

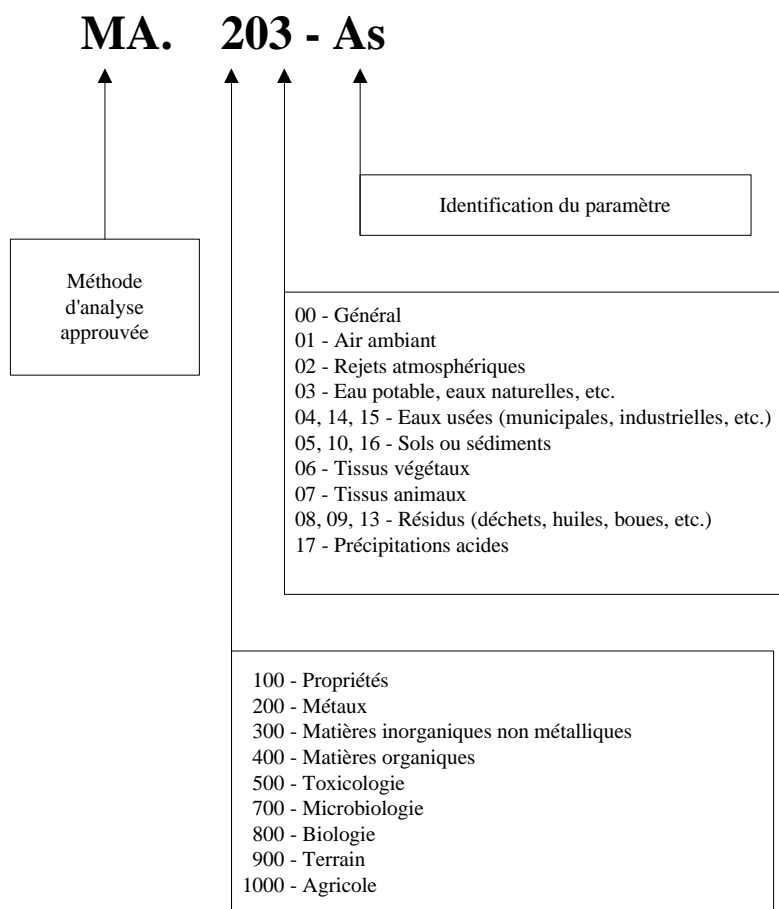
# Méthode d'analyse



## MA. 203 – Mét. ICP-MS

Détermination des métaux dans l'eau : méthode par spectrométrie d'émission au plasma d'argon et détection par spectrométrie de masse

# Comment fonctionne la codification?



## Référence à citer :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.  
*Détermination des métaux dans l'eau : méthode par spectrométrie d'émission au plasma d'argon et détection par spectrométrie de masse, MA. 203 – Mét. ICP-MS, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2014, 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, 2014

## TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	6
3. INTERFÉRENCE	6
4. CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	7
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	10
7.1. Préparation du matériel	10
7.2. Préparation des échantillons	10
7.3. Dosage	11
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.

Plusieurs écosystèmes nécessitent cette présence de métaux : c'est notamment le cas du potassium, du calcium et du 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	0,0002	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	50
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
Sr	0,0002	2,5
V	0,0003	2,5
Zn	0,004	2,5

Le domaine d'application peut être étendu au-delà de cette limite supérieure, 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 avec un spectromètre à 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. Les espèces sont soumises au champ magnétique créé dans la bobine d'induction et les électrons sont accélérés dans le champ magnétique en produisant un courant induit. Avec les ions, ils engendrent 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 dans un spectromètre de masse où ils seront séparés selon leur rapport masse/charge. Les concentrations des éléments sont déterminées en comparant les intensités respectives de l'échantillon et des solutions étalons.

## **3. INTERFÉRENCE**

Les interférences les plus fréquentes sont celles de type 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.

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

## **4. 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.

Si l'échantillon doit être filtré, 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  $\text{HNO}_3$  50 % (V/V) 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 qui apparaissent 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 PC<sup>3</sup>-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 0,5 ml
- 5.3. Échantillonneur automatique de marque ESI, modèle SC-4, muni du système d'injection SC-FAST
- 5.4. Logiciel d'exploitation Elan de marque Perkin Elmer Sciex
- 5.5. Tubes de 12 ml en polypropylène de forme conique avec 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 déminéralisée ultrapure.

