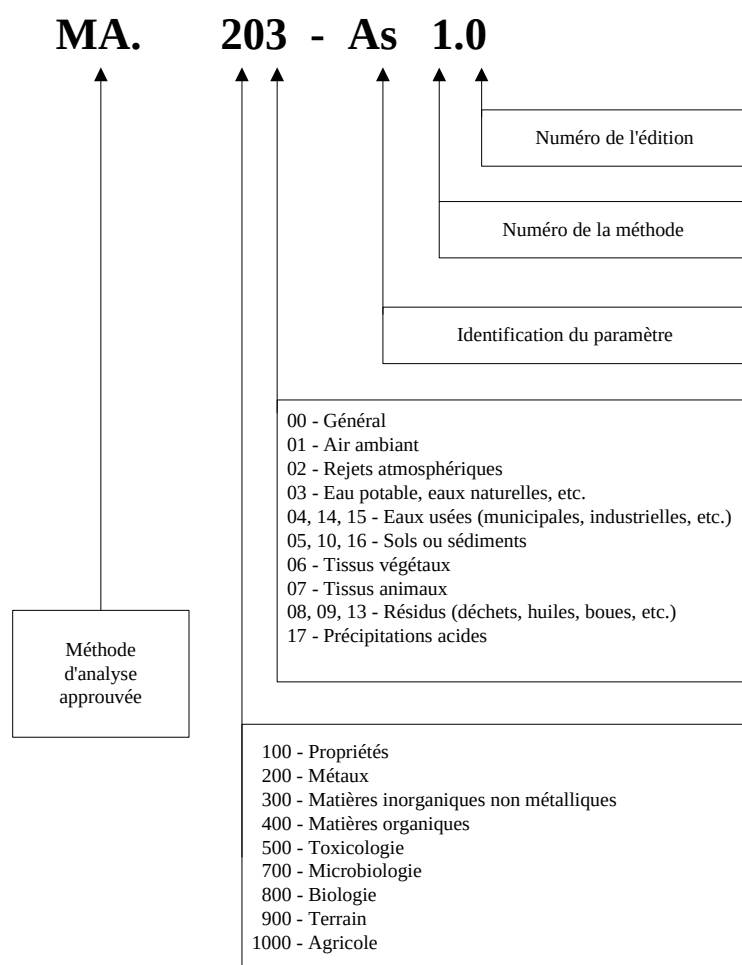


MA. 203 – Mét. 3.2
Édition : 2005-09-09
Révision : 2008-04-08 (2)

Méthode d'analyse

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

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des métaux dans l'eau : méthode par spectrométrie au plasma d'argon.
MA. 203 – Mét. 3.2, Rév. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2008, 19 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	6
3. FIABILITÉ	6
3.1. Interférence	6
3.2. Limite de détection	7
3.3. Limite de quantification	8
3.4. Sensibilité	9
3.5. Fidélité	10
3.6. Justesse	12
3.7. Pourcentage de récupération	13
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	14
5. APPAREILLAGE	14
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	14
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	17
7.1. Préparation du matériel	17
7.2. Préparation des échantillons	17
7.3. Dosage	17
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	18
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	19
10. BIBLIOGRAPHIE	19

INTRODUCTION

La présence de métaux dans l'environnement est causée principalement par l'action des agents atmosphériques sur les roches et les sédiments, le lessivage des sols et les rejets industriels. Plusieurs métaux présentent un intérêt pour l'environnement, car ils peuvent avoir des effets bénéfiques ou toxiques. Un métal peut être, selon sa concentration, essentiel ou dangereux pour l'humain ou pour l'environnement.

La concentration des métaux dans l'eau est en général mesurée pour différentes activités et applications réglementaires du ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, dont le Règlement sur la qualité de l'eau potable, la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés et le Règlement sur les matières dangereuses.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer les métaux solubles à l'acide dans les eaux souterraines, les eaux de surface et l'eau potable. Le tableau qui suit présente les concentrations minimales et maximales qui peuvent être dosées directement par l'appareil pour plusieurs métaux dans les conditions normales de fonctionnement.

