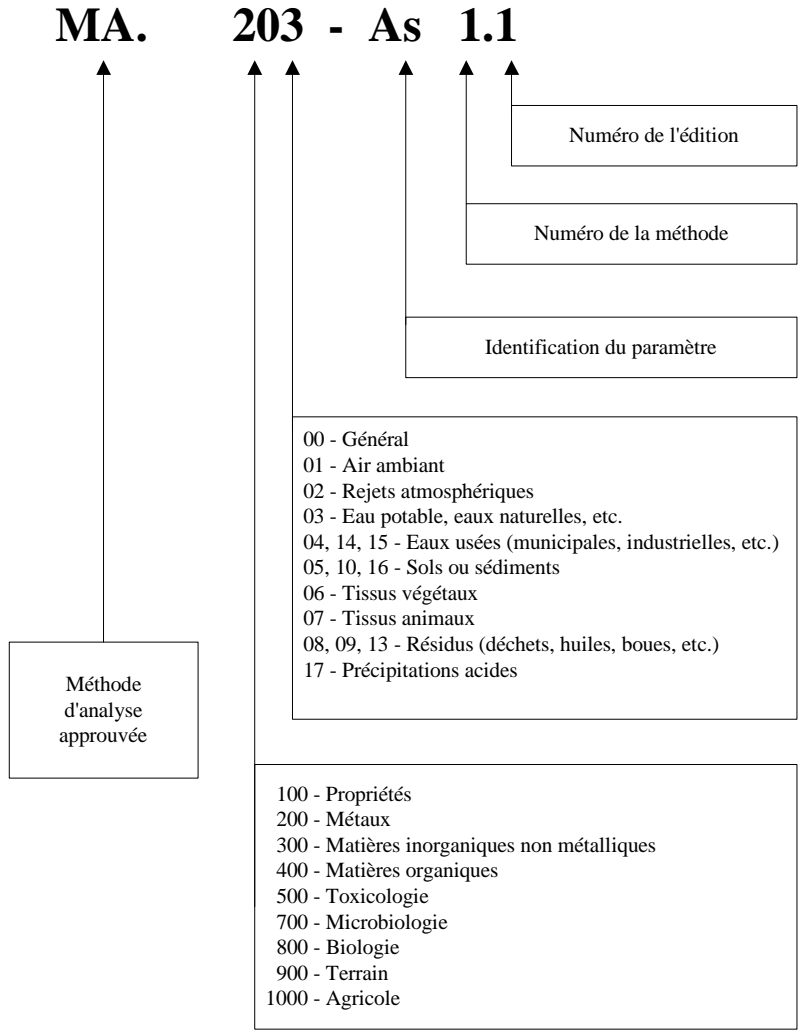


MA. 203 – Mét. 4.0
Édition : 2003-12-11

Méthode d'analyse

Détermination des métaux à l'état de trace dans les eaux naturelles : méthode automatisée par spectrophotométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique; procédure adaptée au dosage en conditions propres

Exemple de numérotation :



ÉDITION APPROUVÉE LE : 11 décembre 2003

Historique de la méthode

Ce document est la première édition de cette méthode.

Reproduction et traduction, même partielles, interdites sans l'autorisation du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, ministère de l'Environnement du Québec.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination des métaux à l'état de trace dans les eaux naturelles : méthode automatisée par spectrophotométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique; procédure adaptée au dosage en conditions propres. MA. 203 – Mét. 4.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 30 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	8
3.1. Interférence	8
3.2. Limite de détection	8
3.3. Limite de quantification	8
3.4. Sensibilité	8
3.5. Fidélité	8
3.6. Justesse	9
3.7. Pourcentage de récupération	9
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	9
5. APPAREILLAGE	9
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	10
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	13
7.1. Préparation spéciale du matériel	14
7.2. Préparation des échantillons	14
7.3. Dosage	14
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	16
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	16
10. BIBLIOGRAPHIE	17
ANNEXE 1	19
ANNEXE 2	21
ANNEXE 3	23

INTRODUCTION

L'analyse de métaux à l'état de trace et d'ultra-trace dans les eaux naturelles s'inscrit dans un contexte de connaissance du milieu afin de comparer les résultats, notamment avec les critères de la qualité du milieu du ministère de l'Environnement. Par ailleurs, dans le contexte réglementaire, cette analyse s'inscrit à l'intérieur de la problématique de l'établissement des objectifs environnementaux de rejet (OER) du projet de réduction des rejets industriels (PRRI).

Dans un milieu naturel non perturbé, la teneur en métaux dans des échantillons se trouve à des niveaux très faibles. Aussi, l'échantillonnage des milieux et l'analyse s'avère complexes en raison de la facilité de contaminer les échantillons, soit par l'environnement, la poussière ou même les contenants non décontaminés.

En conséquence, nous avons élaboré une méthode afin de doser les métaux à l'état de trace pour laquelle l'aspect de l'échantillonnage et des manipulations en conditions propres est une condition essentielle.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer les métaux suivants à l'état de trace ou d'ultra-trace dans les eaux souterraines, les eaux de surface, les eaux de précipitation et l'eau potable, notamment les métaux suivants : arsenic (As), cadmium (Cd), chrome (Cr), cuivre (Cu), nickel (Ni), plomb (Pb) et zinc (Zn).

