

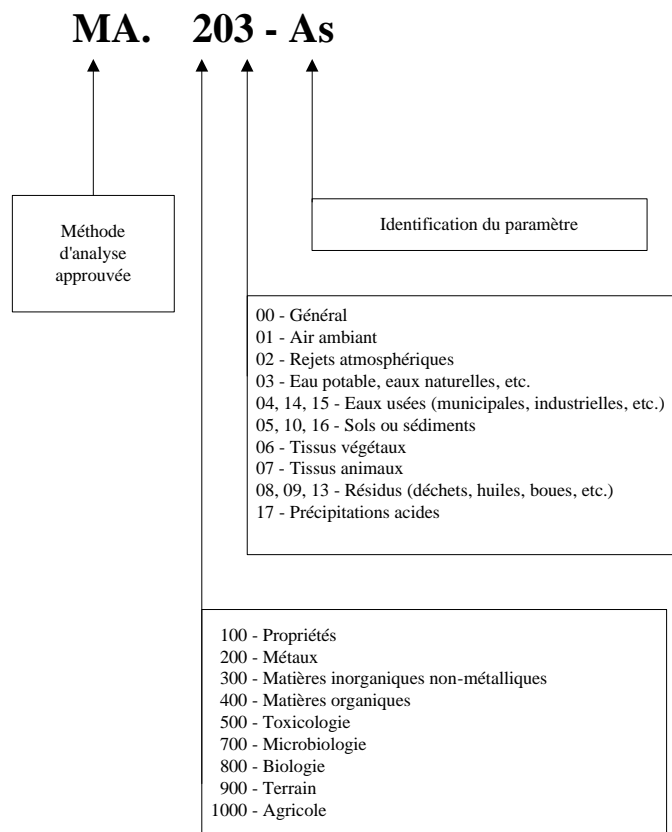
Méthode d'analyse



MA. 203 – Mét.R.P. 1.0

Détermination des métaux par spectrométrie de masse couplée à une source d'émission au plasma d'argon (ICP-MS)

Comment fonctionne la codification ?



Note – Les méthodes publiées avant le 14 janvier 2014 ont deux chiffres à la fin de la codification de la méthode (ex. : MA. 203 – As 3.4). Le premier chiffre désigne le numéro de la méthode (3) et le deuxième chiffre désigne le numéro de l'édition (4).

Référence à citer :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des métaux par spectrométrie de masse couplée à une source d'émission au plasma d'argon, MA. 203 – Met.R.P. 1.0, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2014, 13 p.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
2700, rue Einstein, bureau E.2.220
Québec (Québec) G1P 3W8

Téléphone : 418 643-1301
Télécopieur : 418 528-1091
Courriel : ceaeq@mddefp.gouv.qc.ca

© Gouvernement du Québec, 2014

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. INTERFÉRENCES	6
4. CONSERVATION	6
4.1. Prélèvement et conservation pour les métaux	6
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	6
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	10
7.1. Préparation spéciale du matériel	10
7.2. Préparation des échantillons	11
7.3. Dosage	11
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	12
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	12
10. BIBLIOGRAPHIE	12

INTRODUCTION

La présence de métaux dans l'environnement est causée principalement par l'action des agents atmosphériques sur les roches et les sédiments, le lessivage des sols et les rejets industriels. Plusieurs métaux présentent un intérêt pour l'environnement, car ils peuvent avoir des effets bénéfiques ou toxiques. Selon sa concentration, un métal peut être essentiel ou dangereux pour l'humain ou pour l'environnement.

La concentration des métaux dans l'eau est généralement mesurée pour différentes activités et applications réglementaires du ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec. Dans le cas de cette méthode, il s'agit des métaux régis par le Règlement sur la qualité de l'eau potable.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer les métaux dans les eaux souterraines, les eaux de surface et l'eau potable.

