

E-II-1.2.2V1 – DOSAGE DES ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES EN TRACES DANS LES EAUX – MÉTHODE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE AVEC PLASMA INDUIT PAR HAUTE FRÉQUENCE (ICP-MS)

1. Objet :

Dosage des éléments suivants dans l'eau : arsenic, cadmium, chrome, cuivre, nickel, phosphore, plomb, antimoine, sélénium et zinc par spectrométrie de masse avec plasma induit par haute fréquence (ICP-MS).

2. Domaine d'application

Méthode de dosage des éléments métalliques en traces dans l'eau (par exemple l'eau potable, l'eau de surface, l'eau souterraine, les eaux usées et les éluats).

Les limites d'application pour les différents métaux sont reprises dans le tableau 1.

Tableau 1

Limites de quantification pour les différents métaux

Elément	Limite de quantification en µg/l
Arsenic	1
Cadmium	0.025
Chrome	1
Cuivre	1
Nickel	1
Phosphore	10
Plomb	1
Antimoine	1
Sélénium	1
Zinc	1

Les limites de détection de la plupart des éléments sont influencées par la contamination du blanc qui dépend dans une large mesure, des installations de traitement de l'air dont dispose le laboratoire.

3. Interférence

Dans certains cas, il peut se produire des interférences isobares et des interférences non isobares. Les interférences les plus importantes à cet égard sont des masses concordantes, ainsi que les interférences physiques engendrées par la matrice de l'échantillon. Différentes stratégies permettent d'éliminer ou de diminuer les interférences. Entre autre l'utilisation d'éléments de référence (étalons internes) l'application d'équations élémentaires, l'utilisation d'une cellule de collision ou de réaction balayée par un gaz de réaction.



4. Principe

Le dosage multiélément des éléments définis au point 1 par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif se compose des étapes suivantes :

Introduction d'une solution à analyser dans un plasma induit par haute fréquence (par nébulisation) où les processus de transfert de l'énergie engendrés par le plasma provoquent la désolvation, l'atomisation et l'ionisation des éléments.

Extraction des ions du plasma par une interface sous vide à pompage différentiel avec optique ionique intégrée et séparation sur base de leur rapport masse-charge au moyen d'un spectromètre de masse (un spectromètre quadropolaire).

Détermination quantitative après étalonnage avec des solutions d'étalonnage appropriées par spectrométrie de masse dans les mêmes conditions opératoires.

5. Conditionnement et conservation de l'échantillon

Acidifier, dès l'arrivée de l'échantillon au laboratoire ou immédiatement après le prélèvement, l'échantillon avec de l'acide nitrique HNO_3 65% jusqu'à l'obtention d'un pH inférieur ou égal à 2.

6. Appareillages et matériels utilisés

- 6.1. Spectromètre de masse avec plasma à couplage inductif permettant d'effectuer des analyses multiélément et des analyses d'isotopes. Il convient que le spectromètre soit capable de balayer une plage allant de 5 m/z à 240 m/z avec une résolution d'au moins 1 m_r/z à 5 % de la hauteur de pic (m_r = masse relative d'une espèce atomique; z = le nombre de charge). L'instrument peut être doté d'un système de détection à gamme de linéarité dynamique, classique ou perfectionnée.
- 6.2. Régulateur de débit massique. Un régulateur de débit massique est nécessaire sur l'alimentation en gaz du nébulisateur. Ces régulateurs sont également utiles pour le gaz du plasma et pour les gaz auxiliaires. L'emploi d'une chambre de nébulisation refroidie à l'eau peut présenter l'avantage de réduire certains types d'interférences.
- 6.3. Nébulisateur avec pompe péristaltique à vitesse variable.
- 6.4. Alimentation en argon, de haute pureté, par exemple supérieure à 99.99 %.
- 6.5. Verrerie courante de laboratoire dont l'usage est réservée à la préparation des solutions métalliques. Il convient de rincer toute la verrerie avec de l'acide nitrique à 10 % v/v avant utilisation, puis de la rincer à l'eau plusieurs fois.
- 6.6. Tubes à essai jetables en polypropylène.

6.7. Flacons pour le stockage des solutions d'échantillons, des solutions d'étalonnage, des solutions étalons et des solutions mères. Pour doser les éléments dans une plage de concentration normale, des flacons en polyéthylène haute densité (HDPE) ou en polytétrafluoroéthylène (PTFE) suffisent pour le stockage des échantillons. Pour doser des éléments par microanalyse, il est préférable d'utiliser des flacons en perfluoroalkoxy (PFA) ou en polyhexafluoroéthène propène (FEP).

Remarque importante : nettoyage du matériel utilisé.

