

Méthode d'analyse d'éléments métalliques majeurs, mineurs et traces dans les phases dissoute et particulaire des eaux naturelles

TD
427
.M44
D85
1997

François Dumouchel, Patrice Turcotte, Charline Surette et Ivan Jobin
Écotoxicologie et chimie environnementale
Contamination milieu aquatique



TD
427
M44
D85
1997

Rég. Québec Biblio. Env. Canada Library



38 000 529

onnement

Juillet 1997

COMMENTAIRES DES LECTEURS

Veillez adresser vos commentaires sur le contenu du présent rapport au Centre Saint-Laurent, Conservation de l'environnement, Environnement Canada – Région du Québec, 105, rue McGill, 8^e étage, Montréal (Québec), H2Y 2E7.

On devra citer la publication comme suit :

Dumouchel, F., P., Turcotte, C., Surette, et I., Jobin. 1997. *Méthode d'analyse d'éléments métalliques majeurs, mineurs et traces dans les phases dissoute et particulaire des eaux naturelles*. Environnement Canada - Région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent. Rapport scientifique et technique ST-122, 23 pages.

Publié avec l'autorisation du ministre de l'Environnement
© Ministre des Travaux publics et Services gouvernementaux Canada 1997
N° de catalogue En 153-89/1997F
ISBN 0-662-82135-1

Perspective de gestion

Les charges transportées et l'évolution de la concentration des contaminants métalliques dans le système fluvial du Saint-Laurent sont jusqu'à ce jour très peu documentées. Dans le cadre du Plan d'action St-Laurent Vision 2000, le Centre Saint-Laurent s'est fixé comme objectif d'établir un bilan de masse des entrées et des sorties de contaminants dans le fleuve Saint-Laurent. Il est donc important d'obtenir des données fiables à partir d'un protocole analytique suffisamment détaillé et rigoureusement validé. Les techniques d'analyse utilisées antérieurement dans les réseaux de suivi du Ministère n'étant pas assez sensibles pour mesurer les concentrations de métaux dans l'eau, il a fallu mettre au point une méthode d'analyse des métaux à l'état de trace.

Management Perspective

The loads of metal contaminants in the fluvial system of the St. Lawrence River and changes in concentrations of these metals are poorly understood. Under the St. Lawrence Vision 2000 action plan, the St. Lawrence Centre of Environment Canada is charged with establishing the mass balance of the contaminants entering and exiting the river. To do so, reliable data based on a sufficiently detailed and rigorously validated analytical protocol are needed. The analytic techniques previously used in Department monitoring networks were not sensitive enough to measure metal concentrations in water. It was therefore necessary to develop a technique for the analysis of metals in water at trace levels.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier M. Daniel Cossa pour ses nombreux avis techniques et scientifiques lors du travail de développement et de mise au point de la méthode d'analyse ainsi que pour ses remarques judicieuses lors de la rédaction du document.

Résumé

La méthode d'analyse présentée ici décrit en détail les étapes de préparation des échantillons et de dosage d'éléments métalliques majeurs, mineurs et traces dans les phases dissoute et particulaire des eaux naturelles. Pour la phase dissoute, le Ca, le Fe, et le Mg sont dosés directement par spectrophotométrie d'émission atomique au plasma (SEAP). Pour le Cd, l'échantillon est d'abord concentré par évaporation et par la suite dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique au four (AAGF). Pour la phase particulaire, l'échantillon est digéré avec un mélange d'acide hydrofluorique et d'acide nitrique afin de dissoudre complètement les particules recueillies sur les membranes filtrantes. Le Cd, le Cu, le Co, le Ni, le Pb et le Zn sont par la suite dosés par AAGF, alors que l'Al, le Fe, le Mn et le Mg le sont par SEAP. La validation de la méthode d'analyse, incluant l'évaluation de la limite de détection méthodologique, l'exactitude et la précision sur la base de matériaux de référence certifiés (MRC) et d'échantillons d'eau du fleuve Saint-Laurent, a démontré que le laboratoire du Centre Saint-Laurent est actuellement en mesure de fournir des données fiables sur des concentrations de métaux mentionnés.

Abstract

This report describes in detail an analytical procedure for sample preparation and analysis of major, minor and trace metals present in natural water, in the dissolved and particulate forms. Dissolved Ca, Fe and Mg can be analysed directly by plasma emission spectrophotometry (ICP-ES) with no need for sample preparation. Cd must be analysed by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry (GFAA) after preconcentration of the sample by evaporation. For the particulate phase, samples must first be digested with a mixture of hydrofluoric acid and nitric acid in order to completely dissolve the particles retained on the filter membranes. Cd, Cu, Co, Ni, Pb and Zn are analysed by GFAA, while Al, Fe, Mn and Mg are determined using ICP-ES. The analytical method was validated using certified reference materials (CRM) and water samples from the St. Lawrence River, and based on assessments of method detection limits, accuracy and precision. The St. Lawrence Centre's laboratory has demonstrated its ability in analysing trace levels of metals in water.