Élément	Limite inférieure appliquée (µg/l)	Limite supérieure (µg/l)
As	0,03	50
B	2,0	250
Ba	0,3	250
Cd	0,3	50
Cr	1,0	50
Cu	1,0	20
Pb	0,03	50
Sb	0,004	50
Se	0,2	50
U	0,001	50

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Le dosage est effectué avec source d'émission au plasma d'argon induit par radiofréquence, ou ICP. Le plasma est produit par un phénomène d'induction dans une torche localisée à l'intérieur d'une bobine. Il est amorcé grâce à une décharge électrique qui produit des électrons libres et des ions d'argon. Ces espèces sont soumises au champ magnétique créé dans la bobine d'induction. Les électrons sont accélérés dans le champ magnétique et produisent un courant induit. Avec les ions, ils produisent des collisions qui créent et entretiennent le plasma. L'échantillon est entraîné dans ce plasma. Les métaux sont atomisés, puis ionisés à des températures pouvant atteindre 10 000 K. Par la suite, les métaux ionisés sont dirigés vers un spectromètre de masse où ils seront séparés et détectés selon leur ratio masse/charge.

Les concentrations des éléments sont déterminées en comparant les intensités respectives de l'échantillon et des solutions étalons.

3. INTERFÉRENCES

Les interférences les plus fréquentes sont de type spectral, soit polyatomique (formation d'ions moléculaires à partir des éléments contenus dans l'échantillon) et isobarique (même masse atomique pour 2 éléments différents). Les interférences isobariques sont éliminées par le logiciel de l'appareil, à l'aide d'équations de correction. Les interférences polyatomiques sont éliminées avec l'utilisation de la cellule à réaction.

Les interférences de type physique sont compensées par l'utilisation d'un standard interne.

4. CONSERVATION

4.1. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION POUR LES MÉTAUX

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de polyéthylène de basse densité (LDPE) ou de haute densité (HDPE), ou en téflon (TFE) contenant l'agent de conservation (0,5 ml de HNO₃ 50 % (V/V) de qualité métal trace (*cf.* 6.4) pour 125 ml). Conserver à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

5. APPAREILLAGE

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

- 5.1. Spectromètre de masse couplé à une source d'émission au plasma d'argon de marque Perkin Elmer Sciex, modèle Elan DRC II
- 5.2. Chambre de nébulisation de type Cyclonique
- 5.3. Nébuliseur concentrique de type micronébuliseur
- 5.4. Échantillonneur de marque Perkin Elmer Sciex, modèle A10
- 5.5. Tubes de 12 ml en PP de forme conique avec bouchons en PP

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

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

À moins d'indication contraire, l'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau déminéralisée ultrapure.

- 6.1. Argon, Ar (CAS n° 7440-37-1)
- 6.2. Oxygène, O₂ (CAS n° 7782-44-7)
- 6.3. Ammoniaque, NH₃ (CAS n° 7664-41-7)
- 6.4. Acide nitrique (qualité métal trace), HNO₃ (CAS n° 7607-37-2)
- 6.5. Acide nitrique (qualité **Aristar ultra™** ou l'équivalent), HNO₃ (CAS n° 7607-37-2)
- 6.6. Solution étalon d'arsenic de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), As (CAS n° 7440-38-2)
- 6.7. Solution étalon de bore de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), B (CAS n° 7440-42-8)
- 6.8. Solution étalon de baryum de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Ba (CAS n° 7440-39-3)
- 6.9. Solution étalon de cadmium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Cd (CAS n° 7440-43-9)
- 6.10. Solution étalon de chrome de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Cr (CAS n° 7440-47-3)
- 6.11. Solution étalon de cuivre de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Cu (CAS n° 7440-50-8)
- 6.12. Solution étalon de plomb de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Pb (CAS n° 7439-92-1)
- 6.13. Solution étalon d'antimoine de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Sb (CAS n° 7440-36-0)
- 6.14. Solution étalon de sélénium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Se (CAS n° 7782-49-2)
- 6.15. Solution étalon d'uranium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), U (CAS n° 7440-61-1)
- 6.16. Agent de conservation pour l'échantillonnage des métaux et la décontamination, HNO₃ 50 % V/V métal trace

Dans une fiole volumétrique en PP de 100 ml contenant environ 40 ml d'eau déminéralisée ultrapure, introduire 50 ml de HNO₃ concentré de qualité métal trace (*cf.* 6.4) et compléter au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée ultrapure. Cette solution peut être conservée environ 6 mois à la température ambiante.