Élément	Limite inférieure (mg/l)	Limite supérieure (mg/l)
Ag	0,0003	60
Al	0,005	60
B	0,002	60
Ba	0,0003	30
Be (234,861)	0,0002	10
Be (313,107)	0,0002	30
Ca (317,933)	0,02	80
Ca (315,887)	10	700
Cd	0,0003	15
Co	0,001	60
Cr	0,001	30
Cu	0,001	60
Fe	0,001	20
K	0,03	400
Li	0,001	30
Mg	0,02	400
Mn	0,0002	15
Mo	0,002	40
Na	0,02	300
Ni	0,001	60
Pb	0,004	60
Sr	0,0002	7
V	0,0003	60
Zn	0,004	15

Pour le béryllium et le calcium, deux longueurs d'ondes différentes sont utilisées afin d'étendre la linéarité. Le choix de la longueur d'onde à utiliser est fait en fonction des résultats obtenus pour les différents éléments de contrôle.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Le dosage est effectué avec un spectromètre à émission au plasma induit par radiofréquence, ou ICP-OES. 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. Ces espèces sont soumises au champ magnétique créé dans la bobine d'induction. Les électrons sont accélérés dans le champ magnétique et produisent un courant induit. Avec les ions, ils produisent 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. Ils émettent des photons (énergie lumineuse) à des longueurs d'onde qui leur sont spécifiques. La lumière émise est séparée par un réseau dispersif et son intensité est mesurée à l'aide d'un détecteur.

Les concentrations des éléments sont déterminées en comparant les intensités lumineuses respectives de l'échantillon et des 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*.

3.1. INTERFÉRENCE

Les interférences les plus fréquentes sont les interférences interéléments et les déplacements du fond spectral. Elles sont corrigées à l'aide d'un programme informatique nommé MSF (*Multicomponent Spectral Fitting*).

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

Les limites de détections calculées ainsi que les limites de détection pratiques pour chacun des éléments figurent au tableau qui suit.

Élément	Limite de détection (mg/l)	Limite de détection pratique (mg/l)
Ag	0,0003	0,0003
Al	0,004	0,005
B	0,0003	0,002
Ba	n.d.	0,0003
Be (234,861)	n.d.	0,0002
Be (313,107)	n.d.	0,0002
Ca (317,933)	n.d.	0,02
Ca (315,887)	n.d.	n.d.
Cd	n.d.	0,0003
Co	0,0004	0,001
Cr	0,0006	0,001
Cu	0,0006	0,001
Fe	0,001	0,001
K	0,03	0,03
Li	0,0008	0,001
Mg	0,006	0,02
Mn	n.d.	0,0002
Mo	0,0006	0,002
Na	0,02	0,02
Ni	0,0004	0,001
Pb	n.d.	0,004
Sr	0,00008	0,0002
V	0,0002	0,0003
Zn	0,002	0,004

n.d. : Non disponible. En raison de la grande stabilité de l'appareil, les limites de détection qui ont été obtenues mathématiquement pour ces éléments n'étaient pas applicables car elles étaient trop basses et les ratios de conformité étaient supérieurs à 10. Dans ce cas, les limites de détection pratiques sont estimées à partir des limites de détection instrumentales.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

Les limites de quantifications pour chacun des éléments figurent au tableau qui suit.

Élément	Limite de quantification (mg/l)
Ag	0,001
Al ¹	0,02
B ¹	0,007
Ba ¹	0,001
Be (234,861) ¹	0,0007
Be (313,107) ¹	0,0007
Ca (317,933) ¹	0,07
Ca (315,887)	n.d.
Cd ¹	0,001
Co ¹	0,003
Cr ¹	0,003
Cu ¹	0,003
Fe	0,003
K	0,1
Li ²	0,003
Mg ¹	0,07
Mn ¹	0,0007
Mo ¹	0,007
Na	0,07
Ni ¹	0,003
Pb ¹	0,01
Sr ¹	0,0007
V ¹	0,001
Zn ¹	0,01

1 Pour ces éléments, les limites de quantification ont été obtenues mathématiquement en multipliant la LDM par un facteur 3,33.

n.d. : non disponible

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité pour chacun des éléments figure au tableau qui suit.

Élément	Sensibilité (cps/mg·l ⁻¹)
Ag	180767
Al	18703
B	52617
Ba	102323
Be (234,861)	771600
Be (313,107)	819933
Ca (317,933)	17700
Ca (315,887)	10693
Cd	69410
Co	31860
Cr	17023
Cu	232667
Fe	131200
K	8168
Li	145767
Mg	1607
Mn	610433
Mo	9795
Na	22527
Ni	27933
Pb	5090
Sr	919800
V	142033
Zn	47340

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1 Réplicabilité

La répliquabilité pour chacun des éléments figure au tableau qui suit.

