

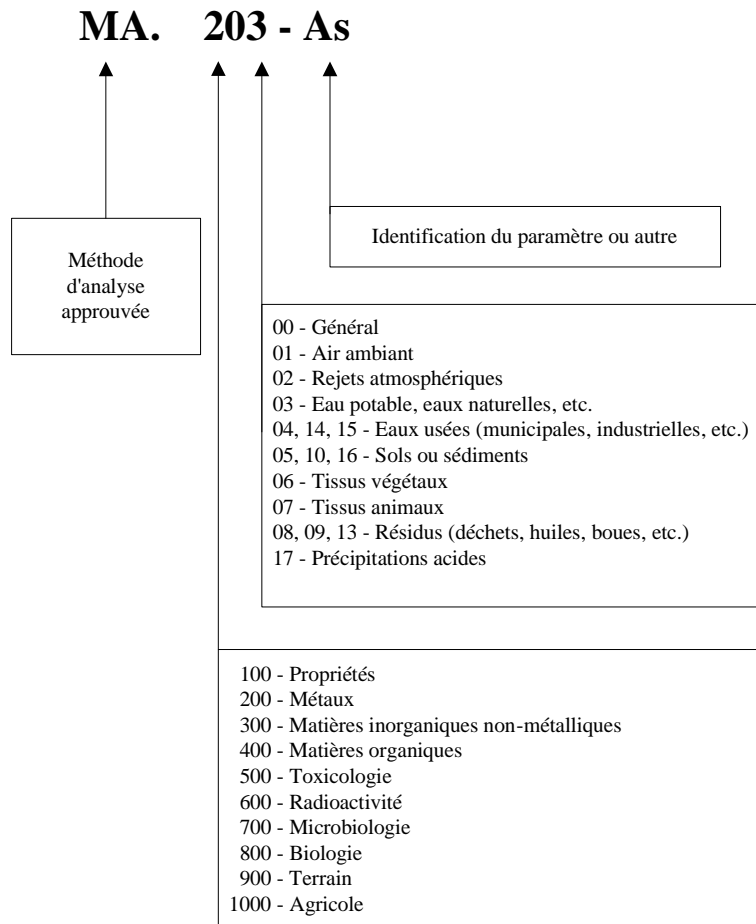
# Méthode d'analyse



## MA. 203 – Mét.Tra 2.0

Détermination des métaux à l'état de trace dans l'eau :  
méthode par spectrométrie d'émission au plasma  
d'argon et détection par spectrométrie de masse  
couplé au système SC-FAST

# 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

## Référence à citer :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.  
*Détermination des métaux à l'état de trace dans l'eau : méthode par spectrométrie d'émission au plasma d'argon et détection par spectrométrie de masse couplé au SC-FAST, MA. 203 – Mét.tra 2.0, rév. 2,* Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2015, 12 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@mddelcc.gouv.qc.ca

© Gouvernement du Québec, 2015

## TABLE DES MATIÈRES

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



## 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 de déchets. Enfin, les rejets atmosphériques des cheminées de certains procédés industriels contiennent diverses substances solides ou volatiles qui renferment des métaux et des métalloïdes.

### 1. DOMAINE D'APPLICATION

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

Élément	Limite inférieure (µg/l)	Limite supérieure (µg/l)
Br	0,5	1 000
I	0,5	50
Li	0,06	40
P	2	50
Pd	0,007	75
Pt	0,006	100
Si	3	10 000
Sn	0,01	1 000
Tl	0,009	1 000

### 2. PRINCIPE ET THÉORIE

Le dosage est effectué avec un spectromètre à émission au plasma d'argon couplé à un spectromètre de masse (ICP-MS). L'échantillon est entraîné dans ce plasma où les métaux y sont atomisés et ionisés à des températures pouvant atteindre 10 000 K. Par la suite, les métaux ionisés sont dirigés dans un spectromètre de masse où ils seront séparés 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 les interférences de type polyatomique et isobarique. 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'une solution de travail d'étalon interne.

## 4. CONSERVATION

### 4.1. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique. Acidifier l'échantillon à  $\text{pH} < 2$  en ajoutant 0,5 ml d'une solution de  $\text{HNO}_3$  50 % (V/V) par 125 ml d'échantillon. Conserver à 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 d'émission au plasma d'argon couplé à un spectromètre de masse de marque Perkin Elmer Sciex, modèle Elan DRC II
- 5.2. Système  $\text{PC}^3$ -FAST de marque ESI
  - 5.2.1 Chambre de nébulisation refroidie de type cyclonique de marque ESI
  - 5.2.2 Micronébuliseur de marque ESI
  - 5.2.3 Système de valves et boucle d'injection de 500  $\mu\text{l}$
- 5.3. Échantillonneur modèle SC-4 muni du système d'injection SC-FAST de marque ESI
- 5.4. Logiciel d'exploitation Elan de marque Perkin Elmer Sciex
- 5.5. Logiciel d'exploitation échantillonneur ESI SC
- 5.6. Tubes de 12 ml et bouchons en polypropylène (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 ultrapure.

