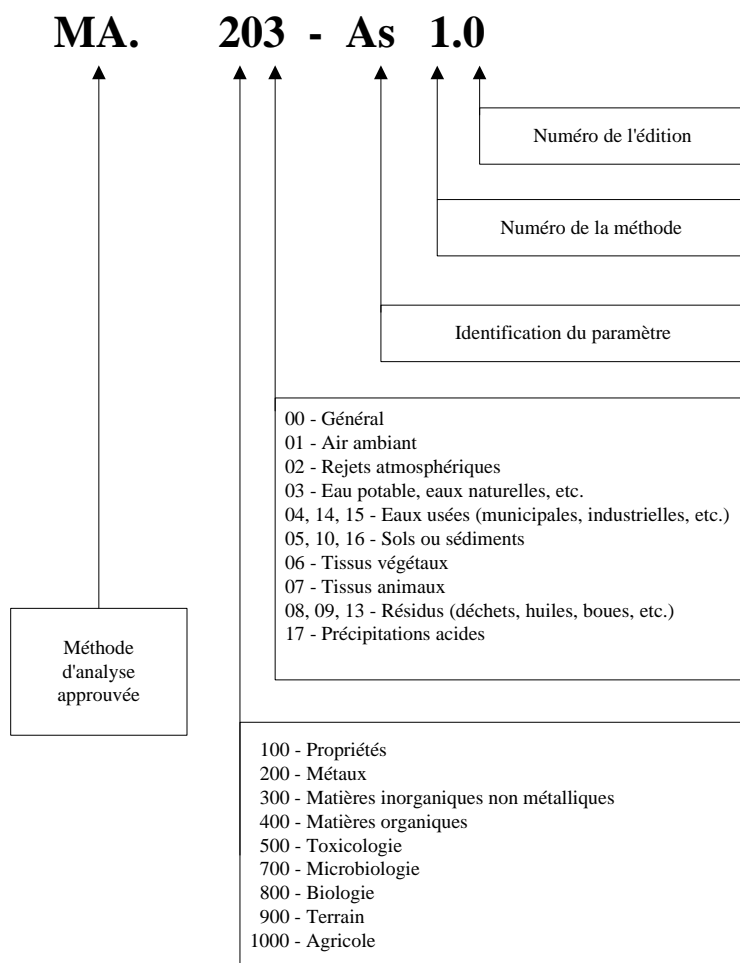


MA. 203 – Mét.Tra. 1.0
Édition : 2006-08-28
Révision : 2007-04-17 (1)

Méthode d'analyse

Détermination des métaux à l'état de trace en conditions propres dans l'eau : méthode par spectrométrie d'émission au plasma d'argon et détection par spectrométrie de masse

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 à l'état de trace en conditions propres dans l'eau : méthode par spectrométrie d'émission au plasma d'argon et détection par spectrométrie de masse,
MA. 203 – Met.Tra. 1.0, Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2007, 29 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. CONSERVATION	14
4.1. Prélèvement et conservation pour les métaux, à l'exception du mercure	14
4.2. Prélèvement et conservation pour le mercure	14
5. APPAREILLAGE	14
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	15
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	23
7.1. Préparation spéciale du matériel	24
7.2. Préparation des échantillons	24
7.3. Dosage	24
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	26
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	26
10. BIBLIOGRAPHIE	26
ANNEXE 1 : Protocole de décontamination du matériel	28
ANNEXE 2 : Procédure de décontamination pour le mercure	29

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 niveaux de concentration relativement faible, 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 la concentration de métaux dans l'eau souterraine, les eaux de surface et l'eau potable.

Élément	Limite inférieure appliquée (µg/l)	Limite supérieure (µg/l)	Regroupement
Ag	0,001	25	MT-TR1
Al	0,1	200	MT-TR1
As	0,03	40	MT-TR1
B	0,3	250	MT-TR1
Ba	0,02	50	MT-TR1
Be	0,004	25	MT-TR1
Cd	0,004	1 000	MT-TR1
Co	0,007	40	MT-TR1
Cr	0,04	5 000	MT-TR1
Cu	0,05	20	MT-TR1
Fe	0,5	200	MT-TR1
Mn	0,004	100	MT-TR1
Mo	0,003	100	MT-TR1
Ni	0,02	10	MT-TR1
Pb	0,03	1 000	MT-TR1
Sb	0,004	5 000	MT-TR1
Se	0,3	100	MT-TR1
Sr	0,004	2 000	MT-TR1
U	0,0009	250	MT-TR1
V	0,01	40	MT-TR1
Zn	0,7	100	MT-TR1

Élément	Limite inférieure appliquée (µg/l)	Limite supérieure (µg/l)	Regroupement
Br	0,5	1 000	MT-TR2A
I	0,5	50	MT-TR2A
Li	0,06	40	MT-TR2B
P	2	50	MT-TR2A
Pd	0,005	75	MT-TR2B
Pt	0,006	100	MT-TR2B
Si	3	10 000	MT-TR2B
Sn	0,01	1 000	MT-TR2B
Tl	0,005	1 000	MT-TR2B
Hg	0,01	20	MT-TR3

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 ratio masse/charge. Les concentrations des éléments sont déterminées en comparant les intensités 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 de type polyatomique. Ces dernières peuvent être éliminées à l'aide de la cellule de réaction.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection de la méthode (LDM) pour chaque élément est indiquée dans le tableau suivant.