Le tableau 1 de l'annexe 1 présente les données du domaine d'application pour chaque métal analysé séparément et selon des conditions particulières.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Tout échantillon destiné au dosage des métaux à l'état de trace et d'ultra-trace par cette méthode doit d'abord être prélevé dans des conditions propres avec du matériel décontaminé selon le protocole de décontamination du matériel (annexe 2). Également, toutes les manipulations relatives au dosage des échantillons doivent être réalisées dans un environnement propre avec du matériel décontaminé (annexe 2). Ces conditions sont essentielles à l'obtention des performances décrites dans cette méthode dans les sections de validation de la méthode pour les divers métaux analysés.

Ensuite, l'échantillon doit être dosé à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique muni d'un four à atomisation électrothermique et d'un correcteur de bruit de fond de type Zeeman installé en condition propre.

Une portion de l'échantillon est injectée dans le tube de graphite et subit trois traitements à des températures différentes : le séchage, la calcination et la vaporisation. Lors de la vaporisation, l'absorbance est mesurée à une longueur d'onde spécifique à l'élément à doser.

La concentration du métal est déterminée en comparant les absorbances respectives de l'échantillon et d'une gamme de solutions étalons.

3. FIABILITÉ

Les termes suivants sont définis dans le document DR-12-VMC, intitulé « Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie ».

Rappelons que toutes les données relatives à la fiabilité de la méthode pour chaque métal analysé, mentionnées dans les sections suivantes, sont directement liées aux conditions environnementales propres dans lesquelles les analyses sont réalisées.

3.1. INTERFÉRENCE

Les principales interférences sont l'absorption moléculaire et l'effet de matrice. L'utilisation d'un correcteur de bruit de fond ainsi que d'un modificateur de matrice servira à contrer ces interférences. L'insertion d'ajouts dosés pour chaque nouvelle matrice est préférable pour vérifier l'effet de matrice.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

Le tableau 2 de l'annexe 1 présente les limites de détection calculées pour des séries de mesures ($n = 10$) pour chaque élément analysé séparément dans des conditions propres.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

Le tableau 2 de l'annexe 1 présente les limites de quantification calculées pour des séries de mesures ($n = 10$) pour chaque élément analysé séparément dans des conditions propres.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité moyenne, calculée pour chaque élément analysé séparément dans des conditions propres, est présentée au tableau 2 de l'annexe 1.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures ($n = 10$), calculée pour chaque élément analysé séparément, est présentée au tableau 2 de l'annexe 1.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures ($n = 10$), calculée pour chaque élément analysé séparément, est présentée au tableau 2 de l'annexe 1.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais, la justesse a été calculée pour chaque élément analysé séparément. Le tableau 3 de l'annexe 1 présente la justesse pour chaque élément.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Le taux de récupération pour chaque élément analysé séparément est présenté au tableau 3 de l'annexe 1.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Dans le cas de l'évaluation de teneurs naturelles en métaux traces, l'échantillonnage, la conservation de même que toutes les manipulations relatives au dosage doivent être effectués dans des conditions propres telles que décrites à l'annexe 2.

Prélever un échantillon représentatif avec du matériel décontaminé (annexe 2) dans un contenant de plastique dûment décontaminé en polyéthylène de basse densité (LDPE) ou de haute densité (HDPE), ou en téflon (TFE), et le transvider dans une bouteille en LDPE, HDPE ou TFE décontaminée contenant l'agent de préservation (500 µl de HNO₃ 50 % (V/V) de qualité ultra-trace SeastarTM (cf. 6.36) 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. Salles propres aménagées sans métaux et avec limitation des contaminations extérieures
- 5.2. Hottes à flux laminaire de classe 100 possédant une ventilation extérieure pour protéger à la fois les échantillons des contaminations et le personnel des vapeurs d'acide
- 5.3. Spectrophotomètre d'absorption atomique de marque Varian, modèle SpectrAA-40 Zeeman, installé en conditions propres et dédié à l'analyse des métaux traces
- 5.4. Lampes à cathode creuse (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn)
- 5.5. Atomiseur électrothermique de marque Varian, modèle GTA-96, muni d'un échantillonneur automatique
- 5.6. Station de travail de marque Varian, modèle DS-15
- 5.7. Recirculateur d'eau de marque Neslab, modèle CFT-33

- 5.8. Fioles volumétriques et bouteilles en polyéthylène (LDPE, HDPE), polypropylène (PP) ou téflon (TFE) décontaminées (annexe 2)
- 5.9. Godets pour échantillonneur en polyéthylène (LDPE) décontaminés (annexe 2)
- 5.10. Micropipettes avec embouts décontaminés (annexe 2)
- 5.11. Contenants en HDPE pour la décontamination du matériel
- 5.12. Gants de polyéthylène pour la manipulation des contenants
- 5.13. Sacs de polyéthylène pour l'emballage du matériel décontaminé

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 ultra-pure dont la résistivité mesurée est égale ou supérieure à 18 mégohm-cm.

