

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

Méthode d'analyse

MA. 203 – Mét. T. Rares

2023-04-28 (révision 4)

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

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 978-2-550-94238-2 (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 | 3 |
| 3. Interférence | 3 |
| 4. Conservation | 3 |
| 5. Appareillage | 3 |
| 6. Réactifs et étalons | 4 |
| 7. Protocole d'analyse | 6 |
| 7.1 Préparation du matériel | 6 |
| 7.2 Métaux dissous et solubles à l'acide | 6 |
| 7.3 Extraction des métaux | 6 |
| 7.4 Préparation des échantillons | 7 |
| 7.5 Dosage | 7 |
| 8. Calcul et expression des résultats | 8 |
| 9. Critères d'acceptabilité | 8 |
| 10. Bibliographie | Erreur ! Signet non défini. |

Introduction

Les terres rares regroupent les 15 éléments des lanthanides ainsi que le scandium et l'yttrium. Peu connues, elles font néanmoins partie intégrante de notre société moderne. On retrouve des terres rares dans presque tous les appareils électroniques, dans les énergies vertes et dans l'industrie militaire.

La Chine est le principal producteur mondial de terres rares et, au cours des dernières années, elle a décidé de limiter ses exportations, créant ainsi une augmentation des prix. Il y a donc actuellement une recherche mondiale de nouveaux gisements. Le Québec possède plusieurs gisements d'intérêt.

1. Domaine d'application

Cette méthode sert à déterminer la concentration des terres rares dissoutes, solubles à l'acide et extractibles dans l'eau potable, les eaux souterraines et les eaux de surface.

| Élément | Limite inférieure (µg/l) | Limite supérieure (µg/l) |
|---------|--------------------------|--------------------------|
| Li | 0,01 | 2,0 |
| Ce | 0,002 | 2,0 |
| Dy | 0,003 | 2,0 |
| Eu | 0,003 | 2,0 |
| Er | 0,004 | 2,0 |
| Gd | 0,004 | 2,0 |
| Ho | 0,002 | 2,0 |
| La | 0,002 | 2,0 |
| Lu | 0,001 | 2,0 |
| Nb | 0,002 | 2,0 |
| Nd | 0,004 | 2,0 |
| Pr | 0,002 | 2,0 |
| Sc | 0,003 | 2,0 |
| Sm | 0,003 | 2,0 |
| Tb | 0,002 | 2,0 |
| Tm | 0,001 | 2,0 |
| Yb | 0,004 | 2,0 |
| Y | 0,003 | 2,0 |
| Th | 0,002 | 2,0 |
| U | 0,001 | 2,0 |

Le domaine d'application peut être étendu au-delà de cette limite supérieure, par dilution de l'échantillon.

2. Principe et théorie

Le dosage est effectué à l'aide d'un spectromètre de masse en tandem à source ionisante au plasma d'argon (ICP-MS-MS). L'échantillon est entraîné dans un plasma d'argon par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique et d'un nébuliseur. Les métaux contenus dans l'échantillon sont atomisés et ionisés dans le plasma. Un premier quadropôle permet de sélectionner la masse qui entrera dans la cellule réactionnelle où différents gaz pourront être utilisés pour éliminer les interférences isobariques et polyatomiques. Par la suite, un deuxième quadropôle sélectionnera les masses qui seront acheminées vers le spectromètre de masse de l'instrument.

La concentration d'un élément, à une masse spécifique, est déterminée par comparaison des quantités d'ions captés dans l'échantillon et dans les solutions étalons.

3. Interférence

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

4. Conservation

Un échantillon représentatif doit être prélevé et transvidé dans une bouteille en polyéthylène de haute densité (HDPE) ou en téflon (TFE). Cette bouteille doit contenir l'agent de préservation 1,88 ml HNO₃ concentré pour 125 ml, et 1,88 ml HCl concentré pour 125 ml d'échantillon sera ajouté à la réception de l'échantillon. Il faut conserver l'échantillon à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

Si l'échantillon doit être filtré, la filtration doit être réalisée sur le terrain à l'aide d'un filtre 0,45 µm et être préservée en fonction du volume filtré, soit HNO₃ 1,5 % concentré et HCl 1,5 % concentré.