Les sources de contamination potentielle peuvent être dues à un appareillage de laboratoire mal nettoyé comme à une contamination générale dans l'environnement du laboratoire. Tout le matériel de laboratoire réutilisable en contact avec l'échantillon doit être nettoyé avant utilisation avec de l'acide nitrique 5 %.

7. Réactifs utilisés

Pour permettre le dosage des éléments à l'état de traces ou pour effectuer leur détermination par ultramicroanalyse, il faut que les réactifs soient de pureté appropriée. Il convient que la concentration de l'analyte ou des substances interférentes dans les réactifs et l'eau soit négligeable en comparaison avec la plus faible concentration à déterminer.

- Eau ultra pure
- Acide nitrique 16 N 69 %.
- Solution mère multi-éléments ou mono-élément de $\rho = 1000$ mg/l

Des solutions mères d'un élément ou des solutions mères multiéléments traçables sont disponibles dans le commerce. Le certificat de traçabilité fournit toutes les données nécessaires, telles que la concentration du ou des éléments présents, l'incertitude de la solution mère ainsi que la durée de conservation de la solution.

- Solutions mères d'anions, Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{3-} , chacune à une concentration de $\rho = 1000$ mg/l
- Préparer ces solutions à partir des acides correspondants. Ces solutions sont également disponibles dans le commerce.
- Solutions mères des éléments de référence, chacune à une concentration de 1000mg/l.
- Le choix des éléments pour la solution de l'élément de référence dépend du contexte analytique. Il convient que les éléments couvrent la gamme de masse utile. Il convient que les concentrations de ces éléments dans l'échantillon à doser soient faibles voir nulles. Les éléments In, Lu, Re, Rh et Y ont été jugés appropriés à cette fin.
- Solution fille commune d'éléments de référence (solution étalon interne) à 1mg/l.
- Introduire 10 ml d'acide nitrique concentré dans environ 500 ml d'eau. Ajouter 1 ml de chaque solution d'éléments de référence à 1000 mg/l puis compléter à 1 litre avec de l'eau dans une fiole jaugée.
- Solution de contrôle (matériau de référence certifié).
- Cette solution traçable sera différente des solutions mères multi-éléments ou mono-élément.
- Solution d'optimisation.

- La solution d'optimisation est utilisée pour l'étalonnage des masses et pour l'optimisation des conditions de fonctionnement de l'appareillage, par exemple, pour le réglage de la sensibilité maximale en ce qui concerne le taux de formation minimal d'oxydes et la formation minimale d'ions à doublet de charge.
- Il convient qu'elle contienne des éléments couvrant la plage entière des masses, ainsi que les éléments caractérisés par un taux élevé de formation d'oxydes ou par la formation d'ions à doublet de charge. Par exemple, toute solution d'optimisation contenant du Mg, Cu, Rh, In, Ba, La, Ce, U et Pb est appropriée. Li, Be et Bi conviennent moins bien car ils ont tendance à engendrer des effets de mémoire.
- Il convient de choisir les concentrations en masse des éléments utilisés pour l'optimisation de façon à obtenir des comptages de plus de 10 000 coups/s.
- Solution de matrice
- Les solutions de matrice sont utilisées pour déterminer les facteurs de correction pour les équations correspondantes. La composition de la solution de matrice peut être la suivante :
- $\rho(\text{Ca}) = 200 \text{ mg/l}$; $\rho(\text{Cl}^-) = 300 \text{ mg/l}$; $\rho(\text{PO}_4^{3-}) = 25 \text{ mg/l}$; $\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 100 \text{ mg/l}$.
- Transférer à la pipette 200 ml de solution mère de Ca, 300 ml de solution mère d'anion (Cl⁻), 25 ml de solution mère d'anion (PO₄³⁻) et 100 ml de solution mère d'anion (SO₄²⁻) dans une fiole jaugée de 1000 ml. Ajouter 10 ml d'acide nitrique concentré et 5 ml de la solution étalon interne puis compléter au volume avec de l'eau et transférer dans un flacon de stockage approprié.

8. Préparation des étalons et des échantillons

8.1. Préparation des solutions d'étalonnage multiéléments

Préparer les solutions d'étalonnage qui correspondent à la gamme de travail requise par dilution de la solution mère multiéléments ou mono-élément. Chaque solution d'étalonnage doit contenir 1 % d'acide nitrique et une concentration identique en élément de référence (par exemple 5 µg/l). Préparer ces solutions chaque jour.