- 6.17. Solution étalon mère mixte n° 1A à 1 mg/l de cadmium et de plomb

Dans une fiole volumétrique de 1 000 ml en PP contenant environ 800 ml d'eau, introduire 1 ml de la solution étalon de cadmium de 1 000 mg/l (*cf.* 6.9) et 1 ml de la solution étalon de plomb de 1 000 mg/l (*cf.* 6.12). Ajouter par la suite 2,0 ml de HNO₃ concentré de qualité Seastar™ (*cf.* 6.5) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée environ 6 mois à la température ambiante.

6.18. Solution étalon intermédiaire mixte n° 1B à 50 µg/l de cadmium et de plomb

Dans une fiole volumétrique de 50 ml en PP contenant environ 40 ml d'eau, introduire 2,5 ml de la solution étalon mère mixte n° 1A (cf. 6.17). Ajouter par la suite 100 µl de HNO₃ concentré de qualité SeastarTM (cf. 6.5) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée environ 6 mois à la température ambiante.

6.19. Solution étalon mère mixte n° 2A à 5 mg/l d'arsenic, de chrome, de cuivre, d'antimoine et de sélénium

Dans une fiole volumétrique de 200 ml en PP contenant environ 150 ml d'eau, introduire 1 ml des solutions étalons de 1 000 mg/l des métaux suivants : arsenic (cf. 6.6), chrome (cf. 6.10), cuivre (cf. 6.11), antimoine (cf. 6.13) et sélénium (cf. 6.14). Ajouter par la suite 10,0 ml de HNO₃ concentré de qualité SeastarTM (cf. 6.5) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée environ 6 mois à la température ambiante.

6.20. Solution étalon intermédiaire mixte n° 2B à 100 µg/l d'arsenic, de chrome, de cuivre, d'antimoine et de sélénium

Dans une fiole volumétrique de 200 ml en PP contenant environ 180 ml d'eau, introduire 4,0 ml de la solution étalon mère mixte n° 2A (cf. 6.19). Ajouter par la suite 200 µl de HNO₃ concentré de qualité SeastarTM (cf. 6.5) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée environ 6 mois à la température ambiante.

6.21. Solution étalon mère mixte n° 3A à 10 mg/l de bore et d'uranium à 20 mg/l de baryum

Dans une fiole volumétrique de 100 ml en PP contenant environ 75 ml d'eau, introduire 1 ml des solutions étalons de bore de 1 000 mg/l (cf. 6.7), 1 ml de la solution étalon d'uranium de 1 000 mg/l (cf. 6.15) et 2 ml de la solution étalon de baryum de 1 000 mg/l (cf. 6.8). Ajouter par la suite 5,0 ml de HNO₃ concentré de qualité SeastarTM (cf. 6.5) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée environ 6 mois à la température ambiante.

6.22. Solution étalon intermédiaire mixte n° 3B à 500 µg/l de bore et d'uranium et à 1 mg/l de baryum

Dans une fiole volumétrique de 100 ml en PP contenant environ 80 ml d'eau, introduire 5,0 ml de la solution étalon mère mixte n° 3A (cf. 6.21). Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée environ 6 mois à la température ambiante.

6.23. Solution intermédiaire mixte n° 4 de 10 mg/l d'arsenic, cadmium, chrome, cuivre, plomb, antimoine et uranium

Dans une fiole de 100 ml, contenant environ 80 ml d'eau, introduire 1 ml de chacune des solutions de 1000 mg/l d'arsenic (cf. 6.6) de cadmium (cf. 6.9), de chrome (cf. 6.10), de cuivre (cf. 6.11), de plomb (cf. 6.12), d'antimoine (cf. 6.13), d'uranium (cf. 6.15). Ajouter 5 ml d'acide nitrique (cf. 6.5) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.24. Étalon de calibration

Pour la préparation de tous les groupes étalons de calibration de métaux, utiliser des fioles volumétriques en PP et introduire, à l'aide de pipettes, les volumes suivants des solutions étalons d'acide. Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Préparer une solution témoin (blanc) avec l'acide seulement. Ces solutions peuvent être conservées environ 6 mois à la température ambiante.

