

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT,
DE LA LUTTE CONTRE
LES CHANGEMENTS CLIMATIQUES,
DE LA FAUNE ET DES PARCS

Méthode d'analyse

MA. 203 – Mét. ICP-MSMS
2023-04-20 (révision 2)

Détermination des métaux dans l'eau :
méthode par spectrométrie de masse en tandem et
source ionisante au plasma d'argon (ICP-MSMS)

Coordination et rédaction

Cette publication a été réalisée par la Direction générale de la coordination scientifique et du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (DGCSCEAEQ) du ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs (MELCCFP). Elle a été produite par la Direction des communications du MELCCFP.

Renseignements

Téléphone : 418 521-3830
1 800 561-1616 (sans frais)

Télécopieur : 418 646-5974
Formulaire : www.environnement.gouv.qc.ca/formulaires/reenseignements.asp
Internet : www.environnement.gouv.qc.ca

Pour obtenir un exemplaire du document :

Direction générale de la coordination scientifique et du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec du ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs

675, boul. René-Lévesque Est, 4^e étage, boîte 23
Québec (Québec) G1R 5V7
Téléphone : 418 521-3848

Ou

Visitez notre site Web : www.environnement.gouv.qc.ca

Dépôt légal – 2023
Bibliothèque et Archives nationales du Québec
ISBN 978-2-550-94270-2 (PDF)

Tous droits réservés pour tous les pays.

© Gouvernement du Québec – 2023

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
1. Domaine d'application	2
2. Principe et théorie	2
3. Interférences	3
4. Conservation	3
5. Matériel et appareillage	3
6. Réactifs et étalons	4
7. Protocole d'analyse	7
7.1 Préparation du matériel	7
7.2 Préparation des échantillons	7
7.3 Dosage	7
8. Calcul et expression des résultats	8
9. Critères d'acceptabilité	9
10. Bibliographie	9

Introduction

La présence de métaux à l'état soluble dans l'environnement est principalement liée à l'action des agents atmosphériques sur le sol. À cette source naturelle s'ajoutent les rejets liquides industriels, municipaux et agricoles de même que les émissions liées à la lixiviation des déchets. Enfin, les rejets atmosphériques des cheminées utilisées dans certains procédés industriels contiennent diverses substances solides ou volatiles qui renferment des métaux et des métalloïdes.

Plusieurs écosystèmes nécessitent la présence de métaux, notamment le potassium, le calcium et le magnésium. À des concentrations relativement faibles, la présence d'oligoéléments, comme le zinc, est bénéfique pour la croissance des plantes. Toutefois, plusieurs métaux peuvent présenter des risques pour l'environnement, comme l'arsenic, le cadmium, le plomb et le mercure. La présence de métaux toxiques dans l'environnement est généralement associée à une contamination du milieu, et l'analyse chimique permet d'en mesurer la concentration.

1. Domaine d'application

Cette méthode sert à déterminer les métaux solubles à l'acide ou dissous dans les eaux souterraines, les eaux de surface et l'eau potable. Les limites inférieures et supérieures sont indiquées dans le tableau suivant :

Élément	Limite inférieure (mg/l)	Limite supérieure (mg/l)
Ag	0,0003	0,5
Al	0,005	2,5
B	0,002	2,5
Ba	0,0003	2,5
Be	0,0009	1,0
Ca	0,02	50
Cd	0,0003	1,25
Co	0,001	2,5
Cr	0,001	2,5
Cu	0,001	2,5
Fe	0,001	2,5
K	0,03	25
Li	0,001	2,5
Mg	0,02	50
Mn	0,0002	2,5
Mo	0,002	2,5
Na	0,02	50
Ni	0,001	2,5
Pb	0,004	2,5
Si	0,002	2,5
Sr	0,0002	2,5
V	0,0003	2,5
Zn	0,004	2,5

On peut étendre le domaine d'application au-delà de ces limites supérieures, par dilution de l'échantillon ou en validant l'extrapolation par le dosage de solutions étalons ou de matériaux de référence certifiés.