8.2. Préparation du blanc d'étalonnage

Lors de chaque étalonnage, préparer une solution d'étalonnage à blanc qui permettra à l'utilisateur de s'assurer que les niveaux de bruit de fond des analytes ne sont pas significatifs par rapport aux résultats de l'analyse. Cette solution contiendra 1 % d'acide nitrique et les éléments de référence dans la même concentration que dans les solutions étalons.

8.3. Préparation des échantillons de contrôle et de limite de quantification

Préparer les solutions de contrôle et de limite de quantification à partir de la solution traçable de contrôle. Chaque solution doit contenir 1 % d'acide nitrique et une concentration identique en élément de référence (par exemple 5 µg/l).

8.4. Préparation de l'échantillon

Les solutions d'échantillons doivent contenir les éléments de référence dans la même concentration que dans les solutions étalons et dans les solutions de contrôle (par exemple 5 µg/l).

Dans un tube à essai jetable, introduire 0.05 ml de solution étalon interne, ensuite compléter à 10 ml avec l'échantillon.

Remarque : il convient de ne pas utiliser les solutions d'étalonnage de moins de 1 mg/l pendant plus d'un mois et de n'utiliser qu'un jour celles de moins de 100 µg/l.

9. Mode opératoire

9.1. Généralités

Dans le cadre des méthodes de spectrométrie avec plasma couplé par induction, la relation entre les signaux mesurés et les concentrations en masse d'un élément est connue comme étant linéaire sur plusieurs ordres de grandeur. Il est donc possible d'utiliser des courbes d'étalonnage linéaires pour effectuer la quantification.

Se référer aux consignes du fabricant quant à l'utilisation du spectromètre

Avant chaque série de mesurages, il est recommandé de vérifier la sensibilité et la stabilité du système au moyen de solution d'optimisation. Vérifier la résolution et l'étalonnage des masses aussi souvent que cela est requis par le fabricant.

Régler l'instrument à l'aide de la solution d'optimisation pour réduire au minimum les effets interférents afin d'obtenir une sensibilité suffisante.

Définir les masses atomiques relatives et les corrections correspondantes.

Définir les temps de rinçage en fonction de la longueur du circuit. En cas d'importantes variations des concentrations en masse dans les solutions à analyser, prévoir des durées de rinçage plus longues.

9.2. Etalonnage du système ICP-MS

Dès la première évaluation du système d'analyse, puis régulièrement, établir une courbe d'étalonnage pour chaque élément à doser. En utilisant au moins 5 points de mesurage.

Pour les travaux quotidiens, une solution à blanc et une à deux solutions d'étalonnage suffisent.

En général, procéder comme suit :

Préparer et mesurer les solutions d'étalonnage à blanc et les solutions d'étalonnage multiélément. Etablir un graphe d'étalonnage conformément aux instructions du fabricant. Il convient que chaque point de référence soit égal à la moyenne d'au moins deux répliques.

9.3. Analyse de la solution de matrice pour l'évaluation des facteurs de correction

Pour évaluer et mettre à jour les facteurs de correction, analyser les solutions de matrice à intervalles réguliers lors d'un même cycle de mesurages.

9.4. Analyse des échantillons

Après l'établissement de la courbe d'étalonnage, mesurer les blancs et les échantillons. Vérifier l'exactitude d'au moins un échantillon de référence certifié, d'un échantillon étalon ou d'un étalon de contrôle interne à intervalle suffisamment courts et si nécessaire, réétalonner.

Remarque : l'élimination par rinçage de certains éléments hors du système d'injection de l'échantillon est très lente. Après des signaux importants, ces effets de mémoire doivent faire l'objet de contrôles par mesurage d'une solution de blanc d'étalonnage.

9.5. Calcul

Les concentrations en masse pour chaque élément sont déterminées à l'aide du logiciel de l'instrument. Pour chaque élément, effectuer les opérations de correction éventuelles. Les concentrations en masse déterminées à l'aide du logiciel de l'instrument doivent être vérifiées et documentées. Dans tous les cas, on doit pouvoir déterminer clairement les corrections qui ont été réalisées à l'aide du logiciel.

10. Rapport d'essai

Le rapport doit contenir au minimum :

- Une référence à la présente méthode de la Région wallonne ;
- L'identification complète de l'échantillon ;
- Les résultats des dosages ;
- Le prétraitement auquel l'échantillon a été soumis, le cas échéant ;
- Les détails opératoires non prévus dans la méthode, ainsi que tout facteur ayant pu affecter les résultats.

11. Références

NBN EN ISO 17294-1 : 2006 – Qualité de l'eau – Application de la spectroscopie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) – Partie 1 : Lignes directrices générales.

NBN EN ISO 17294-2 : 2004 – Qualité de l'eau – Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) – Partie 2 : Dosage de 62 éléments.