Solutions	Volume à ajouter (ml)					
	Étalon 1	Étalon 2	Étalon 3	Étalon 4	Étalon 5	Étalon 6
mixte n° 1A (cf. 6.17)			0,5	0,5	1,25	
mixte n° 1B (cf. 6.18)	0,5	2,0				
mixte n° 2A (cf. 6.19)			0,4	0,5	1,0	
mixte n° 2B (cf. 6.20)	0,5	2,5				
mixte n° 3A (cf. 6.21)			0,5	0,5	1,25	
mixte n° 3B (cf. 6.22)	0,5	1,0				
Mixte n° 4 (cf. 6.23)						2,5
Bore (cf. 6.7)						0,125
Baryum (cf. 6.8)						0,125
HNO ₃ (cf. 6.5)	1,0	1,0	2,0	1,0	1,0	1,0
Volume final	500	500	1 000	500	500	500
Concentration finale des métaux (µg/l)						
As	0,1	0,5	2,0	5,0	10	50
B	0,5	1,0	5	10	25	250
Ba	1,0	2,0	10	20	50	250
Cd	0,05	0,2	0,5	1,0	2,5	50
Cr	0,1	0,5	2,0	5,0	10	50
Cu	0,1	0,5	2,0	5,0	10	50
Pb	0,05	0,2	0,5	1,0	2,5	50
Sb	0,1	0,5	2,0	5,0	10	50
Se	0,1	0,5	2,0	5,0	10	50
U	0,5	1,0	5	10	25	50

6.25. Solution de scandium certifiée de 1 000 mg/l, Sc (CAS n° 7440-20-2)

6.26. Solution de germanium certifiée de 1 000 mg/l, Ge (CAS n° 7440-56-4)

6.27. Solution de rhodium certifiée de 1 000 mg/l, Rh (CAS n° 7440-16-6)

6.28. Solution d'indium certifiée de 1 000 mg/l, In (CAS n° 7440-74-6)

6.29. Solution de cérium certifiée de 1 000 mg/l, Ce (CAS n° 7440-45-1)

- 6.30. Solution de terbium certifiée de 1 000 mg/l, Tb (CAS n° 7440-27-9)
- 6.31. Solution de thorium certifiée de 1 000 mg/l, Th (CAS n° 7440-29-1)
- 6.32. Solution de lithium⁶ certifiée de 100 mg/l, ⁶Li (CAS n° 7439-93-2)
- 6.33. Solution mère d'étalon interne (mère SI 1)

Dans une fiole volumétrique de 500 ml en PP contenant environ 400 ml d'eau et 1,0 ml de HNO₃ concentré de qualité SeastarTM (cf. 6.5), introduire 0,5 ml de chacune des solutions certifiées de 1 000 mg/l suivantes : rhodium (cf. 6.27), indium (cf. 6.28), cérium (cf. 6.29), terbium (cf. 6.30) et thorium (cf. 6.31). Ajouter également 5,0 ml de la solution certifiée de 1 000 mg/l de germanium (cf. 6.26) et 1,0 ml de la solution certifiée de 1 000 mg/l de scandium (cf. 6.25). Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement.

- 6.34. Solution de travail d'étalon interne (SI)

Dans une fiole volumétrique de 1 000 ml en PP contenant environ 800 ml d'eau, introduire 25 ml de la solution mère d'étalon interne (mère SI 1) (cf. 6.33) et 5 ml de la solution certifiée de 100 mg/l de lithium⁶ (cf. 6.32). Ajouter par la suite 2,0 ml de HNO₃ concentré de qualité SeastarTM (cf. 6.5). Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée environ 6 mois à la température ambiante.

- 6.35. Solution de rinçage pour les métaux, HNO₃, 0,2 % V/V

Dans une fiole volumétrique de 2 000 ml contenant environ 500 ml d'eau, ajouter 4 ml de HNO₃ concentré de qualité SeastarTM (cf. 6.5) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée environ 6 mois à la température ambiante.

- 6.36. Savon Extran[®] à 2 % (V/V)

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, sont suivies pour 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 SPÉCIALE DU MATÉRIEL

La seule particularité est d'utiliser des fioles volumétriques et des tubes en plastique (PP, LDPE ou HDPE), notamment pour les analyses de bore.

7.2. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Transvider une partie aliquote de l'échantillon directement dans un tube de 12 ml en PP pour le dosage et placer sur le carrousel selon la séquence d'analyse.