- 6.1. Argon (CAS n° 7440-37-1)
- 6.2. Acide nitrique de qualité ACS ou l'équivalent, HNO₃ (CAS n° 7607-37-2)
- 6.3. Acide nitrique (qualité SeastarTM), HNO₃ (CAS n° 7607-37-2)
- 6.4. Solution étalon de cadmium de 1 000 mg/l (qualité spectroscopique PlasmaCal)
- 6.5. Solution étalon de chrome de 1 000 mg/l (qualité spectroscopique PlasmaCal)
- 6.6. Solution étalon de cuivre de 1 000 mg/l (qualité spectroscopique PlasmaCal)
- 6.7. Solution étalon de nickel de 1 000 mg/l (qualité spectroscopique PlasmaCal)
- 6.8. Solution étalon de plomb de 1 000 mg/l (qualité spectroscopique PlasmaCal)
- 6.9. Solution étalon de zinc de 1 000 mg/l (qualité spectroscopique PlasmaCal)
- 6.10. Arséniate de sodium dibasique, NaHAsO₄•7H₂O (CAS n° 10048-95-0)
- 6.11. Solution étalon As 1 000 mg/l

Dans une fiole volumétrique décontaminée de 50 ml, dissoudre 0,2082 g de Na₂HasO₄•7H₂O (cf. 6.10) dans environ 25 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Une solution commerciale peut aussi être utilisée.

- 6.12. Solution de chlorure de lanthane, LaCl_3 10 % (M/V) (CAS n° 10099-58-8)
- 6.13. Solution de nitrate de palladium, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ de 10 000 mg/l Pd dans HNO_3 15 %, haute pureté Perkin Elmer
- 6.14. Acide ortho-phosphorique 85 %, H_3PO_4 (qualité ACS) (CAS n° 7664-38-2)
- 6.15. Nitrate d'ammonium, NH_4NO_3 (qualité ACS) (CAS n° 6484-52-2)
- 6.16. Chloramine-T (CAS n° 7080-50-4)
- 6.17. Solution de La 1 000 mg/l

Dans une fiole volumétrique décontaminée de 50 ml, diluer 885 μl de la solution de LaCl_3 10 % (cf. 6.12) dans environ 30 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

- 6.18. Solution Pd 1 000 mg/l

Dans un contenant en polypropylène décontaminé, introduire 1 ml de la solution Pd 10 000 mg/l (cf. 6.13) et 9 ml d'eau à l'aide de pipettes avec embouts décontaminés.

- 6.19. Modificateur de matrice Pd : Ni : La

Dans un contenant en polypropylène décontaminé, mélanger un volume égal de Pd 1 000 mg/l (cf. 6.18), de Ni 1 000 mg/l (cf. 6.7) et de La 1 000 mg/l (cf. 6.17) en utilisant une micropipette avec embouts décontaminés.

- 6.20. Solution de H_3PO_4 1 000 mg/l

Dans une fiole volumétrique décontaminée de 50 ml contenant environ 30 ml d'eau, diluer 35 μl de H_3PO_4 85 % (cf. 6.13) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

- 6.21. Solution de NH_4NO_3 10 % (P/V)

Dans une fiole volumétrique décontaminée de 50 ml contenant environ 30 ml d'eau, dissoudre 5 g de nitrate d'ammonium (cf. 6.15).

- 6.22. Modificateur de matrice MIX-3

Dans un contenant en polypropylène décontaminé, mélanger un volume égal de H_3PO_4 1 000 mg/l (cf. 6.20), de HNO_3 concentré de qualité ultra-pure SeastarTM (cf. 6.3) et de NH_4NO_3 10 % (cf. 6.21) en utilisant une micropipette et des embouts décontaminés.

- 6.23. Blanc analytique HNO_3 0,2 % (V/V)

Dans une fiole volumétrique de 250 ml, verser 200 ml d'eau. À l'aide d'une micropipette avec embout décontaminé, introduire 500 μl d'acide nitrique concentré SeastarTM (cf. 6.3) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

- 6.24. Solutions étalons de As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn de 1 000 µg/l dans HNO₃ 0,2 %

Pour chaque élément, utiliser une fiole volumétrique de 500 ml décontaminée contenant environ 400 ml d'eau. Introduire dans la fiole volumétrique 1 ml de HNO₃ concentré de qualité SeastarTM (cf. 6.3) et 500 µl de la solution étalon 1 000 mg/l d'intérêt (cf. 6.4 à 6.9 ou 6.11). Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

- 6.25. Solution étalon intermédiaire de Cd 10 µg/l

Dans une fiole volumétrique décontaminée de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau, introduire, à l'aide d'une micropipette à embout décontaminé, 1 000 µl de la solution 1 000 µg/l de Cd (cf. 6.24 – Cd) et 200 µl de HNO₃ de qualité SeastarTM (cf. 6.3). Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

- 6.26. Solutions étalons de travail de Cd 0,200 et 0,100 µg/l

Dans deux fioles volumétriques décontaminées de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau, introduire, à l'aide d'une micropipette à embout décontaminé, respectivement 2 000 µl et 1 000 µl de la solution étalon intermédiaire 10 µg/l de Cd (cf. 6.25). Ajouter 200 µl de HNO₃ de qualité SeastarTM (cf. 6.3) et compléter aux traits de jauge avec de l'eau.

- 6.27. Solution étalon de travail de Cu 5 µg/l

Dans une fiole volumétrique décontaminée de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau, introduire, à l'aide d'une micropipette à embout décontaminé, 500 µl de la solution 1 000 µg/l de Cu (cf. 6.24 – Cu) et 200 µl de HNO₃ de qualité SeastarTM (cf. 6.3). Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

- 6.28. Solution étalon de travail de Pb 4 µg/l

Dans une fiole volumétrique décontaminée de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau, introduire, à l'aide d'une micropipette à embout décontaminé, 400 µl de la solution 1 000 µg/l de Cu (cf. 6.24 – Pb) et 200 µl de HNO₃ de qualité SeastarTM (cf. 6.3). Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

- 6.29. Solutions étalon de travail de Cr 4,0 et 2,0 µg/l

Dans deux fioles volumétriques décontaminées de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau, introduire, à l'aide d'une micropipette à embout décontaminé, respectivement 400 µl et 200 µl de la solution 1 000 µg/l de Cr (cf. 6.24 – Cr). Ajouter 200 µl de HNO₃ de qualité SeastarTM (cf. 6.3) et compléter aux traits de jauge avec de l'eau.