- 6.1. Argon, Ar (CAS n° 7440-37-1)
- 6.2. Acide nitrique (qualité trace métal ou équivalent),  $\text{HNO}_3$  (CAS n° 7607-37-2)
- 6.3. Solution étalon de brome de 1 000 mg/l, Br (CAS n° 10097-32-2)

- 6.4. Sel d'iodure de potassium de pureté de 99,99 %, KI (CAS n° 7681-11-0)
- 6.5. Solution étalon de lithium de 1 000 mg/l, Li (CAS n° 7439-93-2)
- 6.6. Solution étalon de phosphore de 1 000 mg/l, P (CAS n° 7723-12-0)
- 6.7. Solution étalon de palladium de 1 000 mg/l, Pd (CAS n° 7440-05-3)
- 6.8. Solution étalon de platine de 1 000 mg/l, Pt (CAS n° 7440-06-4)
- 6.9. Solution étalon de silicium de 1 000 mg/l, Si (CAS n° 7440-21-3)
- 6.10. Solution étalon d'étain de 1 000 mg/l, Sn (CAS n° 7440-31-5)
- 6.11. Solution étalon de thallium de 1 000 mg/l, Tl (CAS n° 7440-28-0)
- 6.12. **Solution de HNO<sub>3</sub> 0,2 % (blanc calibration, solution de rinçage et liquide porteur « carrier »)**

**Dans une fiole volumétrique en polypropylène (PP) de 1000 ml contenant environ 500 ml d'eau, ajouter 2,0 ml de HNO<sub>3</sub> concentré (cf. 6.2) et compléter à 1000 ml avec de l'eau.**

**Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement.**

- 6.13. Solution mère d'iode à 1 000 mg/l

Peser précisément 1,3081 g d'un sel de KI de pureté de 99,99 % (cf. 6.4) et transférer dans une fiole volumétrique en **PP** de 1 000 ml contenant environ 900 ml d'eau. Compléter à **1 000 ml** avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée 6 mois à la température ambiante.

- 6.14. Solution mère de silicium à 100 mg/l

Dans une fiole volumétrique en **PP** de 50 ml contenant environ 20 ml d'eau, introduire **5,0 ml** de la solution étalon de silicium de 1 000 mg/l (cf. 6.9). Ajouter 100 µl de HNO<sub>3</sub> concentré (cf. 6.2) et compléter à **50 ml** avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée 6 mois à la température ambiante.

- 6.15. Solution mère de palladium à 100 µg/l

Dans une fiole volumétrique en **PP** de 200 ml contenant environ 150 ml d'eau, introduire 20 µl de la solution étalon de palladium de 1 000 mg/l (cf. 6.7). Ajouter **2,0 ml** de HNO<sub>3</sub> concentré (cf. 6.2) et compléter à **200 ml** avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée 24 heures à la température ambiante.

6.16. Solution mère d'étain à 1 000 µg/l

Dans une fiole volumétrique en **PP** de 250 ml contenant environ 200 ml d'eau, introduire 250 µl de la solution étalon d'étain de 1 000 mg/l (cf. 6.10). Ajouter par la suite 500 µl de HNO<sub>3</sub> concentré (cf. 6.2) et compléter à **250 ml** avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée 24 heures à la température ambiante.

6.17. Solution mère à 1 000 µg/l de brome et d'iode et à 5 000 µg/l de phosphore

Dans une fiole volumétrique en **PP** de 250 ml contenant environ 200 ml d'eau, introduire 250 µl de la solution étalon de brome de 1 000 mg/l (cf. 6.3), 250 µl de la solution étalon d'iode de 1 000 mg/l (cf. 6.13) et 1 250 µg/l de la solution étalon de phosphore de 1 000 mg/l (cf. 6.6). Compléter à **250 ml** avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée 6 mois à la température ambiante.

6.18. Solution mère à 100 µg/l de platine et à 1 000 µg/l de lithium et de thallium

Dans une fiole volumétrique en **PP** de 1 000 ml contenant environ 500 ml d'eau, introduire 100 µl de la solution étalon de platine de 1 000 mg/l (cf. 6.8), **1,0 ml** de la solution étalon de lithium de 1 000 mg/l (cf. 6.5) et **1,0 ml** de la solution étalon de thallium de 1 000 mg/l (cf. 6.11). Compléter à **1 000 ml** avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée 6 mois à la température ambiante.

6.19. Solutions étalons de travail

Utiliser des fioles volumétriques en **PP** et introduire les volumes indiqués ci-dessous des solutions étalons. Compléter au trait de jauge avec de l'eau. **Ces solutions peuvent** être conservées 24 heures à la température ambiante. Par contre, si l'analyse de l'étain et du palladium n'est pas requise, ces solutions peuvent être conservées 6 mois à la température ambiante.