5. Appareillage

- 5.1 Les marques de commerce figurant ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement.
- 5.2 Bloc digesteur de marque DigiPREP MS de SCP Science
- 5.3 Digitubes® de 50 ml et verres de montre
- 5.4 Spectromètre d'émission au plasma d'argon couplé à un spectromètre de masse en tandem de marque Agilent, modèle 8900
- 5.5 Chambre de nébulisation de type Scott avec refroidisseur
- 5.6 Nébuliseur concentrique de type MicroMist

- 5.7 Échantillonneur de marque Agilent, modèle [SPS4](#)
- 5.8 Logiciel d'exploitation MassHunter de marque Agilent
- 5.9 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 Acide nitrique (qualité trace métal), HNO₃ (CAS n° 7607-37-2)
- 6.4 Acide chlorhydrique (qualité trace métal), HCl (CAS n° 7697-01-1)
- 6.5 Solution étalon de lithium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCAL), Li (CAS n° 554-13-2)
- 6.6 Solution étalon de niobium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCAL), Nb (CAS n° 12062-13-4)
- 6.7 Solution étalon d'uranium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCAL), U (CAS n° 13520-83-7)
- 6.8 Solution étalon d'indium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCAL), In (CAS n° 7440-74-6)
- 6.9 [Solution étalon de bismuth de 1 000 mg/l \(qualité PlasmaCAL\), Bi \(CAS n° 7440-69-9\)](#)
- 6.10 Solution étalon commerciale de 10 mg/l contenant [les métaux suivants](#) : Ce, Dy, Eu, Er, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Yb, Y et Th (qualité PlasmaCAL)
- 6.11 Solutions de [liquide porteur](#) (*carrier*), de rinçage et blanc, HNO₃ 1,5 % (V/V) et HCl 1,5 % (V/V)

Dans une fiole volumétrique de 1 000 ml contenant environ 500 ml d'eau, ajouter 15 ml de HNO₃ concentré et 15 ml de HCl concentré et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée environ 6 mois.
- 6.12 Solution de rinçage pour l'échantillonneur, HNO₃ 1,0 % (V/V) et HCl 0,5 % (V/V)

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml contenant environ 800 ml d'eau, ajouter 10 ml de HNO₃ concentré et 5 ml de HCl concentré et compléter au trait de jauge.

Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement.

6.13 Solution mère de 5 000 µg/l en uranium et lithium

Dans une fiole jaugée de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau, ajouter 0,5 ml des solutions de 1 000 mg/l en uranium et lithium. Ajouter 0,2 ml de HNO₃ concentré. Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée 6 mois.

6.14 Solution intermédiaire de 100 µg/l en terres rares, uranium et lithium

Dans une fiole jaugée de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau, ajouter 1,0 ml de la solution combinée de 10 mg/l en terres rares et 2,0 ml de la solution mère de 5 000 µg/l en uranium et lithium. Ajouter 2,0 ml de HNO₃ concentré. Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée 6 mois.

6.15 Solution mère de 2 000 µg/l en niobium

Dans une fiole jaugée de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau, ajouter 0,2 ml de la solution de 1 000 mg/l en niobium. Ajouter 5,0 ml de HNO₃ concentré. Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution doit être refaite à chaque utilisation.

6.16 Solution intermédiaire de 100 µg/l en niobium

Dans une fiole jaugée de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau, ajouter 5,0 ml de la solution mère de 2 000 µg/l en niobium. Ajouter 5,0 ml de HNO₃ concentré. Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée 3 mois.

6.17 Solutions étalons

| Solution étalon | Volumes (ml) | | | | |
|---|--------------|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Solution intermédiaire de 100 µg/l en terres rares, U et Li | 0,25 | 0,5 | 1,0 | 2,5 | |
| Solution commerciale de 10 mg/l en terres rares | | | | | 0,1 |
| Solution mère de 5 000 µg/l en U et Li | | | | | 0,2 |
| Solution intermédiaire de 100 µg/l en Nb | 0,25 | 0,5 | 1,0 | 2,5 | |
| Solution mère de 2 000 µg/l en Nb | | | | | 0,5 |
| HNO ₃ conc. | 7,5 | 7,5 | 7,5 | 7,5 | 7,5 |
| HCl conc. | 7,5 | 7,5 | 7,5 | 7,5 | 7,5 |
| Volume final (ml) | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |

Les solutions étalons peuvent être conservées 3 mois.