Table des matières

	PERSPECTIVE DE GESTION	iii
	MANAGEMENT PERSPECTIVE	iii
	REMERCIEMENTS	iv
	RÉSUMÉ	v
	ABSTRACT	vi
	LISTE DES TABLEAUX	ix
	DÉFINITIONS	x
1	INTRODUCTION	1
1.1	Problématique générale	1
1.2	Contexte	1
2	ANALYSE DES ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES DANS LA PHASE DISSOUE	3
2.1	Généralités	3
2.2	Matériel	3
2.3	Réactifs	4
2.3.1	Préparation des solutions étalons	4
2.4	Protocole analytique	4
2.4.1	Concentration des échantillons par évaporation	4
2.4.2	Analyse instrumentale	5
2.4.2.1	Conditions instrumentales pour l'analyse du Cd par spectrophotométrie d'absorption atomique au four	5
2.4.2.2	Conditions instrumentales pour l'analyse du Ca, du Fe et du Mg par spectrophotométrie d'émission atomique au plasma	6
2.5	Fiabilité de la méthode	6
2.5.1	Limites de détection méthodologique	6
2.5.2	Précision et exactitude	7
2.6	Procédures de contrôle de la qualité	7
2.6.1	Validation de l'étalonnage	8
2.6.2	Validation des analyses	8

3	ANALYSE DES ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES DANS LA PHASE PARTICULAIRE	9
3.1	Généralités	9
3.2	Matériel	9
3.3	Réactifs	10
3.3.1	Préparation des solutions étalons	10
3.4	Protocole analytique	10
3.4.1	Digestion des échantillons	10
3.4.2	Analyse instrumentale	12
3.4.2.1	Conditions instrumentales pour l'analyse du Cd par spectrophotométrie d'absorption atomique au four	12
3.4.2.2	Conditions instrumentales pour l'analyse du Cu par spectrophotométrie d'absorption atomique au four	13
3.4.2.3	Conditions instrumentales pour l'analyse du Co par spectrophotométrie d'absorption atomique au four	14
3.4.2.4	Conditions instrumentales pour l'analyse du Ni par spectrophotométrie d'absorption atomique au four	15
3.4.2.5	Conditions instrumentales pour l'analyse du Pb par spectrophotométrie d'absorption atomique au four	16
3.4.2.6	Conditions instrumentales pour l'analyse du Zn par spectrophotométrie d'absorption atomique au four	17
3.4.2.7	Conditions instrumentales pour l'analyse de l'Al, du Fe, du Mn et du Mg par spectrophotométrie d'émission atomique au plasma	18
3.5	Fiabilité de la méthode	18
3.5.1	Limites de détection méthodologique	18
3.5.2	Précision et exactitude	19
3.6	Procédures de contrôle de la qualité	20
3.6.1	Validation de l'étalonnage	20
3.6.2	Validation des analyses	20
	RÉFÉRENCES	22
	BIBLIOGRAPHIE	23

Liste des tableaux

1	Limites de détection méthodologique pour l'analyse des éléments métalliques dans la phase dissoute	7
2	Précision et exactitude de la méthode d'analyse des éléments métalliques dans la phase dissoute	7
3	Limites de détection méthodologique pour l'analyse des éléments métalliques dans la phase particulaire	19
4	Précision et exactitude de la méthode d'analyse des éléments métalliques dans la phase particulaire	19

Définitions

Échantillon enrichi. - Échantillon de composition inconnue dans lequel une quantité connue d'une ou plusieurs substances chimiques d'intérêt a été ajoutée avant les étapes de préparation (digestion) et d'analyse. L'échantillon enrichi et l'échantillon non enrichi sont par la suite introduits dans la même série d'analyses. La différence relative entre les concentrations mesurées dans l'échantillon enrichi et non enrichi correspond au pourcentage de récupération de la méthode et sert à évaluer l'exactitude en considérant l'effet de matrice des échantillons.

Exactitude. - L'exactitude est le degré de correspondance entre une valeur déterminée expérimentalement et une valeur de référence reconnue. En pratique, l'exactitude peut être exprimée sous forme de biais et de récupération.

Limite de détection méthodologique (LDM). - La LDM est définie comme la concentration minimale d'un analyte, calculée à partir des résultats obtenus avec une solution LDM ayant subi toutes les étapes de la méthode d'analyse, et pouvant être rapportée avec un seuil de confiance de 99 % comme étant une valeur supérieure à zéro.

Méthode d'analyse. - Une méthode d'analyse est définie comme l'ensemble des étapes conduisant à la détermination d'un paramètre ou d'une substance donnée et qui ont une influence sur les résultats d'analyse. Les étapes comportent le traitement des échantillons, le dosage des paramètres d'intérêt et les calculs nécessaires pour produire les données.

Matériau de référence certifié (MRC). - Matériau dont une propriété est certifiée par une procédure techniquement valide, délivré par un organisme autorisé et accompagné d'un certificat attestant de cette propriété. La mesure répétée d'un MRC ayant subi toutes les étapes de la méthode informe sur l'exactitude (biais) et la précision de la méthode d'analyse sans considérer l'effet de matrice de l'échantillon.

Précision. - La précision analytique est le degré de correspondance de mesures répétitives d'une même solution. Elle correspond à un indice de la variation des mesures d'une méthode d'analyse. Elle peut être exprimée par le coefficient de variation calculé pour l'analyse répétée d'un matériau de référence ou par la différence relative entre les résultats d'analyses de duplicata.

Solution étalon. - Solution contenant une concentration connue et mesurable d'un paramètre d'intérêt.