Élément	Répliquabilité (mg/l)
Ag	$0,00709 \pm 0,00004$
Al	$0,0711 \pm 0,0007$
B	$0,0367 \pm 0,0002$
Ba	$0,01576 \pm 0,00003$
Be (234,861)	$0,00341 \pm 0,00001$
Be (313,107)	$0,00329 \pm 0,00001$
Ca (317,933)	$9,07 \pm 0,01$
Ca (315,887)	$13,63 \pm 0,04$
Cd	$0,00725 \pm 0,00002$
Co	$0,00912 \pm 0,00005$
Cr	$0,0119 \pm 0,0001$
Cu	$0,0175 \pm 0,0002$
Fe	$0,0214 \pm 0,0001$
K	$1,031 \pm 0,006$
Li	$0,0066 \pm 0,0002$
Mg	$3,521 \pm 0,005$
Mn	$0,01692 \pm 0,00002$
Mo	$0,00741 \pm 0,00004$
Na	$5,11 \pm 0,03$
Ni	$0,0562 \pm 0,0002$
Pb	$0,0099 \pm 0,0002$
Sr	$0,0960 \pm 0,0004$
V	$0,01195 \pm 0,00002$
Zn	$0,04664 \pm 0,00007$

3.5.2 Répétabilité

La répétabilité pour chacun des éléments figure au tableau qui suit.

Élément	Répétabilité (mg/l)
Ag	$0,011 \pm 0,001$
Al	$0,107 \pm 0,003$
B	$0,063 \pm 0,002$
Ba	$0,0690 \pm 0,0004$
Be (234,861)	$0,0052 \pm 0,0001$
Be (313,107)	$0,150 \pm 0,001$
Ca (317,933)	$16,7 \pm 0,1$
Ca (315,887)	$43,8 \pm 0,5$
Cd	$0,0171 \pm 0,0003$
Co	$0,0145 \pm 0,0003$
Cr	$0,203 \pm 0,004$
Cu	$0,239 \pm 0,003$
Fe	$2,30 \pm 0,03$
K	$1,58 \pm 0,03$
Li	$0,0080 \pm 0,0003$
Mg	$1,73 \pm 0,01$
Mn	$0,0228 \pm 0,0001$
Mo	$0,099 \pm 0,003$
Na	$12,66 \pm 0,09$
Ni	$0,202 \pm 0,002$
Pb	$0,0191 \pm 0,0004$
Sr	$0,0595 \pm 0,0004$
V	$0,0126 \pm 0,0001$
Zn	$0,228 \pm 0,006$

3.6. JUSTESSE

La justesse sur une série de mesures (n = 10) pour chacun des éléments figure au tableau qui suit.

Élément	Concentration attendue (mg/l)	Justesse (%)
Ag	0,0076	94
Al	0,052	99
B	0,301	95
Ba	0,148	99
Be (234,861)	0,0349	100
Be (313,107)	0,0349	99
Ca (317,933)	7,045	98
Ca (315,887)	40,6	92
Cd	0,0228	98
Co	0,0203	95
Cr	0,0386	97
Cu	0,0852	97
Fe	0,0343	95
K	0,994	98
Li	0,0507	100
Mg	5,819	98
Mn	0,1215	98
Mo	0,0468	99
Na	29,35	97
Ni	0,0274	99
Pb	0,0279	94
Sr	0,124	99
V	0,0130	97
Zn	0,0532	93

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

La récupération obtenue sur une série de mesures (n = 5) pour chacun des éléments figure au tableau qui suit.