2. Principe et théorie

Le dosage est effectué à l'aide d'un spectromètre de masse en tandem et source ionisante au plasma d'argon (ICP-MSMS). L'échantillon aqueux est entraîné via une pompe péristaltique et transformé en aérosol par un nébuliseur. Les fines gouttelettes ainsi créées sont aspirées dans un plasma d'argon à haute température dans lequel les métaux sont séchés, atomisés et ionisés.

Par la suite, ces métaux ionisés sont dirigés vers le spectromètre de masse via l'interface des cônes d'échantillonnage. Passé ces cônes, les ions sont guidés par une série de lentilles chargées jusqu'au premier quadrupôle, un filtre magnétique, qui laissera passer seulement les masses d'intérêt. Une fois le premier quadrupôle franchi, les métaux ionisés entreront dans la cellule à réaction, où différents gaz pourront être introduits pour éliminer les interférences. Après cette cellule, les métaux ionisés passeront par un second quadrupôle qui sélectionnera les masses qui seront acheminées vers le spectre de masse de l'instrument. Une fois passé ce second filtre, la

quantité de métaux ionisés sera comptée par le détecteur en fonction de leur ratio masse/charge. Les concentrations des éléments sont déterminées par la comparaison des intensités respectives de l'échantillon et des solutions étalons.

3. Interférences

Les interférences les plus fréquentes sont celles de types polyatomique (formation d'ions moléculaires à partir des éléments contenus dans l'échantillon) et isobarique (même masse atomique pour deux éléments différents). Les interférences isobariques peuvent être éliminées par le logiciel de l'appareil à l'aide d'équations de correction ou, comme les interférences polyatomiques, à l'aide de la cellule réactionnelle.

4. Conservation

Un échantillon représentatif est prélevé dans un contenant de plastique. Il faut acidifier l'échantillon à $\text{pH} < 2$ en ajoutant 0,5 ml d'une solution de HNO_3 50 % (V/V) par 125 ml d'échantillon. L'échantillon est conservé à 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

Si l'échantillon doit être filtré, il faut utiliser un filtre de 0,45 μm (ou au choix du client); le délai de conservation entre le prélèvement et la filtration est de 24 heures. Après la filtration, l'échantillon est acidifié avec l'agent de préservation, 0,5 ml de HNO_3 50 % (V/V) pour 125 ml. Il doit être conservé à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

5. Matériel et appareillage

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

- 5.1. Spectromètre d'émission au plasma d'argon couplé à un spectromètre de masse en tandem de marque Agilent, modèle 8800
- 5.2. Système d'introduction ISIS avec boucle d'injection de 900 μl
- 5.3. Chambre de nébulisation de type Scott avec refroidisseur
- 5.4. Nébuliseur concentrique de type MicroMist
- 5.5. Échantillonneur de marque Agilent, modèle ASX-500 series
- 5.6. Logiciel d'exploitation MassHunter de marque Agilent
- 5.7. Tubes de 10 ml en polypropylène (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.

À moins d'indication contraire, les solutions peuvent être conservées à la température de la pièce.