Élément	LDM calculée (µg/l)	LDM appliquée (µg/l)
Ag	0,001	0,001
Al	0,1	0,1
As	0,024	0,03
B	0,066	0,3
Ba	0,013	0,02
Be	0,004	0,004
Cd	0,003	0,004
Co	0,007	0,007
Cr	0,027	0,04
Cu	0,045	0,05
Fe	0,10	0,5
Mn	0,004	0,004
Mo	0,002	0,003
Ni	0,02	0,02
Pb	0,025	0,03
Sb	0,004	0,004
Se	0,026	0,3
Sr	0,003	0,004
U	0,0009	0,0009
V	0,003	0,01
Zn	0,53	0,7
Br	0,14	0,5
I	0,33	0,5
Li	0,06	0,06
P	0,86	2
Pd	0,003	0,005
Pt	0,0059	0,006
Si	3	3
Sn	0,014	0,01
Tl	0,0016	0,005
Hg	0,01	0,01

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification de la méthode (LQM) pour chaque élément est indiquée dans le tableau suivant.

Élément	LQM (µg/l)
Ag	0,005
Al	0,4
As	0,1
B	1,0
Ba	0,07
Be	0,01
Cd	0,01
Co	0,02
Cr	0,1
Cu	0,2
Fe	2
Mn	0,01
Mo	0,01
Ni	0,1
Pb	0,08
Sb	0,01
Se	1,0
Sr	0,01
U	0,003
V	0,03
Zn	2
Br	2
I	2
Li	0,2
P	7
Pd	0,02
Pt	0,02
Si	10
Sn	0,05
Tl	0,02
Hg	0,03

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité de la méthode pour chaque élément est indiquée dans le tableau suivant.

Élément	Sensibilité (surface/ $\mu\text{g/l}$)
Ag	21136
Al	10200
As	2416
B	681
Ba	31874
Be	695
Cd	3656
Co	10150
Cr	8413
Cu	2602
Fe	12495
Mn	26876
Mo	8805
Ni	12495
Pb	33965
Sb	10990
Se	725
Sr	31814
U	32028
V	19585
Zn	3573
Br	1860
I	41665
Li	2706
P	733
Pd	6775
Pt	6193
Si	3597000
Sn	11167
Tl	26053
Hg	2416

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures (n = 10) pour chaque élément est indiquée dans le tableau suivant.

Élément	Concentration (µg/l)	Réplicabilité (µg/l)
Ag	0,0080	0,0004
Al	0,34	0,03
As	0,280	0,008
B	1,72	0,04
Ba	7,7	0,1
Be	0,012	0,001
Cd	0,015	0,0006
Co	0,071	0,002
Cr	2,12	0,05
Cu	0,27	0,01
Fe	0,99	0,02
Mn	0,950	0,008
Mo	0,120	0,001
Ni	0,390	0,003
Pb	0,650	0,006
Sb	0,220	0,003
Se	0,180	0,006
Sr	61,0	0,4
U	0,470	0,005
V	0,160	0,002
Zn	3,7	0,1
Br	1,00	0,03
I	1,03	0,02
Li	0,62	0,02
P	4,5	0,2
Pd	0,0220	0,0008
Pt	0,020	0,001
Si*	0,0210	0,0008
Sn	0,203	0,007
Tl	0,0080	0,0004
Hg	0,049	0,003

* Concentration exprimée en mg/l.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures (n = 10) pour chaque élément est indiquée dans le tableau suivant.

Élément	Concentration (µg/l)	Répétabilité (µg/l)
Ag	0,360	0,007
Al	2,5	0,1
As	1,31	0,07
B	15,0	0,2
Ba	7,4	0,2
Be	1,73	0,05
Cd	1,15	0,02
Co	1,05	0,02
Cr	1,88	0,04
Cu	4,3	0,2
Fe	1,9	0,2
Mn	6,3	0,1
Mo	2,30	0,05
Ni	1,28	0,03
Pb	1,33	0,04
Sb	0,69	0,02
Se	1,09	0,05
Sr	6,6	0,3
U	0,0500	0,0008
V	0,670	0,007
Zn	2,71	0,09
Br	n.d.	n.d.
I	n.d.	n.d.
Li	6,0	0,3
P	9,3	0,3
Pd	n.d.	n.d.
Pt	n.d.	n.d.
Si*	4,7	0,1
Sn	n.d.	n.d.
Tl	n.d.	n.d.
Hg	0,058	0,003

* Concentration exprimée en mg/l.

n.d. : non disponible.

3.6. JUSTESSE

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

Élément	Concentration ($\mu\text{g/l}$)	Justesse (%)
Ag	0,36	94
Al	2,54	98
As	1,31	98
B	15	99
Ba	7,38	100
Be	1,73	99
Cd	1,15	99
Co	1,05	96
Cr	1,88	97
Cu	4,29	99
Fe	1,89	90
Mn	6,25	97
Mo	2,30	98
Ni	1,28	93
Pb	1,33	95
Sb	0,69	100
Se	1,09	99
Sr	6,59	94
U	0,050	100
V	0,67	97
Zn	2,71	98
Br	n.d.	n.d.
I	n.d.	n.d.
Li	5,98	88
P	n.d.	n.d.
Pd	n.d.	n.d.
Pt	n.d.	n.d.
Si*	4,69	99
Sn	n.d.	n.d.
Tl	0,008	95
Hg	n.d.	n.d.

* Concentration exprimée en mg/l.
n.d. : non disponible.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

La récupération obtenue sur une série de mesures pour chacun des éléments figure au tableau qui suit.

Élément	Nombre d'échantillons	Récupération (%)
Ag	4	91
Al	3	105
As	5	98
B	4	100
Ba	4	97
Be	5	96
Cd	5	102
Co	4	102
Cr	4	109
Cu	4	100
Fe	4	101
Mn	4	103
Mo	4	103
Ni	4	103
Pb	5	98
Sb	4	109
Se	4	94
Sr	4	101
U	5	96
V	4	96
Zn	4	105
Br	4	109
I	n.d.	n.d.
Li	4	104
P	4	93
Pd	n.d.	n.d.
Pt	4	99
Si*	n.d.	n.d.
Sn	4	92
Tl	4	101
Hg	5	98

* Concentration exprimée en mg/l.
n.d. : non disponible

4. CONSERVATION

4.1. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION POUR LES MÉTAUX, À L'EXCEPTION DU MERCURE

Prélever un échantillon représentatif avec du matériel décontaminé (cf. annexe 1) et le transvider dans une bouteille en polyéthylène de basse densité (LDPE) ou de haute densité (HDPE), ou en téflon (TFE). Cette bouteille doit être décontaminée et contenir l'agent de préservation (0,5 ml de HNO₃ 50 % (V/V) de qualité ultratrace SeastarTM (cf. 6.5) pour 125 ml). Conserver à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

4.2. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION POUR LE MERCURE

Prélever un échantillon représentatif avec du matériel décontaminé (cf. annexe 2) et le transvider dans une bouteille en LDPE, en HDPE ou en TFE décontaminée de 12 ml contenant 120 µl d'une solution d'or ayant une teneur de 10 mg/l (cf. 6.11) et 120 µl d'acide chlorhydrique (cf. 6.6) concentré de qualité SeastarTM. 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 couplé à un spectromètre de masse de marque Perkin Elmer Sciex, modèle Elan DRC II
- 5.2. Chambre de nébulisation de type cyclonique
- 5.3. Nébuliseur concentrique de type Meinhard[®]
- 5.4. Échantillonneur de marque Perkin Elmer Sciex, modèle AS93 plus
- 5.5. Logiciel d'exploitation Elan de marque Perkin Elmer Sciex
- 5.6. Tubes de 15 ml en LDPE de forme conique avec bouchons en polypropylène (PP)
- 5.7. Micropipettes avec embouts décontaminés selon la procédure de l'annexe 1

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, O₂ (CAS n° 7782-44-7)
- 6.3. Ammoniaque, NH₃ (CAS n° 7664-41-7)
- 6.4. Acide nitrique (qualité métal trace), HNO₃ (CAS n° 7607-37-2)
- 6.5. Acide nitrique (qualité SeastarTM), HNO₃ (CAS n° 7607-37-2)
- 6.6. Acide chlorhydrique (qualité SeastarTM), HCl (CAS n° 7647-01-1)
- 6.7. Solution d'or certifiée de 1 000 mg/l, Au (CAS n° 7440-57-5)
- 6.8. Agent de conservation pour l'échantillonnage des métaux et la décontamination, HNO₃ 50 % V/V métal trace

Dans une fiole volumétrique en PP de 100 ml contenant environ 40 ml d'eau déminéralisée ultrapure, introduire 50 ml de HNO₃ concentré de qualité métal trace (*cf.* 6.4) et compléter au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée ultrapure. Cette solution peut être conservée environ 6 mois à la température ambiante.

- 6.9. 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 litre de HNO₃ concentré de qualité métal trace (*cf.* 6.4) et bien mélanger.

- 6.10. Solution de rinçage pour les métaux à l'exception du mercure, HNO₃, 0,2 % V/V

Dans une fiole volumétrique de 2 000 ml contenant environ 500 ml d'eau, ajouter 4 ml de HNO₃ concentré de qualité SeastarTM (*cf.* 6.5) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée environ 6 mois à la température ambiante.

- 6.11. Agent de conservation pour l'échantillonnage du mercure, or 10 mg/l

Dans une fiole volumétrique en PP de 100 ml contenant environ 40 ml d'eau déminéralisée ultrapure, introduire 1 ml de la solution d'or (*cf.* 6.7) et 5,0 ml d'acide chlorhydrique concentré de qualité SeastarTM (*cf.* 6.6). Compléter au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée ultrapure. Cette solution peut être conservée environ 6 mois à la température ambiante.

6.12. Solution de rinçage pour le mercure

Dans une fiole volumétrique de 1 000 ml contenant environ 750 ml d'eau, ajouter 10 ml de HNO₃ concentré de qualité Seastar™ (cf. 6.5), 10 ml de HCl concentré de qualité Seastar™ (cf. 6.6) et 10 ml de l'agent de conservation pour l'échantillonnage du mercure, or 10 mg/l (cf. 6.11). Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée environ 6 mois à la température ambiante.

6.13. Solution étalon d'argent de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Ag (CAS n° 7440-22-4)

6.14. Solution étalon d'aluminium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Al (CAS n° 7429-90-2)

6.15. Solution étalon d'arsenic de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), As (CAS n° 7440-38-2)

6.16. Solution étalon de bore de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), B (CAS n° 7440-42-8)

6.17. Solution étalon de baryum de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Ba (CAS n° 7440-39-3)

6.18. Solution étalon de béryllium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Be (CAS n° 7440-41-7)

6.19. Solution étalon de cadmium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Cd (CAS n° 7440-43-9)

6.20. Solution étalon de cobalt de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Co (CAS n° 7440-48-4)

6.21. Solution étalon de chrome de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Cr (CAS n° 7440-47-3)

6.22. Solution étalon de cuivre de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Cu (CAS n° 7440-50-8)

6.23. Solution étalon de fer de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Fe (CAS n° 7439-89-6)

6.24. Solution étalon de manganèse de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Mn (CAS n° 7439-96-5)

6.25. Solution étalon de molybdène de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Mo (CAS n° 7439-98-7)

6.26. Solution étalon de nickel de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Ni (CAS n° 7440-02-2)

6.27. Solution étalon de plomb de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Pb (CAS n° 7439-92-1)

6.28. Solution étalon de antimoine de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Sb (CAS n° 7440-36-0)

6.29. Solution étalon de sélénium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Se (CAS n° 7782-49-2)

6.30. Solution étalon de strontium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Sr (CAS n° 7440-24-6)

6.31. Solution étalon d'uranium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), U (CAS n° 7440-61-1)

6.32. Solution étalon de vanadium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), V (CAS n° 7440-62-2)

- 6.33. Solution étalon de zinc de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Zn (CAS n° 7440-66-6)
- 6.34. Solution étalon de brome de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Br (CAS n° 10097-32-2)
- 6.35. Sel d'iodure de potassium de pureté de 99,99 %, KI (CAS n° 7681-11-0)
- 6.36. Solution étalon de lithium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Li (CAS n° 7439-93-2)
- 6.37. Solution étalon de phosphore de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), P (CAS n° 7723-12-0)
- 6.38. Solution étalon de palladium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Pd (CAS n° 7440-05-3)
- 6.39. Solution étalon de platine de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Pt (CAS n° 7440-06-4)
- 6.40. Solution étalon de silicium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Si (CAS n° 7440-21-3)
- 6.41. Solution étalon d'étain de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Sn (CAS n° 7440-31-5)
- 6.42. Solution étalon de thallium de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Tl (CAS n° 7440-28-0)
- 6.43. Solution étalon de mercure de 1 000 mg/l (qualité PlasmaCal), Hg (CAS n° 7439-97-6)
- 6.44. Solutions combinées A pour le groupe de métaux MT-TR1

Pour la préparation des solutions combinées A pour le groupe de métaux MT-TR1, utiliser des fioles volumétriques dûment décontaminées en LDPE, en HDPE ou en TFE et introduire les volumes indiqués ci-dessous des solutions étalons. Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Ces solutions peuvent être conservées environ 6 mois à la température ambiante.

Solutions	Volume à ajouter (ml)			
	Solution combinée 1A	Solution combinée 2A	Solution combinée 3A et 4A	Solution combinée 5A
Ag (cf. 6.13)	1,0			
Al (cf. 6.14)				0,5
As (cf. 6.15)		1,0		
B (cf. 6.16)			1,0	
Ba (cf. 6.17)			2,0	
Be (cf. 6.18)	1,0			
Cd (cf. 6.19)	1,0			
Co (cf. 6.20)		1,0		
Cr (cf. 6.21)		1,0		
Cu (cf. 6.22)		1,0		
Fe (cf. 6.23)				0,5
Mn (cf. 6.24)			2,0	
Mo (cf. 6.25)		1,0		
Ni (cf. 6.26)		1,0		
Pb (cf. 6.27)	1,0			
Sb (cf. 6.28)		1,0		

Solutions	Volume à ajouter (ml)			
	Solution combinée 1A	Solution combinée 2A	Solution combinée 3A et 4A	Solution combinée 5A
Se (cf. 6.29)		1,0		
Sr (cf. 6.30)				5,0
U (cf. 6.31)			1,0	
V (cf. 6.32)		1,0		
Zn (cf. 6.33)			1,0	
HNO ₃ (cf. 6.5)	2,0	10,0	5,0	5,0
Volume final	1 000	200	100	100

6.45. Solutions combinées B pour le groupe de métaux MT-TR1

Pour la préparation des étalons combinés B pour le groupe de métaux MT-TR1, utiliser des fioles volumétriques dûment décontaminées en LDPE, en HDPE ou en TFE et introduire les volumes indiqués ci-dessous des solutions étalons combinées A afin de former les solutions étalons combinées B. Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Ces solutions peuvent être conservées environ 6 mois à la température ambiante.

Solutions	Volume à ajouter (ml)			
	Solution combinée 1B	Solution combinée 2B	Solution combinée 3B et 4B	Solution combinée 5B
Solution combinée 1A (cf. 6.44)	2,5			
Solution combinée 2A (cf. 6.44)		4,0		
Solution combinée 3 + 4A (cf. 6.44)			5,0	
Solution combinée 5A (cf. 6.44)				2,0
HNO ₃ (cf. 6.5)	0,1	0,2	s. o.	0,1
Volume final	50	200	100	100

6.46. Solutions étalons des métaux du groupe MT-TR1

Pour la préparation des étalons de dosage, utiliser des fioles volumétriques en PP et introduire, à l'aide de pipettes, les volumes indiqués ci-dessous des solutions combinées. Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Préparer une solution témoin (blanc) avec l'acide seulement. Ces solutions peuvent être conservées environ 6 mois à la température ambiante.

Solutions	Volume à ajouter (ml)				
	Étalon 1	Étalon 2	Étalon 3	Étalon 4	Étalon 5
Solution combinée 1A (cf. 6.44)			0,5	0,5	1,25
Solution combinée 1B (cf. 0)	0,5	2,0			
Solution combinée 2A (cf. 6.44)			0,4	0,5	1,0
Solution combinée 2B (cf. 0)	0,5	2,5			
Solutions combinées 3A et 4A (cf. 6.44)			0,5	0,5	1,25
Solutions combinées 3B et 4B (cf. 0)	0,5	1,0			
Solution combinée 5A (cf. 6.44)			0,4	0,5	2,0
Solution combinée 5B (cf. 0)	0,5	2,5			
HNO ₃ (cf. 6.5)	1,0	1,0	2,0	1,0	1,0
Volume final	500	500	1 000	500	500

Concentration des métaux dans les étalons de dosage du groupe MT-TR1

Métaux	Concentration (µg/l)				
	Étalon 1	Étalon 2	Étalon 3	Étalon 4	Étalon 5
Ag	0,05	0,2	0,5	1,0	2,5
Al	1,0	5	20	50	200
As	0,1	0,5	2,0	5,0	10
B	0,5	1,0	5	10	25
Ba	1,0	2,0	10	20	50
Be	0,05	0,2	0,5	1,0	2,5
Cd	0,05	0,2	0,5	1,0	2,5
Co	0,1	0,5	2,0	5,0	10
Cr	0,1	0,5	2,0	5,0	10
Cu	0,1	0,5	2,0	5,0	10
Fe	1	5	20	50	200
Mn	1,0	2,0	10	20	50
Mo	0,1	0,5	2,0	5,0	10
Ni	0,1	0,5	2,0	5,0	10
Pb	0,05	0,2	0,5	1,0	2,5
Sb	0,1	0,5	2,0	5,0	10
Se	0,1	0,5	2,0	5,0	10
Sr	1,0	5,0	20	50	200
U	0,5	1,0	5	10	25
V	0,1	0,5	2,0	5,0	10
Zn	0,5	1,0	5	10	25

6.47. 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. 6.35) et transférer dans une fiole volumétrique dûment décontaminée en LDPE, en HDPE ou en TFE de 1 000 ml contenant préalablement environ 900 ml d'eau. Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée environ 6 mois à la température ambiante.

6.48. Solution mère de silicium à 100 mg/l

Dans une fiole volumétrique dûment décontaminée en LDPE, en HDPE ou en TFE de 50 ml contenant préalablement environ 20 ml d'eau, introduire 5 000 µl de la solution étalon de silicium de 1 000 mg/l (cf. 6.40). Ajouter par la suite 100 µl de HNO₃ concentré de qualité SeastarTM (cf. 6.5) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée environ 6 mois à la température ambiante.

6.49. Solution mère de palladium à 100 µg/l

Dans une fiole volumétrique dûment décontaminée en LDPE, en HDPE ou en TFE de 200 ml contenant préalablement environ 150 ml d'eau, introduire 20 µl de la solution étalon de palladium de 1 000 mg/l (cf. 6.38). Ajouter par la suite 2 000 µl de HNO₃ concentré de qualité SeastarTM (cf. 6.5) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée environ 24 heures à la température ambiante.

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

Dans une fiole volumétrique dûment décontaminée en LDPE, en HDPE ou en TFE de 250 ml contenant préalablement environ 200 ml d'eau, introduire 250 µl de la solution étalon d'étain de 1 000 mg/l (cf. 6.41). Ajouter par la suite 500 µl de HNO₃ concentré de qualité SeastarTM (cf. 6.5) et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée environ 24 heures à la température ambiante.

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

Dans une fiole volumétrique dûment décontaminée en LDPE, en HDPE ou en TFE de 250 ml contenant préalablement environ 200 ml d'eau, introduire 250 µl de la solution étalon de brome de 1 000 mg/l (cf. 6.34), 250 µl de la solution étalon d'iode de 1 000 mg/l (cf. 6.47) et 1 250 µg/l de la solution étalon de phosphore de 1 000 mg/l (cf. 6.37). Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée environ 6 mois à la température ambiante.

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

Dans une fiole volumétrique dûment décontaminée en LDPE, en HDPE ou en TFE de 1 000 ml contenant préalablement environ 500 ml d'eau, introduire 100 µl de la solution étalon de platine de 1 000 mg/l (cf. 6.39), 1 000 µl de la solution étalon de lithium de 1 000 mg/l (cf. 6.36) et 1 000 µg/l de la solution étalon de thallium de 1 000 mg/l (cf. 6.42). Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée environ 6 mois à la température ambiante.

6.53. Solutions étalons de travail pour le groupe de métaux MT-TR2A

Pour la préparation des étalons de travail pour le groupe de métaux MT-TR2A, utiliser des fioles volumétriques dûment décontaminées en LDPE, en HDPE ou en TFE et introduire les volumes indiqués ci-dessous des solutions étalons. Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Ces solutions peuvent être conservées environ 6 mois à la température ambiante.

Solutions	Volume à ajouter (ml)				
	Étalon 1	Étalon 2	Étalon 3	Étalon 4	Étalon 5
Solution étalon mère Br, I et P (cf. 6.51)	0,25	0,20	0,50	1,0	5,0
HNO ₃ (cf. 6.5)	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 du groupe MT-TR2A

Métaux	Concentrations (µg/l)				
	Étalon 1	Étalon 2	Étalon 3	Étalon 4	Étalon 5
Br	1	2	5	10	50
I	1	2	5	10	50
P	5	10	25	50	250

6.54. Solutions étalons de travail pour le groupe de métaux MT-TR2B

Pour la préparation des étalons de travail pour le groupe de métaux MT-TR2B, utiliser des fioles volumétriques dûment décontaminées en LDPE, en HDPE ou en TFE et introduire les volumes indiqués ci-dessous des solutions étalons. Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Ces solutions sont préparées chaque jour qu'il y a dosage.

Solutions	Volume à ajouter (ml)				
	Étalon 1	Étalon 2	Étalon 3	Étalon 4	Étalon 5
Si (cf. 6.48)	0,25	0,2	0,5	1,0	2,5
Pd (cf. 6.49)	0,25	0,2	0,5	1,0	2,5
Sn (cf. 6.50)	0,25	0,2	0,5	1,0	2,5
Pt, Li, Tl (cf. 6.52)	0,25	0,2	0,5	1,0	2,5
HNO ₃ (cf. 6.5)	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 du groupe MT-TR2B

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

6.55. Solution étalon mère de mercure Hg 1 à 10 mg/l

Dans une fiole volumétrique de 100 ml en PP contenant environ 75 ml d'eau, introduire 1 ml de la solution étalon de mercure de 1 000 mg/l (cf. 6.43). Ajouter par la suite 200 µl de HNO₃ concentré de qualité SeastarTM (cf. 6.5) et 1,0 ml de l'agent de conservation pour le mercure, or à 10 mg/l (cf. 6.11). Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée environ 6 mois à la température ambiante.

6.56. Solution étalon intermédiaire de mercure Hg 2 à 100 µg/l

Dans une fiole volumétrique de 100 ml en PP contenant environ 75 ml d'eau, introduire 1,0 ml de la solution étalon mère de mercure à 10 mg/l (cf. 6.55). Ajouter par la suite 200 µl de HNO₃ concentré de qualité SeastarTM (cf. 6.5) et 1,0 ml de l'agent de conservation pour le mercure, or à 10 mg/l (cf. 6.11). Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée environ 6 mois à la température ambiante.