Élément	Récupération (%)
Ag	99
Al	106
B	99
Ba	100
Be (234,861)	102
Be (313,107)	100
Ca (317,933)	99
Ca (315,887)	104
Cd	98
Co	97
Cr	98
Cu	100
Fe	98
K	105
Li	100
Mg	99
Mn	103
Mo	101
Na	102
Ni	97
Pb	100
Sr	99
V	101
Zn	108

4. 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 HNO_3 50 % (V/V) (cf. 6.33) par 125 ml d'échantillon. 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. Spectromètre d'émission au plasma d'argon de marque Perkin Elmer, modèle Optima 3000 DV (ICP-OES) comprenant :

5.1.1 Chambre de nébulisation cyclonique;

5.1.2 Nébuliseur Burgener Peek Mira Mist;

5.1.3 Contrôleur d'échantillonneur de marque Perkin Elmer, modèle AS90/AS91;

5.1.4 Échantillonneur de marque Perkin Elmer, modèle AS90;

5.1.5 Pompe péristaltique de marque Perkin Elmer (3 canaux);

5.1.6 Recirculateur d'eau de marque Neslab, modèle CFT-33;

5.1.7 Micro-ordinateur avec logiciel d'exploitation ICP WinLab32, version 3.1 de marque Perkin Elmer.

5.2. Tubes de 15 ml en polypropylène (PP) de forme conique.

5.3. Tubes pour la pompe péristaltique : un tube noir-noir de diamètre interne (Di) de 0,76 mm pour la prise d'échantillon, un tube rouge-rouge de 1,14 mm Di pour le retour du nébuliseur et un tube rouge-rouge de 1,14 mm Di pour l'alimentation de l'eau de rinçage.

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 (CAS n° 7440-37-1)

6.2. Acide nitrique (qualité métal trace), HNO_3 (CAS n° 7697-37-2)

- 6.3. Chloramine-T (CAS n° 7080-50-4)
- 6.4. Solution étalon d'aluminium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃
- 6.5. Solution étalon d'argent de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃
- 6.6. Solution étalon de baryum de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃
- 6.7. Solution étalon de béryllium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃
- 6.8. Solution étalon de bore de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de H₂O
- 6.9. Solution étalon de calcium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃
- 6.10. Solution étalon de calcium de 10 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃
- 6.11. Solution étalon de cadmium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃
- 6.12. Solution étalon de chrome de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃
- 6.13. Solution étalon de cobalt de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃
- 6.14. Solution étalon de cuivre de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃
- 6.15. Solution étalon de fer de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃
- 6.16. Solution étalon de potassium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃
- 6.17. Solution étalon de potassium de 10 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃
- 6.18. Solution étalon de lithium 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃
- 6.19. Solution étalon de magnésium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃
- 6.20. Solution étalon de magnésium de 10 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃
- 6.21. Solution étalon de manganèse de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃
- 6.22. Solution étalon de molybdène de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de H₂O
- 6.23. Solution étalon de sodium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃
- 6.24. Solution étalon de sodium de 10 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃
- 6.25. Solution étalon de nickel de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃
- 6.26. Solution étalon de plomb de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃
- 6.27. Solution étalon de strontium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃
- 6.28. Solution étalon de vanadium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃

6.29. Solution étalon de zinc de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), matrice de HNO₃

6.30. Solution de lavage, HNO₃, 0,2 % V/V

Dans une fiole volumétrique de 2 000 ml contenant 500 ml d'eau, ajouter 4 ml de HNO₃ concentré (cf. 6.2) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.31. Solutions étalons des méthodes multiéléments

Dans des fioles volumétriques de 200 ml en PP contenant environ 100 ml d'eau, introduire, à l'aide de pipettes, les volumes de solutions étalons de 1 000 mg/l ou 10 000 mg/l des éléments mentionnés dans le tableau qui suit. Ajouter par la suite le volume adéquat de HNO₃ concentré (cf. 6.2) afin d'obtenir une matrice finale de 0,2 % HNO₃. Préparer aussi une solution témoin (blanc) avec 2 ml de HNO₃ concentré (cf. 6.2) dans un litre d'eau nanopure. Le délai de conservation pour les étalons est de 6 mois. Conserver à la température de la pièce.