1 Introduction

1.1 PROBLÉMATIQUE GÉNÉRALE

Jusqu'à très récemment et pour des raisons méthodologiques, les concentrations de métaux dans les eaux naturelles étaient mal connues. En effet, à l'état de trace de quelques dizaines à des centaines de nanogrammes par litre, la détermination de contaminants métalliques en milieu aquatique représente un défi analytique important. Afin d'obtenir des données fiables à ce niveau de concentration, une méthode d'analyse spécialisée, suffisamment détaillée et rigoureusement validée doit donc être appliquée. Les données ainsi obtenues pourront alors servir à déterminer avec des précisions suffisantes l'évolution des concentrations des métaux dans le temps, calculer les charges transportées et réaliser des bilans de masse permettant ainsi d'évaluer l'efficacité des mesures et réglementations prises pour limiter les rejets de contaminants dans l'environnement.

1.2 CONTEXTE

Dans le cadre du Plan d'action Saint-Laurent Vision 2000, le Centre Saint-Laurent (CSL) avait comme objectif d'établir un bilan massique des contaminants chimiques dans le système fluvial du Saint-Laurent entre Cornwall et Québec. Ce bilan repose sur des estimations des flux d'entrée (du Saint-Laurent à Cornwall et de la rivière des Outaouais à Carillon) et de sortie (à Québec) des contaminants chimiques sous formes dissoute et particulaire. L'analyse des métaux à l'état de traces dans ces deux phases est importante pour identifier les sources, étudier le transport et prévoir le devenir de ces contaminants.

La phase dissoute est généralement composée d'ions hydratés, de sels inorganiques, de complexes organiques et d'organométalliques. De plus, certains métaux dans la phase dissoute peuvent être présents à divers stades d'oxydation. La phase particulaire comprend les éléments associés à la matrice sédimentaire en suspension. Une partie des métaux est incorporée à cette matrice et une autre partie est adsorbée à la surface des particules. En général, les métaux lourds présents dans les eaux naturelles sont majoritairement en phase particulaire. La séparation des

deux phases est effectuée par filtration sur une membrane en polycarbonate de 0,40 μm . Cette technique ainsi que les procédures d'échantillonnage des eaux naturelles sont décrites par Cossa *et al* (1996).

La méthode décrite ici permet le dosage d'éléments métalliques majeurs, mineurs et traces dans les deux phases des eaux naturelles. Elle a été mise au point et validée en considérant la concentration des métaux dans le fleuve Saint-Laurent et ses tributaires ainsi que les instruments analytiques disponibles au laboratoire du Centre Saint-Laurent. La méthode permet l'analyse du Ca, Cd, Fe et Mg dans la phase dissoute et l'analyse de l'Al, du Cd, du Cu, du Co, du Fe, du Mn, du Mg, du Ni, du Pb et du Zn dans la phase particulaire. Cette méthode ne convient pas pour l'analyse de l'Al, du Cu, du Co, du Mn, du Ni, du Pb et du Zn dans la phase dissoute qui, compte tenu de leurs concentrations, requièrent l'utilisation de techniques analytiques non disponibles au CSL, par exemple la spectrométrie de masse (ICP-MS).

Enfin, la méthode respecte les prérequis pour obtenir des résultats fiables dans le domaine de l'analyse de traces. Elle comporte en effet un minimum de manipulations de la part des opérateurs et l'utilisation de faibles quantité de réactifs chimiques. Elle implique aussi un contrôle rigoureux des conditions analytiques ainsi que l'utilisation d'un environnement propre (classe 100) (Howard et Statham, 1993).

2 Analyse des éléments métalliques dans la phase dissoute

2.1 GÉNÉRALITÉS

Les métaux dans la phase dissoute des eaux naturelles sont généralement présents en très faibles concentrations. L'examen de la littérature tend à montrer que pour certains, le dosage direct par spectrophotométrie d'émission atomique au plasma avec spectrométrie de masse (ICP-MS) et (ou) par spectrophotométrie d'absorption atomique au four (AAFG) est possible. Pour d'autres métaux, une étape de pré-concentration est nécessaire avant le dosage.

La méthode décrite dans ce rapport permet d'analyser le calcium, le fer et le magnésium directement par spectrophotométrie d'émission atomique au plasma (SEAP) et le cadmium par spectrophotométrie d'absorption atomique au four (AAFG) après une étape de pré-concentration par évaporation des échantillons.

Enfin, de très grandes précautions doivent être prises pour éviter tout risque de contamination. À cette fin, la manipulation des échantillons et des réactifs doit toujours se dérouler dans un environnement propre de classe 100.

2.2 MATÉRIEL

- Plaque chauffante;
- lampe infra-rouge;
- béciers de téflon;
- balance analytique;
- ballon jaugé de 50 mL en polypropylène de basse densité;
- hotte à flux laminaire de classe 100;
- spectrophotomètre d'émission atomique au plasma (modèle *IRIS-AP de ThermoInstruments* avec détecteur solide CID);
- spectrophotomètre d'absorption atomique au four avec générateur d'effet Zeeman (modèle *5100 ZL de Perkin Elmer*).

2.3 RÉACTIFS

- Solutions étalons commerciales de 10000 mg/L pour le calcium, le cadmium, le fer et le magnésium;
- acide nitrique ultra pur de type *Seastar*.