- 6.1. Argon, Ar (CAS n° 7440-37-1)
- 6.2. Oxygène 99,999 %, O₂ (CAS n° 7782-44-7)
- 6.3. Hydrogène 5.0, H₂ (CAS n° 1333-74-0)
- 6.4. Hélium 5.0, He (CAS n° 7440-59-7)
- 6.5. Acide nitrique (qualité PlasmaPURE ou l'équivalent), HNO₃ (CAS n° 7607-37-2)
- 6.6. Acide chlorhydrique (qualité trace métal), HCl (CAS n° 7697-01-1)
- 6.7. Solution étalon de bore de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCAL), B (CAS n° 7440-42-8)
- 6.8. Solution étalon de calcium de 10 000 mg/l (qualité PlasmaCAL), Ca (CAS n° 7440-70-2)
- 6.9. Solution étalon de silice de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCAL), Si (CAS n° 16919-19-0)
- 6.10. Solution étalon de lithium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCAL), Li (CAS n° 7439-93-2)
- 6.11. Solution étalon de magnésium de 10 000 mg/l (qualité PlasmaCAL), Mg (CAS n° 7439-95-4)
- 6.12. Solution étalon de molybdène de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCAL), Mo (CAS n° 7439-98-7)
- 6.13. Solution étalon de sodium de 10 000 mg/l (qualité PlasmaCAL), Na (CAS n° 7440-23-5)
- 6.14. Solution étalon de strontium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCAL), Sr (CAS n° 7440-24-6)
- 6.15. Solution étalon d'indium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCAL), In (CAS n° 7440-74-6)
- 6.16. Solution étalon de bismuth de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCAL), Bi (CAS n° 7440-69)
- 6.17. Solution commerciale A, contenant 20 mg/l Ag, 100 mg/l Ba, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb Zn, 40 mg/l Be 50 mg/l Cd
- 6.18. Solution commerciale B, contenant 100 mg/l Al, Cr V, 1 000 mg/l Ca, Mg, Na et K

6.19. Solution de rinçage HNO₃ 1 % (V/V) et HCl 0,5 % (V/V)

Dans un contenant de nalgène de 1 litre contenant environ 500 ml d'eau, introduire 10 ml de HNO₃ concentré et 5 ml de HCl concentré. Compléter jusqu'à la marque avec de l'eau.

Cette solution se conserve jusqu'à épuisement.

6.20. Solution de HNO₃ 0,2 % (V/V) (blanc, calibration et liquide porteur (*carrier*))

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml contenant environ 500 ml d'eau, ajouter 2 ml de HNO₃ concentré et compléter jusqu'à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve jusqu'à épuisement.

6.21. Solution de 100 mg/l de Sr, B, Mo, Li et Si

Dans un tube jaugé de 50 ml, ajouter 5 ml des solutions commerciales de 1 000 mg/l de strontium, de bore, de molybdène, de lithium et de silice. Compléter jusqu'à 50 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve jusqu'à épuisement.

6.22. Solutions étalons

Les fioles jaugées utilisées sont en polypropylène. Les solutions peuvent être conservées 6 mois.

Solutions étalons	Volumes (µl)						
	1	2	3	4	5	6	7
Solution commerciale A Ag, Ba, Be, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn	125	250	500	1 000	2 000	5 000	–
Solution commerciale B Al, Cr, V, Ca, Mg, Na et K	125	250	500	1 000	2 000	5 000	–
Solution de 100 mg/l Sr, B, Mo, Li et Si	125	250	500	1 000	2 000	5 000	–
Solutions mères 10 000 mg/l Ca, Mg et Na	–	–	–	–	–	–	1 000
HNO ₃ conc.	480	460	410	220	40	–	250
Volume final (ml)	250	250	250	200	200	200	200

Concentration des métaux dans les solutions étalons

Métal	Concentrations (mg/l)						
	1	2	3	4	5	6	7
Ag	0,01	0,02	0,04	0,10	0,20	0,50	-
Al	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	2,5	-
B	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	2,5	-
Ba	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	2,5	-
Be	0,02	0,04	0,08	0,20	0,40	1,0	-
Ca	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	25	50
Cd	0,025	0,05	0,10	0,25	0,50	1,25	-
Co	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	2,5	-
Cr	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	2,5	-
Cu	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	2,5	-
Fe	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	2,5	-
K	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	25	-
Li	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	2,5	-
Mg	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	25	50
Mn	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	2,5	-
Mo	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	2,5	-
Na	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	25	50
Ni	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	2,5	-
Pb	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	2,5	-
Si	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	2,5	-
Sr	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	2,5	-
V	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	2,5	-
Zn	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	2,5	-

6.23. Solution mère d'étalon interne de 1 mg/l

Dans une fiole jaugée de 500 ml contenant environ 400 ml d'eau, ajouter 1,0 ml de HNO₃ concentré et 0,5 ml des solutions commerciales d'indium et de bismuth. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement.