Élément	Étalon n° 1	Étalon n° 2	Étalon n° 3	Étalon n° 4	Étalon n° 5	Étalon n° 6	Étalon n° 7
	5 mg/l	5 mg/l	10 mg/l	5 mg/l	5 mg/l	5 mg/l	100 mg/l
	Mn, Ni, V, Zn	Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo	Ca, K, Mg, Na	Al, B, Ba	Ag	Li, Pb, Sr	Ca, k, Mg, Na
Ag					1 ml (cf. 6.5)		
Al				1 ml (cf. 6.4)			
B				1 ml (cf. 6.8)			
Ba				1 ml (cf. 6.6)			
Be		1 ml (cf. 6.7)					
Ca			2 ml (cf. 6.9)				2 ml (cf. 6.10)
Cd		1 ml (cf. 6.11)					
Co		1 ml (cf. 6.13)					
Cr		1 ml (cf. 6.12)					
Cu		1 ml (cf. 6.14)					
Fe		1 ml (cf. 6.15)					
K			2 ml (cf. 6.16)				2 ml (cf. 6.17)
Li						1 ml (cf. 6.18)	
Mg			2 ml (cf. 6.19)				2 ml (cf. 6.20)
Mn	1 ml (cf. 6.21)						
Mo		1 ml (cf. 6.22)					
Na			2 ml (cf. 6.23)				2 ml (cf. 6.24)
Ni	1 ml (cf. 6.25)						
Pb						1 ml (cf. 6.26)	
Sr						1 ml (cf. 6.27)	
V	1 ml (cf. 6.28)						
Zn	1 ml (cf. 6.29)						
HNO ₃ concentré (cf. 6.2)	240 µl	160 µl	80 µl	320 µl	400 µl	280 µl	Aucun ajout

6.32. Solution du recirculateur, Chloramine-T, 0,25 g/l

Remplir une bouteille de 4 l munie d'un robinet avec de l'eau distillée et ajouter 1,0 g de chloramine-T (cf. 6.3).

Note : Pour cette solution, utiliser de l'eau distillée.

6.33. Solution de conservation des échantillons, HNO₃ 50 % V/V

Diluer un volume d'acide nitrique (cf. 6.2) dans un volume équivalent d'eau. Cette solution est utilisée comme agent de conservation des échantillons.

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 DU MATÉRIEL

Utiliser des fioles volumétriques et des tubes en plastique (PP, LDPE ou HDPE). Aucune décontamination n'est nécessaire.

7.2. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Transvider un aliquote des échantillons directement dans les tubes de 15 ml en PP neufs pour le dosage et placer sur le carrousel selon la séquence d'analyse.

7.3. DOSAGE

Le dosage des échantillons est effectué à l'aide d'un spectromètre d'émission au plasma d'argon de marque Perkin Elmer, modèle Optima 3000 DV. L'étalonnage, de type linéaire, est réalisé à l'aide des solutions préparées (cf. 6.31). Les longueurs d'onde ainsi que le positionnement de la lecture pour chacun des éléments figurent au tableau suivant.

Élément	Longueur d'onde (nm)	Position
Ag	328,068	axiale
Al	308,215	axiale
B	249,772	axiale
Ba	233,527	axiale
Be	234,861	axiale
Be	313,107	radiale
Ca	317,933	radiale
Ca	315,887	radiale
Cd	214,440	axiale
Co	228,616	axiale
Cr	205,560	axiale
Cu	324,752	axiale
Fe	238,204	axiale
K	766,490	radiale
Li	670,784	radiale
Mg	279,077	radiale
Mn	257,610	axiale
Mo	202,031	axiale
Na	589,592	radiale
Ni	231,604	axiale
Pb	220,353	axiale
Sr	421,552	radiale
V	292,402	axiale
Zn	213,857	axiale

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont obtenus directement du micro-ordinateur et sont calculés en mg/l à l'aide d'une régression linéaire de la réponse des étalons en fonction de la concentration. 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 ± 2 écarts types. Une vérification du processus est amorcée lorsque le résultat est compris entre ± 2 et ± 3 écarts types.
Duplicatas et réplicats	Les valeurs obtenues ne doivent pas différer de plus de 10 % de la valeur moyenne de la concentration analysée ou de deux fois la LDM. Lorsqu'il s'agit d'un duplicata, le résultat rapporté est la moyenne.
Blanc	La valeur du blanc ne doit pas dépasser la limite de quantification. Les résultats des échantillons sont corrigés en fonction du blanc.
Ajouts dosés	Le pourcentage de récupération doit être entre 80 % et 120 %.
Courbe d'étalonnage	La courbe d'étalonnage est vérifiée avec les contrôles A et B injectés dans la séquence. Afin d'accepter l'étalonnage, les résultats doivent être dans l'intervalle « valeur attendue ± 10 % ».

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*, 21st Edition, 2005.

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 du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs 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 du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante.