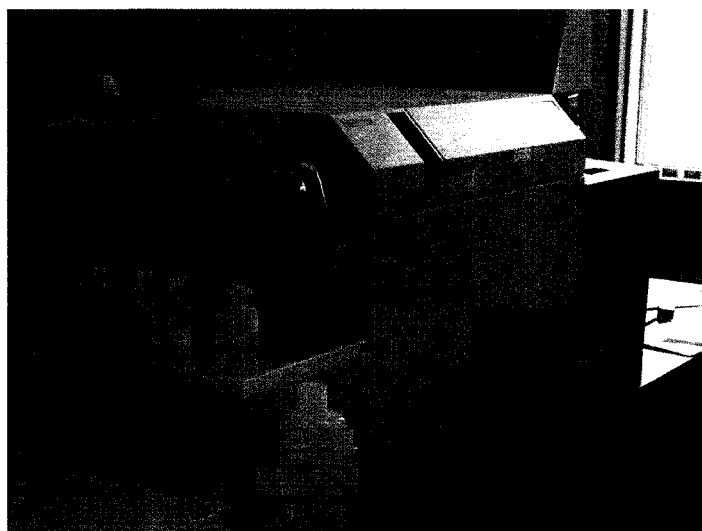
Annexe 3 : Photos de l'HPLC et des ICP/MS utilisés pour les analyses

Sur les photos suivantes, on peut voir le système HPLC-ICP/MS utilisée pour la spéciation de l'arsenic avec l'HPLC Hewlett Packard Agilent 1100 HPLC System et l'ICP/MS Hewlett Packard Agilent 4500 ICP/MS, puis l'HPLC avec l'échantillonneur en gros plan, puis la torche de l'ICP/MS :





Sur la photo suivante, on peut voir l'ICP/MS Hewlett Packard Agilent 7500 ICP/MS utilisé pour la détermination de l'arsenic total ainsi que pour la détermination des divers métaux :



Annexe 4 : Résultats additionnels

Le tableau 1 suivant regroupe les résultats obtenus pour l'extraction de l'arsenic contenu dans 5 sols prélevés immédiatement adjacents à des poteaux traités à l'ACC avec la méthode de digestion utilisant la solution de 10mM phosphate + 0,5% (p/v) NaDDC pour un temps de digestion de 16h :

Tableau 1 : Spéciation de l'arsenic inorganique dans des sols prélevés immédiatement adjacents à des poteaux traités à l'ACC avec la méthode de digestion 10mM phosphate + 0,5% (p/v) NaDDC pour un temps de digestion de 16h

Sol	As(III) ^a		As(V) ^a		As Total ^{a,b}	
	HPLC-ICP/MS		HPLC-ICP/MS		HPLC-ICP/MS	
	mg/kg	% ^c	As(V)	% ^d	mg/kg	% ^e
A	<0,012 ^f	0	64±7	56±6	64±7	56±6
B	<0,012 ^f	0	39±2	33±2	39±2	33±2
C	<0,012 ^f	0	55±7	41±5	55±7	41±5
D	<0,012 ^f	0	23±3	25±3	23±3	25±3
E	<0,012 ^f	0	37±3	25±2	37±3	25±2

^a Valeur moyenne ± déviation standard, ^b As Total = As(III) HPLC-ICP/MS + As(V) HPLC-ICP/MS, ^c % As(III) HPLC-ICP/MS = [As(III) / Valeurs d'As(III) mesurées]*100, ^d % As(V) HPLC-ICP/MS = [As(V) / Valeurs d'As(V) mesurées]*100, ^e % As Total HPLC-ICP/MS = [As Total / Valeurs d'As Total mesurées]*100, ^f Limite de détection

Ces résultats ont montré que malgré un temps de digestion plus long, comme le suggéraient Georgiadis *et al.* (2006), la concentration totale en arsenic extraite a varié de 25±2% à 56±6%, ce qui était toujours faible. La solution 10mM phosphate + 0,5% (p/v) NaDDC n'était pas assez forte même avec un temps d'extraction plus long, elle n'était donc pas adaptée pour l'extraction de l'arsenic inorganique.

Le tableau 2 suivant regroupe les résultats obtenus pour l'extraction et la spéciation de l'arsenic inorganique dans 5 sols contaminés à l'ACC spikés avec une solution standard d'As(III) de 159 mg/kg avec la méthode de digestion utilisant la solution de 15% (v/v) d'H₃PO₄ :

**Tableau 2 : Spéciation de l'arsenic inorganique dans des sols prélevés
immédiatement adjacents à des poteaux traités à l'ACC avec la méthode de
digestion 15% (v/v) H₃PO₄**

Sol	As(III) ajouté	As(III) ^a		As(V) ^a		Total As ^a	As Total ^{a, b}		As Total ^a	
	ICP/MS	HPLC- ICP/MS		HPLC-ICP/MS		Valeurs mesurées + Spike	HPLC-ICP/MS		ICP/MS	
	mg/kg	mg/kg	% ^c	mg/kg	% ^d	mg/kg	mg/kg	% ^e	mg/kg	% ^f
A	159	<0,12 ^h	0	310±44	269±38	275±10	311±42	113±15	316±7	115±3
B	159	<0,12 ^h	0	397±27	336±23	278±2	399±26	149±8	329±20	118±7
C	159	<0,12 ^h	0	435±23	327±17	292±4	435±23	187±11	343±14	117±5
D	159	19±5	12±3	272±25	292±27	253±9	291±23	107±3	269±10	106±4
E	159	12±1	5±0	565±35	384±24	306±12	573±35	101±17	430±11	141±4

^a Valeur moyenne ± déviation standard, ^b As Total = As(III) HPLC-ICP/MS + As(V) HPLC-ICP/MS, ^c % As(III) HPLC-ICP/MS = [As(III) / Valeurs d'As(III) mesurées]*100, ^d % As(V) HPLC-ICP/MS = [As(V) / Valeurs d'As(V) mesurées]*100, ^e % As Total HPLC-ICP/MS = [As Total / Valeurs d'As Total mesurées]*100, ^f % As Total ICP/MS = [As Total / Valeurs d'As Total mesurées]*100, ^h Limite de détection

Ces résultats ont montré qu'avec un spike faible de 159 mg/kg, la solution d'As(III) a été quasiment ou complètement oxydée suivant les sols. La méthode de digestion de 15% (v/v) H₃PO₄ n'était donc pas capable de préserver les espèces d'arsenic en état lors de l'extraction et n'était donc pas adaptée pour l'extraction de l'arsenic inorganique à partir des sols.