6.24. Solution de travail de l'étalon interne de 25 µg/l

Dans une fiole jaugée de 500 ml contenant environ 400 ml d'eau, ajouter 12,5 ml de la solution mère d'étalon interne et 1,0 ml de HNO₃ concentré. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement.

7. Protocole d'analyse

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, document DR-12-SCA-01, sont suivies pour assurer 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 du matériel

Aucune préparation n'est nécessaire.

7.2 Préparation des échantillons

Transvider une partie aliquote de l'échantillon directement dans un tube de 10 ml en PP pour le dosage et placer celui-ci sur l'échantillonneur automatique selon la séquence d'analyse.

7.3 Dosage

Le dosage des échantillons et des éléments du contrôle de la qualité est effectué à l'aide d'un spectromètre de masse en tandem couplé à une source d'émission au plasma d'argon. L'étalonnage, de type linéaire, est réalisé à l'aide des solutions étalons lors de chaque séquence d'analyse. L'analyse s'effectue aux masses déterminées en utilisant des gaz pour certains métaux selon les informations contenues dans le tableau suivant. Le choix des masses et des modes de gaz et les étalons internes retenus peuvent varier en fonction des échantillons et des séquences d'analyse.

Modes d'analyse

Élément	Masse	Mode 1	Mode 2	Mode 3
Ag	107	Sans gaz	He	H ₂
Al	27	He	O ₂ 27→43	
B	11	Sans gaz	He	H ₂
Ba	137	Sans gaz	He	
Ba	138	Sans gaz	He	
Be	9	Sans gaz	He	H ₂
Ca	43	Sans gaz	H ₂	
Ca	44	Sans gaz	H ₂	
Cd	111	Sans gaz	He	
Co	59	Sans gaz	He	O ₂ 59→75
Cr	52	He	O ₂ 52→68	
Cu	63	Sans gaz	He	
Cu	65	Sans gaz	He	
Fe	56	He	H ₂	O ₂ 56→72
K	39	Sans gaz	He	H ₂
Li	7	Sans gaz	He	H ₂
Mg	24	Sans gaz	He	H ₂
Mn	55	He	O ₂ 55→71	
Mo	98	Sans gaz	H ₂	O ₂ 98→114
Na	23	Sans gaz	He	H ₂
Ni	60	He	H ₂	
Pb	208	Sans gaz	He	
Si	28	Sans gaz	H ₂	O ₂ 28→44
Sr	88	Sans gaz	He	O ₂ 88→104
V	51	O ₂ 51→67	He	
Zn	64	He	H ₂	
Zn	66	He	H ₂	

8. Calcul et expression des résultats

Les résultats sont obtenus directement avec le logiciel; ils sont calculés en mg/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

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Matériaux de référence	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de la moyenne ± 2 écarts types. Une vérification du processus est amorcée lorsque le résultat est compris entre ± 2 et ± 3 écarts types.
Duplicata et répliqués	Le pourcentage de la différence entre le résultat parent et le duplicata (ou répliqués) divisé par le résultat moyen doit être inférieur à 10 %.
Blanc	La valeur du blanc ne doit pas dépasser la limite de quantification.
Ajouts dosés	Le pourcentage de récupération doit être entre 80 et 120 %.
Courbe d'étalonnage	La courbe d'étalonnage est considérée comme linéaire et est acceptée si son coefficient de corrélation (r) est supérieur à 0,995.

10. Bibliographie

NOTE – Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, se référer à la dernière édition du document.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 3125 Metals by Inductively Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) Method*, 23^e édition, édition courante.

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 de la Lutte contre les changements climatiques, édition courante.
[\[http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf\]](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 de la Lutte contre les changements climatiques, édition courante.
[\[http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf\]](http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf).



**Environnement,
Lutte contre
les changements
climatiques,
Faune et Parcs**

Québec 