- 6.30. Solution étalon de travail de Ni 10,0 et 2,5 µg/l

Dans deux fioles volumétriques décontaminées de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau, introduire, à l'aide d'une micropipette à embout décontaminé, respectivement 1 000 et 250 µl de la solution 1 000 µg/l de Ni (cf. 6.24 – Ni). Ajouter 200 µl de HNO₃ de qualité SeastarTM (cf. 6.3) et compléter aux traits de jauge avec de l'eau.

6.31. Solution étalon de travail de Zn 10,0 et 2,5 µg/l

Dans deux fioles volumétriques décontaminées de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau, introduire, à l'aide d'une micropipette à embout décontaminé, respectivement 1 000 µl et 250 µl de la solution 1 000 µg/l de Zn (cf. 6.24 – Zn). Ajouter 200 µl de HNO₃ de qualité SeastarTM (cf. 6.3) et compléter aux traits de jauge avec de l'eau.

6.32. Solution étalon d'As 3,0 µg/l

Dans une fiole volumétrique décontaminée de 250 ml contenant environ 150 ml d'eau, introduire, à l'aide d'une micropipette à embout décontaminé, 750 µl de la solution 1 000 µg/l de As (cf. 6.24 – As) et 500 µl de HNO₃ de qualité SeastarTM (cf. 6.3). Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

NOTE – Pour l'ensemble des solutions décrites précédemment, les volumes de même que certaines concentrations d'étalons préparés peuvent différer en raison du matériel décontaminé disponible ou de l'ampleur des analyses à effectuer.

6.33. Solution du recirculateur, chloramine-T 0,25 g/l

Remplir une bouteille de 4 l munie d'un robinet avec de l'eau du robinet et ajouter 1,0 g de chloramine-T (cf. 6.16).

NOTE – Pour cette solution, l'eau ne doit pas être distillée ou déminéralisée, mais bien de l'eau du robinet.

6.34. Solution de trempage HNO₃ 50 % pour décontamination de métaux traces

Dans un bac de trempage en polyéthylène contenant 2 litres d'eau, verser 2 litres de HNO₃ concentré (cf. 6.3) et bien mélanger.

6.35. Solution de trempage HNO₃ 10 % pour décontamination de métaux traces

Dans un bac de trempage en polyéthylène contenant 2 litres d'eau, verser 0,2 litres de HNO₃ concentré (cf. 6.3) et bien mélanger.

6.36. Solution d'acide nitrique (qualité SeastarTM), HNO₃ 50 % (V/V)

Dans une fiole volumétrique décontaminée de 100 ml contenant environ 30 ml d'eau, introduire 50 ml de HNO₃ concentré (qualité SeastarTM) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des « Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie », DR-12-SCA-01, sont suivies afin de 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

Pour les analyses de métaux à l'état de trace en conditions propres, il est nécessaire de n'utiliser que du matériel en LDPE, HDPE, PP ou TFE dûment décontaminé tant pour l'échantillonnage que pour le transfert des échantillons et le dosage des différents métaux traces. Il est donc essentiel que tout le matériel d'échantillonnage (pompes, tuyaux de pompe, contenants de prélèvement et de transport des échantillons, godets de l'échantillonneur), le matériel de transfert des échantillons et le matériel de dosage (embouts, tubes pour le dosage, fioles volumétriques) soient décontaminés conformément à la procédure de décontamination présentée à l'annexe 2 de cette méthode.

De plus, il est essentiel que l'appareil de dosage et tout le matériel soient installés dans un environnement propre et qu'ils soient dédiés à l'analyse des métaux à l'état de trace et d'ultra-trace.

7.2. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Jusqu'au moment de prélever des sous-échantillons pour le dosage, les échantillons sont conservés dans leurs deux sacs de polyéthylène au réfrigérateur. Ils sont par la suite manipulés dans une hotte à flux laminaire classe 100 après avoir été retirés de leur sac extérieur.

- 1- Retirer la bouteille d'échantillon et son sac intérieur du sac extérieur et placer dans la hotte à flux laminaire.
- 2- Dans la hotte à flux laminaire, retirer la bouteille du sac intérieur et transvider un aliquot de l'échantillon dans un godet dûment décontaminé et séché (préparer avant l'analyse ou quelques jours à l'avance). Placer le godet dans le carrousel de l'échantillonneur.

7.3. DOSAGE

Procéder au dosage de la façon suivante :

- Effectuer la mise sous tension du spectrophotomètre, de l'ordinateur et de l'atomiseur électrothermique (four).
- Mettre en marche la ventilation au-dessus du four au graphite en fonction.
- Ouvrir le recirculateur d'eau et faire circuler l'eau de refroidissement dans les parois de l'atomiseur électrothermique.
- Changer l'eau de rinçage.
- Ouvrir le débit d'argon.