Concentration des métaux dans les solutions étalons :

| Métaux | Concentrations (µg/l) | | | | |
|-----------------|-----------------------|----------|----------|----------|----------|
| | Étalon 1 | Étalon 2 | Étalon 3 | Étalon 4 | Étalon 5 |
| Métaux combinés | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 2,0 |

6.18 Solution mère d'étalon interne

Dans une fiole volumétrique de 500 ml contenant environ 400 ml d'eau, ajouter 1,0 ml de HNO₃ concentré et 0,5 ml des solutions de 1 000 mg/l d'indium et de bismuth. Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement.

6.19 Solution de travail de l'étalon interne

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 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 ainsi que la courbe d'étalonnage suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

7.1 Préparation du matériel

Aucune préparation du matériel n'est nécessaire.

7.2 Métaux dissous et solubles à l'acide

Les échantillons de métaux dissous et solubles à l'acide sont dosés directement.

7.3 Extraction des métaux

7.3.1 Dans un Digitube® gradué de 50 ml, mesurer 40 ml d'échantillon.

7.3.2 Placer sur le bloc digesteur, recouvrir d'un verre de montre et chauffer à 95 °C durant 120 minutes.

7.3.3 Laisser refroidir et jauger le Digitube® à 40 ml avec de l'eau ultrapure.

7.3.4 Agiter et laisser décanter.

7.4 Préparation des échantillons

Transvider une aliquote de l'échantillon extrait dans un tube de 10 ml pour le dosage. Placer sur l'échantillonneur selon la séquence d'analyse.

7.5 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 avec des gaz pour certains métaux selon les informations suivantes.

| Élément | Masse | Modes |
|---------|-------|-------------------|
| Li | 7 | Sans gaz |
| Sc | 45 | Oxygène |
| Ce | 140 | Sans gaz, oxygène |
| Dy | 163 | Sans gaz, oxygène |
| Eu | 151 | Sans gaz, oxygène |
| Er | 166 | Sans gaz, oxygène |
| Gd | 157 | Sans gaz, oxygène |
| Gd | 158 | Sans gaz, oxygène |
| Ho | 165 | Sans gaz, oxygène |
| La | 139 | Sans gaz, oxygène |
| Lu | 175 | Sans gaz, oxygène |
| Nb | 93 | Sans gaz |
| Nd | 146 | Sans gaz, oxygène |
| Pr | 141 | Sans gaz, oxygène |
| Sm | 147 | Sans gaz, oxygène |
| Tb | 159 | Sans gaz, oxygène |
| Tm | 169 | Sans gaz, oxygène |
| Yb | 172 | Sans gaz, oxygène |
| Y | 89 | Sans gaz, oxygène |
| Th | 232 | Sans gaz, oxygène |
| U | 238 | Sans gaz |

Pour le mode oxygène : toujours en *mass shift* (+16) sauf Eu et Yb (*on mass*).

Pour le mode sans gaz : toujours en *single quad* et en *mass shift on mass*. Ex. : Ce-140 (*No gas*) et Ce 140-140 (*No gas*).

8. Calcul et expression des résultats

Les résultats sont obtenus directement avec le logiciel; ils sont calculés en µg/l à l'aide d'une régression linéaire de la réponse des solutions étalons et sont corrigés par les solutions étalons internes. Au besoin, on peut réintégrer les données en suivant le programme du logiciel. Le cas échéant, il faut 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 | Les valeurs obtenues ne doivent pas différer de plus de 10 % de la valeur moyenne de la concentration analysée. |
| 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 à 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 ENVIRONMENT 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 de la Lutte contre les changements climatiques, 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 de la Lutte contre les changements climatiques, édition courante, [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf].



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

Québec 