7.3. DOSAGE

Le dosage des échantillons est effectué à l'aide d'un spectromètre de masse couplé à une source d'émission au plasma d'argon de marque Perkin Elmer Sciex, modèle Elan DRC II. L'étalonnage, de type linéaire, est réalisé au début de chaque séquence à l'aide des solutions préparées (cf. 6.24). L'analyse s'effectue selon les modes et masses identifiés dans le tableau suivant.

Élément	Mode	Masse	Étalon interne utilisé
As*	Standard	74,922	Ge
As	DRC NH ₃	74,922	Rh
B	Standard	11,009	⁶ Li
Ba	Standard	137,905	Tb
Cd	Standard	110,904	Rh
⁵³ Cr*	DRC NH ₃	52,941	Sc
⁵² Cr	DRC NH ₃	51,941	Rh
⁶³ Cu	Standard	62,930	Ge
⁶⁵ Cu*	DRC NH ₃	64,928	Rh
Pb	Standard	207,977	Th
Sb	Standard	120,904	Rh
Se	DRC NH ₃	77,917	Rh
U	Standard	238,050	Th

* Utiliser pour confirmation d'effet de matrice.

Les paramètres analytiques de l'appareil sont les suivants :

- Débit des échantillons : 0,5 ml/min
- Débit des solutions de rinçage (cf. 6.35) : 1 ml/min
- Rinçage entre les échantillons : 2 ml/min durant 200 s
- Débit du gaz auxiliaire : 1,2 ml/min
- Débit du gaz de plasma : 15 ml/min
- Voltage de la lentille : 6,25 V (peut varier entre 5 et 10 V)
- RF ICP : 1 100 W
- Voltage analogue : environ -1 775 V
- Voltage d'impulsion : environ 1 050 V
- Débit des gaz dans la chambre de réaction :
 - As = 0,1 ml/min NH₃
 - Cr = 0,5 ml/min NH₃
 - Cu = 0,5 ml/min NH₃
 - Se = 0,3 ml/min O₂ et NH₃
- Nébuliseur de type micronébuliseur avec chambre cyclonique et cône de platine.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont obtenus directement à l'aide du logiciel; ils sont calculés en mg/l ou µg/l à l'aide d'une régression linéaire de la réponse des étalons et sont corrigés par les étalons internes. Au besoin, réintégrer les données en suivant le programme du logiciel. Le cas échéant, multiplier par le facteur de dilution.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Élément de contrôle	Critère d'acceptabilité
Matériaux de référence	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de la moyenne ± 2 écarts type. Une vérification du processus est amorcée lorsque le résultat est compris entre ± 2 et ± 3 écarts type.
Duplicata et répliqués	Le pourcentage de la différence entre le résultat parent et le duplicata (ou répliqué) divisé par le résultat moyen doit être inférieur à 20 %.
Blanc	La valeur du blanc ne doit pas dépasser la limite de quantification. Les résultats des échantillons sont corrigés en fonction du blanc.
Ajouts dosés	Le pourcentage de récupération doit être entre 80 % et 120 %.
Courbe d'étalonnage	La courbe d'étalonnage est considérée comme étant linéaire et est acceptée si son coefficient de corrélation (r) est supérieur 0,995.

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

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 3125 B Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) Method*, 22nd Edition, 2012.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

GOUVERNEMENT DU QUÉBEC. 2001, *Règlement sur la qualité de l'eau potable*, Gazette officielle du Québec, 13 juin 2001, 133^e année, no. 24, p. 3561-3583, partie 2 : Lois et règlements, 2001.

GOUVERNEMENT DU QUÉBEC. 2012, *Règlement modifiant le Règlement sur la qualité de l'eau potable*, chapitre Q-2, r. 40, Gazette officielle du Québec, 144(8) : 849-874, 2012. [<http://www.mddefp.gouv.qc.ca/eau/potable/reglement/rqep-go20120222.pdf>]

MINISTÈRE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE, DE L'ENVIRONNEMENT, DE LA FAUNE ET DES PARCS. *Critères de qualité de l'eau de surface*, 3^e édition, Québec, Direction du suivi de l'état de l'environnement, ISBN 978-2-550-68533-3 (PDF), 510 p. et 16 annexes, 2013.