2.3.1 Préparation des solutions étalons

Des gants en polyéthylène doivent être utilisés pour toutes les opérations de préparation et d'utilisation des solutions étalons. Pour chacun des éléments d'intérêt, les solutions étalons sont préparées dans des ballons jaugés de 50 mL en polypropylène suite à des dilutions successives de solutions commerciales certifiées à 10000 mg/L jusqu'au domaine d'application de la méthode. Toutes les étapes de préparation des solutions étalons aux concentrations égales ou inférieures à 100 µg/L doivent se faire impérativement sous une hotte à flux laminaire de classe 100 ou dans une salle propre. Enfin, la verrerie et le matériel utilisés doivent être nettoyés selon les procédures décrites par *Cossa et al.* (1996).

2.4 PROTOCOLE ANALYTIQUE

2.4.1 Concentration des échantillons par évaporation

Toutes les manipulations décrites dans la présente section doivent se faire impérativement sous une hotte à flux laminaire de classe 100 ou dans une salle propre. L'opérateur doit également respecter les règles usuelles de sécurité et porter des gants en polyéthylène.

La concentration des échantillons se fait sur plaque chauffante à l'aide d'une lampe infra-rouge. Verser directement à partir du récipient d'échantillonnage environ 400 mL d'eau filtrée selon la procédure de *Cossa et al.* (1996) dans un bécher de téflon préalablement taré et noter le poids (0,1 g) de l'échantillon (PÉ). Placer le bécher sur une plaque chauffante et installer une lampe infra-rouge au-dessus. Faire évaporer l'échantillon jusqu'à l'obtention d'un facteur de concentration de 10. L'échantillon ne doit en aucun temps venir à ébullition. Laisser refroidir et peser le bécher avec l'échantillon concentré (PBÉc). Verser l'échantillon dans une bouteille de polypropylène préalablement conditionnée et peser le bécher vide (PB). Le facteur de concentration de l'échantillon est calculé selon l'équation suivante :

$$F.C. = \frac{PÉ}{(PBÉc - PB)}$$

- où F.C. : facteur de concentration;
 PÉ : poids de l'échantillon;
 PBÉc : poids du bécher avec l'échantillon concentré;
 PB : poids du bécher vide.

2.4.2 Analyse instrumentale

2.4.2.1 Conditions instrumentales pour l'analyse du Cd par spectrophotométrie d'absorption atomique au four

L'analyse du cadmium se fait par AAFG suite à une pré-concentration des échantillons par évaporation.

Conditions expérimentales

Modificateur de matrice : 0,01875 g de $Mg(NO_3)_2$ et 0,3125 g de $NH_4H_2PO_4$ dans 50 mL d'eau purifiée

Volume d'injection de l'échantillon : 20 μ L

Volume d'injection du modificateur : 12 μ L

Température d'injection : 85 °C

Type de calibration : Linéaire

Nombre de réplicats : 3

Programmation de la température du four

Étape	Température (°C)	Pente (°C/s)	Maintien (s)	Débit des gaz (mL / minute)	Lecture
1	110	1	20	250	
2	130	5	30	250	
3	300	10	20	250	
4	600	10	25	250	
5	1650	0	4	0	Oui
6	2550	1	3	250	

Étalonnage

La courbe d'étalonnage est constituée d'un blanc et de 3 solutions étalons dans une matrice à 0,2 % de HNO₃. La matrice des solutions étalons est aussi ajustée en fonction de la concentration de Ca, Mg et Na des échantillons. Les concentrations des solutions étalons sont respectivement de 0,25, 0,5 et 1,0 µg/L.

2.4.2.2 Conditions instrumentales pour l'analyse du Ca, du Fe et du Mg par spectrophotométrie d'émission atomique au plasma

Le calcium, le fer et le magnésium sont analysés directement par SEAP.

Conditions expérimentales

Paramètre	Raie (nm)
Ca	184,006
Fe	259,940
Mg	293,654

Étalonnage

La matrice des solutions étalons pour le dosage par SEAP est à 0,2 % de HNO₃. La courbe d'étalonnage pour l'analyse du calcium et du magnésium est constituée d'un blanc et d'une solution étalon de 10,0 mg/L. L'étalonnage de ces deux éléments s'effectue de façon simultanée. La courbe d'étalonnage pour l'analyse du fer est constituée d'un blanc et de quatre solutions étalons ayant respectivement des concentrations de 0,05, 0,125, 0,250 et 0,500 mg/L.

2.5 FIABILITÉ DE LA MÉTHODE

2.5.1 Limites de détection méthodologique

Les limites de détection méthodologique (LDM) pour l'analyse des éléments métalliques dans la phase dissoute des eaux naturelles ont été évaluées selon les directives décrites dans la procédure d'opération normalisée AQ-LDM-920105-1 d'Environnement Canada (annexe A-Duval, 1995). Le tableau 1 présente les LDM pour chacun des métaux.

Tableau 1
Limites de détection méthodologique pour l'analyse des éléments métalliques
dans la phase dissoute

Paramètre	Technique de détection	LDM (µg/L)
Cd	AAFG	0,002
Ca	SEAP	50
Fe	SEAP	2
Mg	SEAP	20

2.5.2 Précision et exactitude

La précision et l'exactitude ont été évaluées à partir d'un matériau de référence certifié (MRC) provenant du Conseil national de recherche du Canada (CNRC). Les données de précision et d'exactitude sont présentées au tableau 2.