6.57. Solutions étalons de travail pour le mercure

Pour la préparation des étalons de travail pour le mercure, utiliser des fioles volumétriques dûment décontaminées en LDPE, en HDPE ou en TFE et introduire les volumes suivants des solutions étalons. Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Ces solutions peuvent être conservées environ 6 mois à la température ambiante.

Solutions	Volume à ajouter (ml)				
	Étalon 1	Étalon 2	Étalon 3	Étalon 4	Étalon 5
Solution intermédiaire Hg 2 (cf. 6.56)	0,25	0,2	0,5	1,0	1,5
Or (cf. 6.11)	2,5	1,0	1,0	1,0	1,0
HNO ₃ (cf. 6.5)	2,5	1,0	1,0	1,0	1,0
Volume final	250	100	100	100	100
Concentration finale (µg/l)					
Hg	0,1	0,2	0,5	1,0	1,5

6.58. Solution de scandium certifiée de 1 000 mg/l, Sc (CAS n° 7440-20-2)

6.59. Solution de germanium certifiée de 1 000 mg/l, Ge (CAS n° 7440-56-4)

- 6.60. Solution de rhodium certifiée de 1 000 mg/l, Rh (CAS n° 7440-16-6)
- 6.61. Solution d'indium certifiée de 1 000 mg/l, In (CAS n° 7440-74-6)
- 6.62. Solution de cérium certifiée de 1 000 mg/l, Ce (CAS n° 7440-45-1)
- 6.63. Solution de terbium certifiée de 1 000 mg/l, Tb (CAS n° 7440-27-9)
- 6.64. Solution de thorium certifiée de 1 000 mg/l, Th (CAS n° 7440-29-1)
- 6.65. Solution d'yttrium certifiée de 1 000 mg/l, Y (CAS n° 7440-65-5)
- 6.66. Solution de lithium⁶ certifiée de 1 000 mg/l, Li⁶ (CAS n° 7439-93-2)
- 6.67. 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 HNO₃ concentré de qualité SeastarTM (cf. 6.5), introduire 0,5 ml de chacune des solutions certifiées de 1 000 mg/l suivantes : rhodium (cf. 6.60), indium (cf. 6.61), cérium (cf. 6.62), terbium (cf. 6.63), thorium (cf. 6.64) et yttrium (cf. 6.65). Ajouter également 5,0 ml de la solution certifiée de 1 000 mg/l de germanium (cf. 6.59) et 1,0 ml de la solution certifiée de 1 000 mg/l de scandium (cf. 6.58). Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée environ 6 mois à la température ambiante.

- 6.68. Solution de travail de étalon interne SI 1

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. 6.67) et 0,45 ml de la solution certifiée de 1 000 mg/l de lithium⁶ (cf. 6.66). Ajouter par la suite 2,0 ml de HNO₃ concentré de qualité SeastarTM (cf. 6.5). Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée environ 6 mois à la température ambiante.

- 6.69. Solution de travail étalon interne SI 2

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. 6.67). Ajouter par la suite 2,0 ml de HNO₃ concentré de qualité SeastarTM (cf. 6.5). 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 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

Tout le matériel utilisé pour l'analyse doit être confiné dans un local isolé maintenu sous pression positive, communément appelé « chambre propre ». Les personnes qui pénètrent dans cette chambre doivent porter un sarrau dédié et un recouvrement de matière plastique sur les chaussures. Les personnes qui effectuent des opérations analytiques dans la hotte à flux laminaire doivent aussi porter un bonnet pour recouvrir leurs cheveux et des manchons pour couvrir complètement leurs avant-bras.

Toutes les fioles volumétriques et les tubes utilisés pour les manipulations analytiques doivent être en plastique (PP, LDPE ou HDPE). Les procédures de décontamination des tubes sont décrites en annexe 1.

7.2. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Transvider une partie aliquote de l'échantillon directement dans un tube de 15 ml en PP 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 de masse couplé à une source d'émission au plasma d'argon de marque Perkin Elmer Sciex, modèle Elan DRC II. L'étalonnage, de type linéaire, est réalisé à l'aide des solutions préparées (cf. 6.46, 6.53, 6.54 et 6.57). L'analyse s'effectue selon les modes et les masses déterminés dans le tableau suivant.