- Effectuer les ajustements de l'appareil tels que décrits au tableau 3.1 de l'annexe 3.
- Positionner la lampe correspondant à l'élément à doser et vérifier son alignement vertical et horizontal afin d'optimiser la lecture d'absorbance.
- Vérifier l'état du tube en graphite et des cônes qui permettent le passage du courant électrique à travers le tube en graphite. Changer si nécessaire.
- Changer le tube en graphite après environ 100 atomisations.
- Vérifier la propreté des fenêtres en quartz de l'atomiseur électrothermique et les nettoyer au besoin.
- Rincer le bout de la tige de l'échantillonneur avec de l'acétone.
- Aligner l'injecteur capillaire de l'échantillonneur avec le trou du tube en graphite. Ajuster la hauteur de la pointe au-dessus du tube en graphite à environ le tiers du diamètre du tube.
- Utiliser de l'acide nitrique 0,01 % (V/V) comme solution de rinçage de la seringue.
- Purger la seringue et la vider des bulles d'air.
- Effectuer les ajustements de l'atomiseur électrothermique et régler les paramètres de l'échantillonneur tels que décrits dans les tableaux 3.2.1 à 3.2.7 de l'annexe 4 pour chaque élément.
- Conditionner le tube de graphite en effectuant 4 à 5 analyses à vide avant de commencer les analyses avec un nouveau tube en graphite. Éviter le « tube clean », qui détruit prématurément les tubes en graphite.
- Pour l'élément d'intérêt, déposer sur le plateau de l'échantillonneur la solution étalon la plus concentrée de la courbe, le blanc analytique et le modificateur de matrice, le cas échéant. L'échantillonneur effectuera les dilutions nécessaires à partir de l'étalon concentré afin d'obtenir une courbe d'étalonnage. Les dilutions effectuées par l'appareil de même que la teneur de l'étalon le plus concentré sont précisées aux tableaux 3.2.1 à 3.2.7 à l'annexe 3.
- Lorsque les analyses sont terminées, fermer le spectrophotomètre, l'atomiseur électrothermique et la station de travail. Ensuite, fermer le recirculateur d'eau, la bonbonne d'argon et la ventilation.

NOTE – Une fois aux 6 mois, procéder au changement d'eau du recirculateur.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont obtenus à l'aide d'un traitement informatisé des données.

Les résultats sont exprimés en $\mu\text{g/l}$ pour chacun des métaux dosés. Les résultats finaux sont exprimés $\mu\text{g/l}$ d'échantillon selon l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

- C : concentration du métal dans l'échantillon ($\mu\text{g/l}$);
- A : concentration du métal dans la solution dosée ($\mu\text{g/l}$);
- F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les critères d'acceptabilité sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

En ce qui concerne les matériaux de référence et matériaux de référence certifiés, les critères d'acceptabilité sont définis par le responsable désigné.

La valeur du blanc de méthode ne doit pas dépasser deux fois la limite de détection pour le métal d'intérêt. Dans le cas où la valeur du blanc est supérieure ou inférieure à ce critère, une correction peut être apportée aux résultats.

L'étalonnage est accepté si la concentration des échantillons de contrôle de l'étalonnage se situe entre les valeurs de référence définies par le responsable désigné et inscrites sur les feuilles de travail ou tout autre document de référence pertinent. Lorsqu'il y a un changement de sensibilité en cours d'analyse par rapport à l'étalonnage initial, il peut être nécessaire d'appliquer un facteur de correction aux résultats.

Les résultats des duplicata et des replica ne doivent pas différer de plus de 10 % de la valeur moyenne ou de plus de deux fois la limite de détection, selon la concentration analysée.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement des composés d'intérêt dans la même plage de recouvrement acceptée pour une matrice donnée, selon les critères d'acceptabilité définis par le responsable désigné.

Les résultats des échantillons de contrôle insérés dans les routines d'analyse sont acceptés par le système de gestion des analyses lorsqu'ils sont compris à l'intérieur de l'écart attendu.

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, 20th Edition, 1998.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie, DR-12-SCA-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

COSSA D., B. RONDEAU, T.T. PHAM, S. PROULX et B. QUÉMERAIS, Principes et pratiques d'échantillonnage d'eaux naturelles en vue du dosage de substances et d'éléments présents à l'état de traces et d'ultra-traces. Environnement Canada, Région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent, Document de travail DT-5, 1996, 28 pages.

ENVIRONNEMENT CANADA, DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES, DIRECTION DE LA QUALITÉ DES EAUX, Références sur la qualité des eaux, Guide des paramètres de la qualité des eaux, 1989, 100 pages.

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT (MENV), Critères de qualité de l'eau de surface au Québec. Direction du suivi de l'état de l'environnement, Ministère de l'Environnement, Québec, 2001, 430 p.

RANCOURT L. et A. TESSIER, Développement et application de la dialyse *in situ* pour la mesure de métaux traces dissous. INRS-Eau. Rapport de recherche n° R-604, 2001, 55 pages, 3 annexes.

VARIAN TECHTRON PTY. LIMITED, Analytical Methods for Zeeman Graphite Tube Atomizers, December 1986.

ANNEXE 1

Méthode en conditions propres pour les métaux traces dans les eaux naturelles

Four au graphite

Tableau 1 : Domaines d'application

Élément	Longueur d'onde (nm)	Injections	Limite inférieure (µg/l)	Limite supérieure (µg/l)
As	193,7	3	0,09	3,00
Cd	228,8	3	0,006	0,20
Cr	357,9	1	0,05	4,0
Cu	324,8	3	0,13	5,0
Ni	232,0	1	0,2	2,5
Pb	283,3	3	0,09	4,0
Zn	213,9	1	0,07	2,5

La plage de concentrations peut être étendue en procédant à des dilutions.

Tableau 2 : Limites de détection, limites de quantification, sensibilité, réplicabilité et répétabilité

Élément	Inj.	Limite de détection ¹ (µg/l)	Limite de quantification ¹ (µg/l)	Sensibilité (Abs/µ/l)	Réplicabilité (µg/l)	Répétabilité (µg/l)
As	3	0,1	0,21	0,034	± 0,019	± 0,050
Cd	3	0,008	0,02	0,55	± 0,014	± 0,013
Cr	1	0,05	0,15	0,072	± 0,010	± 0,015
Cu	3	0,13	0,44	0,054	± 0,034	± 0,044
Ni	1	0,2	0,46	0,027	± 0,032	± 0,035
Pb	3	0,09	0,3	n.d.	n.d.	n.d.
Zn	1	0,07	0,22	0,069	± 0,016	± 0,037

n.d. : non disponible

Tableau 3 : Justesse et pourcentage de récupération

Élément	Inj.	Justesse (%)	Concentration (µg/l)	Récupération (%)	Ajout (µg/l)
As	3	105		93 ± 11	
Cd	3	102		107 ± 8	
Cr	1	103		113 ± 11	
Cu	3	98		118 ± 19	
Ni	1	97		95 ± 17	
Pb	3	n.d.		n.d.	
Zn	1	114		110 ± 14	

n.d. : non disponible

¹ Ces valeurs sont utilisées pour les applications courantes. Elles ont été obtenues en arrondissant les unités et décimales à la valeur supérieure lorsque le chiffre suivant était supérieur à 0.

ANNEXE 2

Méthode en conditions propres pour les métaux traces

Protocole de décontamination du matériel

Cette procédure de décontamination s'applique à tout le matériel venant en contact avec les échantillons, tant lors de l'échantillonnage que lors du transfert des échantillons et du dosage.

Toutes les manipulations de matériel doivent être effectuées avec des gants en polyéthylène propres (non poudrés), tant lors de la décontamination que lors des manipulations subséquentes d'échantillonnage et de dosage.

Toutes les manipulations de décontamination et de rinçage doivent être effectuées dans une hotte à flux laminaire de classe 100 pour protéger les échantillons de la contamination. Cette hotte doit toutefois posséder une ventilation extérieure pour évacuer les vapeurs d'acide et assurer ainsi la protection du personnel.

La procédure suivie pour le lavage des contenants d'échantillonnage et du matériel pour le transfert des échantillons et les manipulations relatives au dosage par ICP-OES en conditions propres ou par four au graphite est telle que décrite dans Cossa *et al.* (1996).

1. MATÉRIEL NEUF

- 1.1. Laver les contenants neufs avec du savon Contrad 70TM, laisser tremper quelques heures et rincer à l'eau ultra-pure 7 fois.
- 1.2. Faire tremper le matériel dans l'acide nitrique HNO₃ 50 % (V/V) (*cf.* 6.34) pendant 3 jours et rincer à l'eau ultra-pure 7 fois.
- 1.3. Faire tremper le matériel dans l'acide nitrique HNO₃ 10 % (V/V) (*cf.* 6.35) pendant 3 jours et rincer à l'eau ultra-pure 7 fois.
- 1.4. Faire tremper le matériel dans l'eau ultra-pure au moins 3 jours pour enlever les traces d'acide et rincer à l'eau ultra-pure 7 fois.
- 1.5. Dans deux sacs en polyéthylène, entreposer le matériel d'échantillonnage rempli d'eau ultra-pure ou légèrement acidifiée avec l'acide nitrique HNO₃ SeastarTM (*cf.* 6.3) pour obtenir une teneur de 0,1 % V/V.
- 1.6. Faire sécher le matériel de travail (embouts, tubes de transfert d'échantillons, godets pour échantillonneur, etc.) dans la hotte à flux laminaire, et conserver par la suite dans deux sacs en polyéthylène jusqu'à utilisation.

2. MATÉRIEL USAGÉ

Après utilisation, le matériel usagé n'est pas jeté, à moins de contamination importante. Il est préférable de le décontaminer de nouveau, car la procédure est moins longue. Toutefois, les embouts de micropipettes et macropipettes utilisés sont jetés après utilisation. La procédure pour le matériel usagé est donc la suivante.

- 2.1. Rincer le matériel à l'eau ultra-pure 7 fois.
- 2.2. Procéder aux étapes 1.3 à 1.6 de la procédure de décontamination du matériel neuf, selon le cas.

ANNEXE 3

Méthode en conditions propres pour les métaux traces

Conditions d'opération du four au graphite

Tableau 3.1 : Conditions d'opération du four au graphite pour les différents métaux

	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
N° programme	26	13	15	9	19	23	29
Mesure du pic	Surface	Surface	Surface	Surface	Hauteur	Surface	Surface
Courant de lampe (mA)*	8	4	7	4	8	5	5
Largeur de fente (nm)	0,5	0,5	0,2	0,5	0,2	0,5	1,0
Hauteur de fente	Normale	Normale	Réduite	Normale	Normale	Normale	Normale
Longueur d'onde (nm)	193,7	228,8	357,9	324,8	232,0	283,3	213,9
Mode d'injection	Automix	Automix	Automix	Automix	Automix	Automix	Automix
Replica	2	2	2	2	3	2	2
Correction de bruit de fond	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
Absorbance max.	0,95	0,70	2,00	0,80	1,00	0,60	0,90

* L.C.C. : lampe à cathode creuse.

Méthode en conditions propres pour les métaux traces

Tableau 3.2.1 : Conditions du four et paramètres de l'échantillonneur pour l'arsenic

ARSENIC					
Paramètres du four					
Étape n°	Température (°C)	Temps (s)	Débit argon (l/min)	Type gaz	Lecture de l'absorbance
1	100	5,0	3,0	Normal	non
2	125	50,0	3,0	Normal	non
3	140	5,0	3,0	Normal	non
4	1 400	10,0	3,0	Normal	non
5	1 400	10,0	3,0	Normal	non
6	1 400	2,0	0,0	Normal	non
7	2 850	1,0	0,0	Normal	oui
8	2 850	3,0	0,0	Normal	oui
9	2 900	1,0	3,0	Normal	non
Paramètres de l'échantillonneur					
Solution (µg/l)	Volume étalon 4 (µl)	Volume blanc (µl)	Volume modificateur (µl)		
Blanc	---	50	4		
Étalon 1 : 0,72	12	38	4		
Étalon 2 : 1,50	25	25	4		
Étalon 3 : 2,10	35	15	4		
Étalon 4 : 3,00	50	0	4		
Échantillon	50	0	4		
Injection multiple	Oui	Injection à chaud	Oui	Dernière étape séchage	3
Nombre	3	Température injection	90 °C	Taux injection	3

NOTE – Les conditions expérimentales ne sont citées qu'à titre indicatif, puisque l'optimisation est parfois requise d'un tube en graphite à un autre.

Méthode en conditions propres pour les métaux traces

Tableau 3.2.2 : Conditions du four et paramètres de l'échantillonneur pour le cadmium

CADMIUM					
Paramètres du four					
Étape n°	Température (°C)	Temps (s)	Débit argon (l/min)	Type gaz	Lecture de l'absorbance
1	100	5,0	3,0	Normal	non
2	125	50,0	3,0	Normal	non
3	140	5,0	3,0	Normal	non
4	500	10,0	3,0	Normal	non
5	500	5,0	3,0	Normal	non
6	500	2,0	0,0	Normal	non
7	2 200	0,9	0,0	Normal	oui
8	2 200	1,0	0,0	Normal	oui
9	2 300	1,0	3,0	Normal	non
Paramètres de l'échantillonneur					
Solution (µg/l)	Volume étalon 5 (µl)	Volume blanc (µl)	Volume modificateur (µl)		
Blanc	---	40	7		
Étalon 1 : 0,025	5	35	7		
Étalon 2 : 0,050	10	30	7		
Étalon 3 : 0,100	20	20	7		
Étalon 4 : 0,150	30	10	7		
Étalon 5 : 0,200	40	0	7		
Échantillon	40	0	7		
Injection multiple	Oui	Injection à chaud	Oui	Dernière étape séchage	3
Nombre	3	Température injection	90 °C	Taux injection	1

NOTE – Les conditions expérimentales ne sont citées qu'à titre indicatif, puisque l'optimisation est parfois requise d'un tube en graphite à un autre.

Méthode en conditions propres pour les métaux traces

Tableau 3.2.3 : Conditions du four et paramètres de l'échantillonneur pour le chrome

CHROME					
Paramètres du four					
Étape n°	Température (°C)	Temps (s)	Débit argon (l/min)	Type gaz	Lecture de l'absorbance
1	90	5,0	3,0	Normal	non
2	150	40,0	3,0	Normal	non
3	350	10,0	3,0	Normal	non
4	1 000	5,0	3,0	Normal	non
5	1 000	1,0	3,0	Normal	non
6	1 000	2,0	0,0	Normal	non
7	2 800	1,2	0,0	Normal	oui
8	2 800	2,0	0,0	Normal	oui
9	2 900	2,0	3,0	Normal	non
Paramètres de l'échantillonneur					
Solution (µg/l)	Volume étalon 5 (µl)	Volume blanc (µl)	Volume modificateur (µl)		
Blanc	---	50	0		
Étalon 1 : 0,400	5	45	0		
Étalon 2 : 0,800	10	40	0		
Étalon 3 : 2,000	25	25	0		
Étalon 4 : 3,200	40	10	0		
Étalon 5 : 4,000	50	0	0		
Échantillon	50	0	0		
Injection multiple	Non	Injection à chaud	Oui	Taux injection	2
		Température injection	90 °C		

NOTE – Les conditions expérimentales ne sont citées qu'à titre indicatif, puisque l'optimisation est parfois requise d'un tube en graphite à un autre.

Méthode en conditions propres pour les métaux traces

Tableau 3.2.4 : Conditions du four et paramètres de l'échantillonneur pour le cuivre

CUIVRE					
Paramètres du four					
Étape n°	Température (°C)	Temps (s)	Débit argon (l/min)	Type gaz	Lecture de l'absorbance
1	90	5,0	3,0	Normal	non
2	120	55,0	3,0	Normal	non
3	900	10,0	3,0	Normal	non
4	900	1,0	3,0	Normal	non
5	900	2,0	0,0	Normal	non
6	2 600	1,0	0,0	Normal	oui
7	2 600	2,0	0,0	Normal	oui
8	2 700	1,0	3,0	Normal	non
Paramètres de l'échantillonneur					
Solution (µg/l)	Volume étalon 5 (µl)	Volume blanc (µl)	Volume modificateur (µl)		
Blanc	---	30	0		
Étalon 1 : 0,500	3	27	0		
Étalon 2 : 1,000	6	24	0		
Étalon 3 : 2,000	12	18	0		
Étalon 4 : 3,000	18	12	0		
Étalon 5 : 5,000	30	0	0		
Échantillon	30	0	0		
Injection multiple	Oui	Injection à chaud	Oui	Dernière étape séchage	2
Nombre	3	Température injection	90°C	Taux injection	1

NOTE – Les conditions expérimentales ne sont citées qu'à titre indicatif, puisque l'optimisation est parfois requise d'un tube en graphite à un autre.

Méthode en conditions propres pour les métaux traces

Tableau 3.2.5 : Conditions du four et paramètres de l'échantillonneur pour le nickel

NICKEL					
Paramètres du four					
Étape n°	Température (°C)	Temps (s)	Débit argon (l/min)	Type gaz	Lecture de l'absorbance
1	95	5,0	3,0	Normal	non
2	110	30,0	3,0	Normal	non
3	250	20,0	3,0	Normal	non
4	900	5,0	3,0	Normal	non
5	900	2,0	3,0	Normal	non
6	900	2,0	0,0	Normal	non
7	2 850	1,0	0,0	Normal	oui
8	2 850	2,0	0,0	Normal	oui
9	2 900	2,0	3,0	Normal	non
Paramètres de l'échantillonneur					
Solution (µg/l)	Volume étalon 5 (µl)	Volume blanc (µl)	Volume modificateur (µl)		
Blanc	---	50	0		
Étalon 1 : 0,50	10	40	0		
Étalon 2 : 1,00	20	30	0		
Étalon 3 : 1,50	30	20	0		
Étalon 4 : 2,00	40	10	0		
Étalon 5 : 2,50	50	0	0		
Échantillon	50	0	0		
Injection multiple	Non	Injection à chaud	Oui	Taux injection	2
		Température injection	95 °C		

NOTE – Les conditions expérimentales ne sont citées qu'à titre indicatif, puisque l'optimisation est parfois requise d'un tube en graphite à un autre.

Méthode en conditions propres pour les métaux traces

Tableau 3.2.6 : Conditions du four et paramètres de l'échantillonneur pour le plomb

PLOMB					
Paramètres du four					
Étape n°	Température (°C)	Temps (s)	Débit argon (l/min)	Type gaz	Lecture de l'absorbance
1	100	15,0	3,0	Normal	non
2	125	55,0	3,0	Normal	non
3	140	10,0	3,0	Normal	non
4	700	5,0	3,0	Normal	non
5	700	10,0	3,0	Normal	non
6	700	2,0	0,0	Normal	non
7	2 300	0,9	0,0	Normal	oui
8	2 300	1,0	0,0	Normal	oui
9	2 400	1,0	3,0	Normal	non
Paramètres de l'échantillonneur					
Solution (µg/l)	Volume étalon 5 (µl)	Volume blanc (µl)	Volume modificateur (µl)		
Blanc	---	50	7		
Étalon 1 : 0,40	5	45	7		
Étalon 2 : 1,20	15	35	7		
Étalon 3 : 2,00	25	25	7		
Étalon 4 : 2,80	35	15	7		
Étalon 5 : 4,00	50	0	7		
Échantillon	50	0	7		
Injection multiple	Oui	Injection à chaud	Oui	Dernière étape séchage	3
Nombre	3	Température injection	90 °C	Taux injection	2

NOTE – Les conditions expérimentales ne sont citées qu'à titre indicatif, puisque l'optimisation est parfois requise d'un tube en graphite à un autre.

Méthode en conditions propres pour les métaux traces

Tableau 3.2.7 : Conditions du four et paramètres de l'échantillonneur pour le zinc

ZINC					
Paramètres du four					
Étape n°	Température (°C)	Temps (s)	Débit argon (l/min)	Type gaz	Lecture de l'absorbance
1	90	5,0	3,0	Normal	non
2	120	45,0	3,0	Normal	non
3	350	5,0	3,0	Normal	non
4	350	1,0	3,0	Normal	non
5	350	2,0	0,0	Normal	non
6	1 900	0,8	0,0	Normal	oui
7	1 900	2,0	0,0	Normal	oui
8	2 400	3,0	3,0	Normal	non
Paramètres de l'échantillonneur					
Solution (µg/l)	Volume étalon 5 (µl)	Volume blanc (µl)	Volume modificateur (µl)		
Blanc	---	10	0		
Étalon 1 : 0,50	2	8	0		
Étalon 2 : 1,00	4	6	0		
Étalon 3 : 1,50	6	4	0		
Étalon 4 : 2,00	8	2	0		
Étalon 5 : 2,50	10	0	0		
Échantillon	10	0	0		
Injection multiple	Non	Injection à chaud	Oui		
		Température injection	90 °C	Taux injection	1

NOTE – Les conditions expérimentales ne sont citées qu'à titre indicatif, puisque l'optimisation est parfois requise d'un tube en graphite à un autre.