- 6.1. Argon, Ar (CAS n° 7440-37-1)
- 6.2. Oxygène, O<sub>2</sub> (CAS n° 7782-44-7)
- 6.3. Ammoniaque, NH<sub>3</sub> (CAS n° 7664-41-7)
- 6.4. Acide nitrique (qualité Plasmapur ou l'équivalent), HNO<sub>3</sub> (CAS n° 7607-37-2)
- 6.5. Solution étalon de bore de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), B (CAS n° 7440-42-8)
- 6.6. Solution étalon de calcium de 10 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Ca (CAS n° 7440-70-2)
- 6.7. Solution étalon de potassium de 10 000 mg/l (qualité PlasmaCal), K (CAS n° 7440-09-7)
- 6.8. Solution étalon de lithium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Li (CAS n° 7439-93-2)
- 6.9. Solution étalon de magnésium de 10 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Mg (CAS n° 7439-95-4)

- 6.10. Solution étalon de molybdène de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Mo (CAS n° 7439-98-7)
- 6.11. Solution étalon de sodium de 10 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Na (CAS n° 7440-23-5)
- 6.12. Solution étalon de strontium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Sr (CAS n° 7440-24-6)
- 6.13. 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
- 6.14. Solution commerciale B, contenant 100 mg/l Al, Cr, V, 1 000 mg/l Ca, Mg, Na et K
- 6.15. Solution de HNO<sub>3</sub> 0,2 % (blanc, calibration, solution de rinçage et entraîneur)

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml contenant environ 500 ml d'eau ultrapure, ajouter 2 ml de HNO<sub>3</sub> concentré (cf. 6.4) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau ultrapure.

Cette solution se conserve jusqu'à épuisement.

- 6.16. Solution de 100 mg/l de Sr, B, Mo et Li

Dans un tube jaugé de 50 ml, ajouter 5 ml des solutions commerciales de 1 000 mg/l de strontium (cf. 6.12), de bore (cf. 6.5), de molybdène (cf. 6.10) et de lithium (cf. 6.8). Compléter à 50 ml avec de l'eau ultrapure.

Cette solution se conserve jusqu'à épuisement.

- 6.17. Solutions étalons

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

Solutions étalons	Volumes (µl)						
	1	2	3	4	5	6	7
Solution commerciale A (cf. 6.13) Ag, Ba, Be, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	125	250	500	1 000	2 000	5 000	–
Solution commerciale B (cf. 6.14) 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 et Li (cf. 6.16)	125	250	500	1 000	2 000	5 000	–
Solutions mères 10 000 mg/l Ca (cf. 6.6), Mg (cf. 6.9), K (cf. 6.7) et Na (cf. 6.11)	–	–	–	–	–	–	1 000
HNO <sub>3</sub> conc. (cf. 6.4)	480	460	425	260	100	–	60
Volume final (ml)	250	250	250	200	200	200	200

### Concentration des métaux dans les solutions étalons

Métaux	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	50
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	
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	

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

Dans une fiole volumétrique de 500 ml en PP contenant environ 400 ml d'eau et 1,0 ml de HNO<sub>3</sub> concentré (cf. 6.4), introduire 0,5 ml de chacune des solutions certifiées de 1 000 mg/l suivantes : rhodium (cf. 6.20), indium (cf. 6.21), cérium (cf. 6.22), terbium (cf. 6.23), thorium (cf. 6.24) et yttrium (cf. 6.25). Ajouter également 5,0 ml de la solution

certifiée de 1 000 mg/l de germanium (cf. 6.19) et 1,0 ml de la solution certifiée de 1 000 mg/l de scandium (cf. 6.18). Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée environ 6 mois à la température ambiante.

#### 6.27. Solution de travail étalon interne

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 (cf. 6.26). Ajouter par la suite 2,0 ml de HNO<sub>3</sub> concentré (cf. 6.4). Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée environ 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 le carrousel 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 étalons (cf. 6.17). L'analyse s'effectue selon les modes et les masses déterminés dans le tableau suivant.

Élément	Mode	Masse
Ag	standard	107
Al	standard	27
B	standard	11
Ba	standard	138
Be	standard	9
Ca	standard/NH <sub>3</sub>	43/44
Cd	standard	111
Co	standard/NH <sub>3</sub>	59
Cr	NH <sub>3</sub>	52
Cu	standard/NH <sub>3</sub>	65
Fe	NH <sub>3</sub>	54/56
K	standard/NH <sub>3</sub>	39
Li	standard	7
Mg	standard/NH <sub>3</sub>	24
Mn	standard/NH <sub>3</sub>	55
Mo	standard	98
Na	standard/NH <sub>3</sub>	23
Ni	standard/NH <sub>3</sub>	58/62
Pb	standard	208
Sr	standard	88
V	NH <sub>3</sub>	51
Zn	standard/NH <sub>3</sub>	64/66

## 8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont obtenus directement à l'aide du 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

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.
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 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 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 POLLUTION CONTROL FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 3125 Metals by Inductively 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](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)]