Tableau 2
Précision et exactitude de la méthode d'analyse des éléments métalliques
dans la phase dissoute

Paramètre	Technique	MRC	Valeur certifiée (µg/L) ± intervalle de confiance 95%	Exactitude (% récupération)	Précision (% coefficient variation)
Cd	AAFG	Échantillon enrichi	--	92	13
Ca	SEAP	SLRS-3	6,0 ± 0,4	103	3
Fe	SEAP	SLRS-3	100 ± 2	100	2
Mg	SEAP	SLRS-3	1,6 ± 0,2	105	2

2.6 PROCÉDURES DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ

L'analyse des échantillons et des matériaux de contrôle est réalisée selon une séquence spécifique d'où sont tirées des informations statistiques pour évaluer la qualité des résultats. La séquence d'analyse permet de valider l'étalonnage et d'associer les données de contrôle de la qualité à un lot déterminé d'échantillons.

2.6.1 Validation de l'étalonnage

Lors de l'étalonnage des instruments (SEAP et AAFG), les coefficients de corrélation des droites d'étalonnage doivent être supérieurs ou égaux à 0,995. L'étalonnage est ensuite vérifié à l'aide d'une série de matériaux de contrôle selon la séquence d'analyse suivante :

- blanc analytique;
- matériau de référence certifié (SLRS-3 du CNRC);
- solution étalon de faible concentration (5 à 10 fois la LDM estimée).

Pour que l'étalonnage soit validé, le blanc analytique pour chacun des métaux doit être inférieur aux LDM, l'écart des résultats d'analyse du MRC ne doit pas dépasser 15 % des valeurs certifiées et les résultats d'analyse de la solution étalon de faible concentration, qui permet de confirmer les limites de détection méthodologique, doivent se situer à l'intérieur de l'intervalle $\pm 2 s$ (écart-type) par rapport à la moyenne des mesures de cet échantillon contrôle. Si l'un de ces critères n'est pas respecté, l'étalonnage doit être repris.

2.6.2 Validation des analyses

Après avoir analysé un bloc de 10 échantillons auxquels un blanc analytique est inséré entre les échantillons 5 et 6, la même série de matériaux de contrôle utilisés pour la validation de l'étalonnage est requise pour valider les résultats d'analyse. Les critères d'acceptabilité sont les mêmes que pour la validation de l'étalonnage et l'analyse des échantillons doit être reprise si l'un des critères n'est pas respecté.

3 Analyse des éléments métalliques dans la phase particulaire

3.1 GÉNÉRALITÉS

L'approche préconisée pour l'analyse des éléments métalliques majeurs, mineurs et traces dans la phase particulaire des eaux naturelles a été adaptée de Loring et Rantala. (1992), méthode validée par des intercomparaisons internationales. Elle consiste en une dissolution complète des particules recueillies sur des membranes en polycarbonate de 0,40 μm par un mélange d'acide hydrofluorique (HF) et d'acide nitrique (HNO_3). L'acide nitrique permet de libérer une grande partie des métaux adsorbés aux particules et liés à la matière organique et aux oxydes tandis que l'acide hydrofluorique permet la digestion de la matrice minérale. L'excès d'acide hydrofluorique est éliminé par évaporation et le digestat est dilué dans l'acide nitrique 0,1 N. Durant cette digestion, le filtre n'est pas dissous.

Le cadmium, le cuivre, le cobalt, le nickel, le plomb et le zinc sont dosés par AAFG tandis que l'aluminium, le fer, le manganèse et le magnésium le sont par SEAP.

3.2 MATÉRIEL

- Plaque chauffante;
- tubes à digestion en téflon de type *Savillex*;
- balance analytique;
- ballon jaugés de 50 mL en polypropylène de basse densité;
- pinces en téflon;
- dessiccateur en verre;
- système de pompe à vide;
- béchers en téflon de 50 mL;
- tubes à centrifugation de 15 mL;
- hotte à flux laminaire de classe 100;
- étuve de classe 100;

- spectrophotomètre d'émission atomique au plasma (modèle *IRIS-AP de ThermoInstruments* avec détecteur solide CID);
- spectrophotomètre d'absorption atomique au four avec générateur d'effet Zeeman (modèle *5100 ZL de Perkin Elmer*).

3.3 RÉACTIFS

- Solutions étalons commerciales de 10000 mg/L pour l'Al, le Cd, le Cu, le Co, le Fe, le Mn, le Mg, le Ni, le Pb et le Zn;
- acide nitrique ultra pur de type *Seastar*;
- acide hydrofluorique ultra pur de type *Seastar*.

3.3.1 Préparation des solutions étalons

Des gants en polyéthylène doivent être utilisés pour toutes les opérations de préparation et d'utilisation des solutions étalons. Pour chacun des éléments d'intérêt, les solutions étalons sont préparées dans des ballons jaugés de 50 mL en polypropylène suite à des dilutions successives de solutions commerciales certifiées à 10000 mg/L jusqu'au domaine d'application de la méthode. Toutes les étapes de préparation des solutions étalons aux concentrations égales ou inférieures à 100 µg/L doivent se faire impérativement sous une hotte à flux laminaire de classe 100 ou dans une salle propre. Enfin, la verrerie et le matériel utilisés doivent être nettoyés selon les procédures décrites par *Cossa et al* (1996).

3.4 PROTOCOLE ANALYTIQUE

3.4.1 Digestion des échantillons

Toutes les manipulations décrites dans la présente section doivent se faire impérativement sous une hotte à flux laminaire de classe 100 ou dans une salle propre. L'opérateur doit également respecter les règles usuelles de sécurité et porter des gants en polyéthylène. La procédure pour filtrer les échantillons sur les membranes de polycarbonate de 0,40 µm est décrite par *Cossa et al.* (1996).

- Plier le filtre à l'aide de pinces en téflon de façon à obtenir une forme conique.

- Introduire le filtre au fond d'un tube à digestion de type *Savillex* de manière à ce que la pointe du cône soit dirigée vers le haut.
- Ajouter 2,0 mL de HNO₃ concentré et 1,0 mL de HF concentré.
- Placer le bouchon à demi fermé sur le tube et laisser réagir une nuit.
- Fermer le tube hermétiquement, le placer dans un dessiccateur en verre qui permet de faire un vide partiel.
- Déposer le dessiccateur dans une étuve de classe 100 dont la température est réglée à 125°C.
- À l'aide d'une trompe à eau, créer une dépression dans le dessiccateur afin d'évacuer les vapeurs d'acides.
- Laisser la digestion se dérouler durant 60 minutes.
- Laisser le dessiccateur se refroidir en gardant la porte de l'étuve entrouverte puis le déposer sous une hotte chimique.
- Sous une hotte à flux laminaire portative, ouvrir délicatement le tube à digestion et transvaser le digestat ainsi que le filtre dans un bécher de téflon de 50 mL.
- Rincer le tube et le bouchon trois fois avec l'eau Milli-Q.
- Retirer le filtre du bécher à l'aide de pinces en téflon, rincer abondamment ce dernier avec de l'eau Milli-Q, ajouter l'eau de rinçage au bécher et jeter le filtre.
- Faire évaporer le digestat sur une plaque chauffante jusqu'à l'obtention d'un volume de 1 ou 2 mL (ne jamais l'évaporer à sec).
- Retirer le bécher de la plaque chauffante et le laisser refroidir sous la hotte à flux laminaire.
- Rincer la paroi du bécher avec un minimum de HNO₃ 0,1 N et transvaser dans un tube à centrifugation de 15 mL.
- Compléter à 10,0 mL avec la solution de HNO₃ 0,1 N.

3.4.2 Analyse instrumentale

3.4.2.1 Conditions instrumentales pour l'analyse du Cd par spectrophotométrie d'absorption atomique au four

Conditions expérimentales

Modificateur de matrice :	Aucun
Volume d'injection de l'échantillon :	20 µL
Volume d'injection du modificateur :	0 µL
Température d'injection :	80 °C
Type de signal	Surface sous la courbe
Type de calibration :	Linéaire
Nombre de réplicats :	3

Programmation de la température du four

Étape	Température (°C)	Pente (°C/s)	Maintien (s)	Débit des gaz (mL/minute)	Lecture
1	110	1	20	250	
2	130	5	40	250	
3	700	10	35	250	
4	1400	0	3	0	Oui
5	2400	1	4	250	
6	700	5	5	250	

Étalonnage

La courbe d'étalonnage est constituée d'un blanc et de quatre solutions étalons dans une matrice à 0,5 % de HNO₃. Les concentrations des solutions étalons sont respectivement de 0,25, 0,5, 1,0 et 2,0 µg/L.

3.4.2.2 Conditions instrumentales pour l'analyse du Cu par spectrophotométrie d'absorption atomique au four

Conditions expérimentales

Modificateur de matrice :	Aucun
Volume d'injection de l'échantillon :	30 μ L
Volume d'injection du modificateur :	0 μ L
Température d'injection :	105 °C
Type de signal :	Surface sous la courbe
Type de calibration :	Linéaire
Nombre de réplicats :	3

Programmation de la température du four

Étape	Température (°C)	Pente (°C/s)	Maintien (s)	Débit des gaz (mL/minute)	Lecture
1	100	5	10	250	
2	140	10	30	250	
3	400	20	20	250	
4	900	20	15	250	
5	1900	0	5	0	Oui
6	2400	1	3	250	

Étalonnage

La courbe d'étalonnage est constituée d'un blanc et de 3 solutions étalons dans une matrice à 0,5 % de HNO₃. Les concentrations des solutions étalons sont respectivement de 8,0, 16,0 et 32,0 μ g/L.

3.4.2.3 Conditions instrumentales pour l'analyse du Co par spectrophotométrie d'absorption atomique au four

Conditions expérimentales

Modificateur de matrice :	0,0821 g de $Mg(NO_3)_2$ dans 50 mL d'eau purifiée
Volume d'injection de l'échantillon :	30 μ L
Volume d'injection du modificateur :	15 μ L
Température d'injection :	70 °C
Type de signal :	Surface sous la courbe
Type de calibration :	Linéaire
Nombre de réplicats :	3

Programmation de la température du four

Étape	Température (°C)	Pente (°C/s)	Maintien (s)	Débit des gaz (mL/minute)	Lecture
1	110	5	20	250	
2	130	5	40	250	
3	1250	10	40	250	
4	2400	0	4	0	Oui
5	2550	1	5	250	

Étalonnage

La courbe d'étalonnage est constituée d'un blanc et de 3 solutions étalons dans une matrice à 0,5 % de HNO_3 . Les concentrations des solutions étalons sont respectivement de 8,0, 16,0 et 32,0 μ g/L.

3.4.2.4 Conditions instrumentales pour l'analyse du Ni par spectrophotométrie d'absorption atomique au four

Conditions expérimentales

Modificateur de matrice :	Aucun
Volume d'injection de l'échantillon :	30 μ L
Volume d'injection du modificateur :	0 μ L
Température d'injection :	70 °C
Type de signal :	Surface sous la courbe
Type de calibration :	Linéaire
Nombre de réplicats :	3

Programmation de la température du four

Étape	Température (°C)	Pente (°C/s)	Maintien (s)	Débit des gaz (mL/minute)	Lecture
1	100	5	20	250	
2	130	5	40	250	
3	1100	10	40	250	
4	2300	0	3	0	Oui
5	2450	1	4	250	

Étalonnage

La courbe d'étalonnage est constituée d'un blanc et de 3 solutions étalons dans une matrice à 0,5 % de HNO₃. Les concentrations des solutions étalons sont respectivement de 10,0, 20,0 et 40,0 μ g/L.

3.4.2.5 Conditions instrumentales pour l'analyse du Pb par spectrophotométrie d'absorption atomique au four

Conditions expérimentales

Modificateur de matrice :	0,357 g de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et 0,0215 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ dans 50 mL d'eau purifiée
Volume d'injection de l'échantillon :	20 μL
Volume d'injection du modificateur :	15 μL
Température d'injection :	105 °C
Type de signal :	Surface sous la courbe
Type de calibration :	Linéaire
Nombre de réplicats :	3

Programmation de la température du four

Étape	Température (°C)	Pente (°C/s)	Maintien (s)	Débit des gaz (mL/minute)	Lecture
1	110	1	20	250	
2	130	5	40	250	
3	850	10	35	250	
4	1450	0	3	0	Oui
5	2400	1	4	250	

Étalonnage

La courbe d'étalonnage est constituée d'un blanc et de 3 solutions étalons dans une matrice à 0,5 % de HNO_3 . Les concentrations des solutions étalons sont respectivement de 10,0, 20,0 et 40,0 $\mu\text{g/L}$.

3.4.2.6 Conditions instrumentales pour l'analyse du Zn par spectrophotométrie d'absorption atomique au four

Conditions expérimentales

Modificateur de matrice :	0,0821 g de $Mg(NO_3)_2$ dans 50 mL d'eau purifiée
Volume d'injection de l'échantillon :	20 μ L
Volume d'injection du modificateur :	12 μ L
Température d'injection :	105 °C
Type de signal :	Surface sous la courbe
Type de calibration :	Linéaire
Nombre de réplicats :	3

Programmation de la température du four

Étape	Température (°C)	Pente (°C/s)	Maintien (s)	Débit des gaz (mL/minute)	Lecture
1	110	1	20	250	
2	140	10	40	250	
3	400	10	15	250	
4	600	15	40	250	
5	1800	0	4	0	Oui
6	2450	1	5	250	

Étalonnage

La courbe d'étalonnage est constituée d'un blanc et de 3 solutions étalons dans une matrice à 0,5 % de HNO_3 . Les concentrations des solutions étalons sont respectivement de 2,0, 4,0 et 8,0 μ g/L.

3.4.2.7 Conditions instrumentales pour l'analyse de l'Al, du Fe, du Mn et du Mg par spectrophotométrie d'émission atomique au plasma

Conditions expérimentales

Paramètre	Raie (nm)
Al	308,215
Fe	259,940
Mn	257,610
Mg	293,654

Pour l'analyse du fer, les résultats sont corrigés en fonction de la concentration du magnésium à 0,0001 mg/L par 1,0 mg/L de magnésium. Pour les autres paramètres, aucune correction inter-éléments est nécessaire.

Étalonnage

La courbe d'étalonnage pour l'analyse de l'aluminium est constituée d'un blanc et de 5 solutions étalons dont les concentrations sont respectivement de 0,125, 0,250, 0,500, 1,00 et 2,00 mg/L. La courbe d'étalonnage pour l'analyse du fer et du manganèse est constituée d'un blanc et de 4 solutions étalons dont les concentrations sont respectivement de 0,05, 0,125, 0,250 et 0,500 mg/L. Enfin, la courbe d'étalonnage pour l'analyse du magnésium est constituée d'un blanc et d'une solution étalon à 10 mg/L. La matrice de toutes les solutions étalons est à 0,2 % d'acide nitrique.

3.5 FIABILITÉ DE LA MÉTHODE

3.5.1 Limites de détection méthodologique

Les limites de détection méthodologique (LDM) pour l'analyse des éléments métalliques dans la phase particulaire des eaux naturelles ont été évaluées selon les directives décrites dans la procédure d'opération normalisée AQ-LDM-920105-1 d'Environnement Canada (annexe A - Duval, 1995). Le tableau 3 présente les LDM pour chacun des métaux.

Tableau 3
Limites de détection méthodologique pour l'analyse des éléments métalliques
dans la phase particulaire

Paramètre	Technique de détection	LDM (ng)
Cd	AAFG	1,2
Cu	AAFG	21,5
Co	AAFG	15,5
Ni	AAFG	23,5
Pb	AAFG	12,5
Zn	AAFG	153
Al	SEAP	602
Fe	SEAP	138
Mn	SEAP	9
Mg	SEAP	324

Précision et exactitude

La précision et l'exactitude ont été évaluées à partir d'un matériau de référence certifié (MRC) provenant du Conseil national de recherche du Canada (CNRC). Les données de précision et d'exactitude sont présentées au tableau 4.

Tableau 4
Précision et exactitude de la méthode d'analyse des éléments métalliques
dans la phase particulaire

Paramètre	Technique	MRC	Valeur certifiée ($\mu\text{g/g} \pm$ intervalle de confiance 95%)	Exactitude (% récupération)	Précision (% coefficient de variation)
Cd	AAFG	MESS-1	$0,59 \pm 0,10$	119	13
Cu	AAFG	MESS-1	$25,1 \pm 3,8$	93	11
Co	AAFG	MESS-1	$10,8 \pm 1,9$	87	13
Ni	AAFG	MESS-1	$29,5 \pm 2,7$	88	8
Pb	AAFG	MESS-1	34 ± 6	94	8
Zn	AAFG	MESS-1	191 ± 17	100	12
Al	SEAP	MESS-1	$58,4 \pm 2,0$	102	4
Fe	SEAP	MESS-1	$30,5 \pm 1,7$	103	4
Mn	SEAP	MESS-1	513 ± 25	98	5
Mg	SEAP	MESS-1	$8,68 \pm 0,54$	96	8

3.6 PROCÉDURES DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ

L'analyse des échantillons et des matériaux de contrôle est réalisée selon une séquence spécifique d'où sont tirées des informations statistiques pour évaluer la qualité des résultats. La séquence d'analyse permet de valider l'étalonnage et d'associer les données de contrôle de la qualité à un lot déterminé d'échantillons.

3.6.1 Validation de l'étalonnage

Lors de l'étalonnage des instruments (SEAP et AAFG), les coefficients de corrélation des droites d'étalonnage doivent être supérieurs ou égaux à 0,995. L'étalonnage est ensuite vérifié à l'aide d'une série de matériaux de contrôle selon la séquence d'analyse suivante :

- blanc analytique;
- matériau de référence certifié (matrice liquide);
- solution étalon de faible concentration (5 à 10 fois la LDM estimée).

Pour que l'étalonnage soit validé, le blanc analytique pour chacun des métaux doit être inférieur aux LDM, l'écart des résultats d'analyse du MRC ne doit pas dépasser 15 % des valeurs certifiées et les résultats d'analyse de la solution étalon de faible concentration, qui permet de confirmer les limites de détection méthodologique, doivent se situer à l'intérieur de l'intervalle $\pm 2 s$ (écart-type) par rapport à la moyenne des mesures de cet échantillon contrôle. Si l'un de ces critères n'est pas respecté, l'étalonnage doit être repris.

3.6.2 Validation des analyses

Après avoir analysé un bloc de 10 échantillons auxquels un blanc analytique est inséré entre les échantillons 5 et 6, procéder à l'analyse des matériaux de contrôle ci-dessous :

- blanc analytique;
- matériau de référence certifié (matrice liquide);
- matériau de référence certifié (matrice solide);
- solution étalon de faible concentration (5 à 10 fois la LDM estimée).

Pour que les résultats d'analyse des échantillons soient acceptés, les critères d'acceptabilité doivent être rencontrés. Pour chacun des métaux le blanc analytique doit être inférieur aux LDM, l'écart des résultats d'analyse des MRC (à matrice liquide pour vérifier l'étalonnage et à matrice solide pour vérifier la récupération) ne doit pas dépasser 15 % des valeurs certifiées et les résultats d'analyse de la solution étalon de faible concentration doivent se situer à l'intérieur de l'intervalle $\pm 2 s$ (écart-type) par rapport à la moyenne des mesures. Si l'analyse d'un des matériaux de contrôle ne respecte pas les critères, il faut reprendre l'analyse du bloc d'échantillons correspondant.

Références

- Cossa, D., B. Rondeau, T.T. Pham, S. Proulx et B. Quémerais. (1996). *Principes et pratiques d'échantillonnage d'eaux naturelles en vue du dosage et d'éléments présents à l'état de traces et ultra-traces*. Environnement Canada – Région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent. Document de travail DT-5, 28 pages.
- Duval, D. (1995). *Manuel d'assurance et de contrôle de la qualité*. Environnement Canada – Région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent, Section Écotoxicologie et chimie environnementale. Pagination multiple et annexes.
- Howard, A.G. et P.J. Statham (1993). *Trace Inorganic Analysis: Philosophy and Practice*. Édition John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 182 pages.
- Loring, D.H. et R.T.T. Rantala (1992). « Manual for the geochemical of marine sediments and suspended particulate matter ». *Earth-Science Reviews*, 32 : 235-283.

Bibliographie

Batley, G. E. (1989). *Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems*. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, pp. 26-27.

Chiffolleau, J.F. et D. Auger (1990). *Méthode de dosage de Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Co dissous dans l'eau par absorption atomique*. Rapport de la Direction des recherches océaniques. IFREMER DERO-90-09-MR, 10 pages.

Chiffolleau, J.F. et D. Auger (1994). *Nouvelle méthode de dosage de quelques métaux traces dans les sédiments et les matières en suspension*. Rapport de la Direction de l'environnement et de l'aménagement littoral. IFREMER R.INT.DEL/94.08/NANTES, 14 pages.

Quémerais, B. et D. Cossa (1995). *Protocole d'échantillonnage et d'analyse du mercure dans les eaux naturelles*. Environnement Canada – Région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent. Rapport scientifique et technique ST-31, 39 pages.

Taylor, J.K. (1987). *Quality Assurance of Chemical Measurements*. Lewis Publishers, Chelsea.