Élément	Mode	Masse	Étalon interne utilisé
Ag	Standard	109	SI 1
Al	Standard	27	SI 1
As*	Standard	75	SI 1
As	DRC NH ₃	75	SI 1
B	Standard	11	SI 1
Ba	Standard	138	SI 1
Be	Standard	9	SI 1
Cd	Standard	111	SI 1
Co	Standard	59	SI 1
Co*	DRC NH ₃	59	SI 1
Cr*	Standard	53	SI 1
Cr	DRC NH ₃	52	SI 1
Cu*	Standard	63	SI 1
Cu	DRC NH ₃	65	SI 1
Fe*	DRC NH ₃	54	SI 1
Fe	DRC NH ₃	56	SI 1
Mn	Standard	55	SI 1
Mo	Standard	98	SI 1
Ni	DRC NH ₃	58	SI 1

Élément	Mode	Masse	Étalon interne utilisé
Pb	Standard	208	SI 1
Sb	Standard	121	SI 1
Se*	DRC NH ₃	78	SI 1
Se	DRC O ₂	78	SI 1
Sr	Standard	88	SI 1
U	Standard	238	SI 1
V	Standard	51	SI 1
V*	DRC NH ₃	51	SI 1
Zn	DRC NH ₃	64	SI 1
Zn*	Standard	66	SI 1
Br	Standard	79	SI 1 ou SI 2
I	Standard	127	SI 1 ou SI 2
Li	Standard	7	SI 2
P	Standard	31	SI 1 ou SI 2
Pd	Standard	108	SI 2
Pt	Standard	195	SI 2
Si	Standard	28	SI 2
Sn	Standard	120	SI 2
Tl	Standard	205	SI 2
Hg	Standard	202	SI 1 ou SI 2

* Utiliser pour confirmation.

Les paramètres analytiques de l'appareil sont les suivants :

- Débit des échantillons : 1 ml/min
- Débit des solutions de rinçage (cf. 6.10 et 6.12) : 1 ml/min
- Rinçage entre les échantillons : 2ml/min durant 200 s
- Débit du gaz auxiliaire : 1,2 ml/min
- Débit du gaz de plasma : 15 ml/min
- 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
- Débit des gaz dans la chambre de réaction :
 - As = 0,1 ml/min NH₃
 - Co = 0,5 ml/min NH₃
 - Cr = 0,5 ml/min NH₃
 - Cu = 0,5 ml/min NH₃
 - Fe = 0,5 ml/min NH₃
 - Ni = 0,5 ml/min NH₃

Se = 0,3 ml/min NH₃

Se = 0,3 ml/min O₂

V = 0,5 ml/min NH₃

Zn = 0,5 ml/min NH₃

- Nébuliseur de type Meinhard® avec chambre cyclonique et cône de platine pour les regroupements de métaux 1 et 3 (MT-TR1, MT-TR3) et cône de nickel pour le regroupement de métaux 2 (MT-TR2A et MT-TR2B).

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 ± 2 écarts type. Une vérification du processus est amorcée lorsque le résultat est compris entre ± 2 et ± 3 écarts type.
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 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, 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 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 ultratracés, Environnement Canada – Région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent. Document de travail DT-5, 28 pages, 1996.

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT, 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, 55 pages, 3 annexes, 2001.

ANNEXE 1 : 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 (sans enduit de poudre à l'intérieur), 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. PROCÉDURE POUR LE MATÉRIEL NEUF

- 1.1. Laver les contenants neufs avec du savon Contrad 70TM, laisser tremper quelques heures et rincer à l'eau ultrapure 7 fois.
- 1.2. Faire tremper le matériel dans l'acide nitrique HNO₃ 50 % (V/V) pendant 3 jours et rincer à l'eau ultrapure 7 fois.
- 1.3. Faire tremper le matériel dans l'acide nitrique HNO₃ 10 % (V/V) pendant 3 jours et rincer à l'eau ultrapure 7 fois.
- 1.4. Faire tremper le matériel dans l'eau ultrapure au moins 3 jours pour enlever les traces d'acide et rincer à l'eau ultrapure 7 fois.
- 1.5. Dans deux sacs en polyéthylène, entreposer le matériel d'échantillonnage rempli d'eau ultrapure ou légèrement acidifiée avec l'acide nitrique HNO₃ SeastarTM (*cf.* 6.5) 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. PROCÉDURE POUR LE 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 de macropipettes utilisés sont jetés après utilisation. La procédure pour le matériel usagé est donc la suivante.

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

ANNEXE 2 : PROCÉDURE DE DÉCONTAMINATION POUR LE MERCURE

- Faire tremper les tubes de polypropylène PP et les bouchons dans une solution de savon Extran® à 2 % (V/V) pendant 24 heures.
- Rincer à l'eau chaude, puis à l'eau déminéralisée et finalement à l'eau ultrapure.
- Faire tremper dans une solution de HNO₃ 50 % (V/V) pendant 3 jours.
- Rincer 7 fois à l'eau ultrapure.
- Faire tremper dans une solution de HCl 5 % (V/V) contenant environ 300 µg/l d'or pendant 3 jours.
- Rincer 7 fois à l'eau ultrapure.

Note – Il est nécessaire d'effectuer toutes les étapes de décontamination pour les tubes neufs et ceux qui ont séjourné chez le client. Pour les tubes qui ont séjourné seulement dans des salles propres, il est possible d'éliminer l'étape HNO₃ 50 % (V/V).