Solutions	Volume à ajouter (ml)				
	Étalon 1	Étalon 2	Étalon 3	Étalon 4	Étalon 5
Si (cf. 6.14)	0,25	0,2	0,5	1,0	2,5
Pd (cf. 6.15)	0,25	0,2	0,5	1,0	2,5
Sn (cf. 6.16)	0,25	0,2	0,5	1,0	2,5
Pt, Li, Tl (cf. 6.18)	0,25	0,2	0,5	1,0	2,5
	Étalon 6	Étalon 7	Étalon 8	Étalon 9	Étalon 10
Solution étalon mère Br, I et P (cf. 6.17)	0,25	0,2	0,50	1,0	5,0
HNO <sub>3</sub> (cf. 6.2)	0,5	0,2	0,2	0,2	0,2
Volume final	250	100	100	100	100

#### Concentration des métaux dans les étalons de dosage

Métaux	Concentrations (µg/l)				
	Étalon 1	Étalon 2	Étalon 3	Étalon 4	Étalon 5
Si	100	200	500	1 000	2 500
Pd	0,1	0,2	0,5	1,0	2,5
Sn	1,0	2,0	5,0	10	25
Pt	0,1	0,2	0,5	1,0	2,5
Li	1,0	2,0	5,0	10	25
Tl	1,0	2,0	5,0	10	25
	Étalon 6	Étalon 7	Étalon 8	Étalon 9	Étalon 10
Br	1,0	2,0	5,0	10	50
I	1,0	2,0	5,0	10	50

- 6.20. Solution de scandium certifiée de 1 000 mg/l, Sc (CAS n° 7440-20-2)
- 6.21. Solution de germanium certifiée de 1 000 mg/l, Ge (CAS n° 7440-56-4)
- 6.22. Solution de rhodium certifiée de 1 000 mg/l, Rh (CAS n° 7440-16-6)
- 6.23. Solution d'indium certifiée de 1 000 mg/l, In (CAS n° 7440-74-6)
- 6.24. Solution de cérium certifiée de 1 000 mg/l, Ce (CAS n° 7440-45-1)
- 6.25. Solution de terbium certifiée de 1 000 mg/l, Tb (CAS n° 7440-27-9)
- 6.26. Solution de thorium certifiée de 1 000 mg/l, Th (CAS n° 7440-29-1)
- 6.27. Solution d'yttrium certifiée de 1 000 mg/l, Y (CAS n° 7440-65-5)

#### 6.28. Solution mère d'étalon interne

Dans une fiole volumétrique de 500 ml en PP contenant environ 400 ml d'eau, **ajouter** 1,0 ml de HNO<sub>3</sub> concentré (cf. 6.2) **et** introduire 0,5 ml de chacune des solutions certifiées de 1 000 mg/l suivantes : rhodium (cf. 6.22), indium (cf. 6.23), cérium (cf. 6.24), terbium (cf. 6.25), thorium (cf. 6.26) et yttrium (cf. 6.27). Ajouter **ensuite** 5,0 ml de la solution certifiée de 1 000 mg/l de germanium (cf. 6.21) et 1,0 ml de la solution certifiée de 1 000 mg/l de scandium (cf. 6.20). Compléter **à 500 ml** avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée 6 mois à la température ambiante.

#### 6.29. Solution de travail étalon interne

Dans une fiole volumétrique de 1 000 ml en PP contenant environ 800 ml d'eau, introduire 26 ml de la solution mère d'étalon interne (cf. 6.28). Ajouter 2,0 ml de HNO<sub>3</sub> concentré (cf. 6.2). Compléter **à 1 000 ml** avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée 6 mois à la température ambiante.

### 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 DU MATÉRIEL

**Aucune préparation n'est nécessaire.**

#### 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 l'échantillonneur selon la séquence d'analyse.**

#### 7.3. DOSAGE

**Le dosage des échantillons et des éléments du contrôle de la qualité sont effectués à l'aide d'un spectromètre de masse couplé à une source d'émission au plasma d'argon. L'étalonnage, de type linéaire, est réalisé à chaque séquence d'analyse, à l'aide des solutions étalon (cf. 6.19). L'analyse s'effectue selon les modes et les masses déterminés dans le tableau suivant.**

Élément	Mode	Masse
Br	Standard	79
I	Standard	127
Li	Standard	7
P	Standard	31
Pd	Standard	108
Pt	Standard	195
Si	Standard	28
Sn	Standard	120
Tl	Standard	205

Les paramètres analytiques de l'appareil sont les suivants :

- Débit des échantillons : 150µl/min
- Rinçage entre les échantillons :
  - o boucle de 0,5 ml : 4 sec.
- Débit du gaz auxiliaire : 1,2 ml/min
- Débit du gaz de plasma : 15 ml/min
- Pompe péristaltique :
  - o Échantillon : tube orange-vert
  - o Étalon interne : tube orange-vert
  - o Drain : tube gris-gris ou plus élevé
- 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
- Cône de nickel **ou platine si l'élément n'est pas demandé**
- Chambre de nébulisation refroidie
- Méthode : **Mét-tr-2**

## 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 $\pm 2$ écarts types. Une vérification du processus est amorcée lorsque le résultat est compris entre $\pm 2$ et $\pm 3$ écarts types.
Duplicatas et réplcats	Le pourcentage de la différence entre le résultat parent et le duplicata (ou réplcat) 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 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*, 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](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](http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf)]