

Méthode d'analyse du cadmium dans les eaux douces par ICPMS – Phase dissoute

(performances compatibles avec les exigences agrément 2011)

Références de la méthode

La méthode qui suit est dérivée de la publication suivante	
Norme dont est tirée la méthode	NF EN ISO 17294-2
Niveau de validation selon Norman	Niveau 3
Code SANDRE de la méthode (suivant niveau de validation)	422

Généralités

Nom de la famille de substances	Métaux
Nom des substances individuelles	Cd
Code SANDRE des substances individuelles	1388
Matrice analysée	Eau : Eau douce de surface Eau souterraine
Acronyme	ICPMS
Principe de la méthode	Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif
Domaine d'application	Le domaine d'application est compris entre 0.010 µg/l et 10 µg/l. Des concentrations supérieures sont accessibles par dilution. Cette fiche est rédigée dans le contexte de la surveillance Directive Cadre Eau. La norme de qualité environnementale minimale à respecter est de 0,08 µg/l. La limite de quantification exigée dans ce cadre est donc au maximum de 0,025 µg/l, exigence reprise dans l'avis « agrément » de Janvier 2012. La méthode décrite dans cette fiche permet de répondre à cette exigence.
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	Les éléments Sn et Mo peuvent interférer dans certains cas sur l'analyse (cf. paragraphe interférence).
Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode	Compte tenu des concentrations faibles ciblées, les manipulations doivent se faire dans un environnement propre (hotte à flux laminaire conseillée) et le matériel et les réactifs utilisés doivent avoir été validés comme n'apportant pas de contamination pour l'élément dosé. En particulier, l'acide utilisé pour la conservation doit être de qualité ultrapure ; la quantité ajoutée doit être minimale pour atteindre un pH <2.

AVERTISSEMENT : Il convient que l'utilisateur de cette méthode connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. Cette méthode n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité et de s'assurer de la conformité à la réglementation

naionale en vigueur. Certains des solvants utilisés dans le mode opératoire sont toxiques et dangereux. Les manipuler avec précaution.

Il est absolument essentiel que les essais conduits conformément à cette méthode soient exécutés par du personnel ayant reçu une formation adéquate

Protocole analytique

Prétraitement

Fraction analysée :	Eau : Phase dissoute
Conditionnement et conservation des échantillons - Protocole : - Nature du contenant de stockage : - Lavage du contenant : - Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température,...) :	Cf. filtration et acidification Les échantillons sont conservés dans des flacons en téflon (PTFE ou PFA) ou en plastique type PE ou PEHD. Les flacons sont rincés avec l'eau du site. Des blancs de flaconnage doivent montrer que le niveau de contamination apporté par le matériel est limité et permet de respecter la limite de quantification de la méthode. Après stabilisation HNO ₃ (pH<2) les échantillons peuvent se conserver plusieurs mois (6 mois - cf. norme NF EN ISO 5667-3)
Filtration : - Type de filtre et méthode de nettoyage : - Type de support de filtration :	L'échantillon doit être filtré sur filtre de porosité 0.45 µm (par exemple filtre en acétate de cellulose ou en PVDF). Les filtres doivent être rincés avec l'eau à échantillonner. La filtration doit se faire sur le site pour les eaux souterraines. Elle doit également se faire préférentiellement sur le site pour les eaux de surface. Si elle n'est pas faite sur le site, elle doit se faire dans les 24 heures au laboratoire. Après filtration les échantillons sont stabilisés par de l'acide nitrique (0.5% v/v). La qualité de l'acide utilisé (ultrapure) doit être testée pour éviter les contaminations.
Pré-traitement des échantillons liquide ou solide	Cf. filtration

Analyse

Volume ou masse de la prise d'essai (mL or mg selon la phase analysée)	Pour une analyse unique, un volume de 5 à 10 ml est suffisant. Lors de l'échantillonnage des volumes de l'ordre de 50 ml sont classiquement prélevés.
---	---

Dérivation - Conditions (réactifs, solvants, pH, température et durée)	SO
Extraction - Liquide / Liquide (préciser la nature et le volume du solvant) - Micro-ondes (préciser la nature et le volume du solvant ainsi que les paramètres d'utilisation de l'appareil) - SPE (préciser le type de cartouche, la nature et les volumes des solvants de lavage et d'élution) - PFE (T°C, P, solvant d'extraction, nombre de cycles, % de flush) - Micro-extraction (support, durée d'exposition, température, sel) - Autre (préciser)	SO
Purification (type de purification, paramètres de purification, méthode de concentration)	SO
Conservation de l'extrait	SO
Minéralisation - Type d'appareil utilisé : - Durée et température de minéralisation : - Réactifs utilisés :	SO
Volume ou masse finale avant analyse :	SO
Méthode analytique utilisée : Indiquer les paramètres complets de la méthode (exemple pour la chromatographie : gradient, phase mobile, débit, T °C, colonne, mode de détection) Pour la détection par masse : mode d'ionisation et ions de quantification et de confirmation	Les conditions décrites ci-dessous ne sont qu'un exemple de conditions qui permettent d'atteindre les performances décrites à la fin de la fiche. Réglages appareil • ICP RF Power : 1400 W • Plasma Gas flow : 14 l/min • Auxiliary Gas Flow: 0.8 l/min • Nebulizer Gas Flow: 0.8 l/min • Mode cellule de collision: non utilisé Acquisition du signal • Mode « saut de pic » avec 1 point par pic • Dwell time: 100ms • 50 sweeps • 3 répliques Isotopes sélectionnés • Cd 111 • Cd 114

Equipement ¹ (modèles utilisés) :	ICPMS (par exemple de type THERMO Série X)
Type d'étalonnage	Interne – Etalon interne : Indium 115 à 10 µg/l Etalonnage en matrice eau ultrapure.
Modèle utilisé Etalons / Traceurs utilisés Domaine de concentration	Modèle linéaire pondéré Etalonnage 7 points : 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10 µg/l
Méthode de calcul des résultats	
Rendement Blancs	Pas de correction de rendement. Analyse d'échantillons « blanc » dans les séries. Critères d'acceptation : résultat inférieur à la limite de quantification. Pas de soustraction de blanc.

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée Modèle utilisé Domaine de validation	NF T90210 (2009) Etalonnage linéaire pondéré 0.01 à 0.5 µg/l																										
Matériaux de référence certifiés utilisés																											
Blancs analytiques (concentration ou résultat maximum acceptable)	Critère d'acceptabilité : inférieur à 0.01 µg/l.																										
Rendement - par type de matrice - par niveau de concentration - par molécule (si moyenne préciser le nombre de répétitions et l'écart-type)	SO																										
Limite de détection (LD) Limite de quantification (LQ) (indiquez la méthode de détermination en précisant la matrice testée)	La limite de quantification validée suivant la norme NF T90-210 est au minimum de 0.01 µg/l (exactitude inférieure à 60% - cf. ci-dessous). La validation a été effectuée dans une eau souterraine de composition suivante : <table border="1"> <thead> <tr> <th>Paramètres</th><th>Matrice utilisée</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Conductivité à 25°C (µS/cm)</td><td>455</td></tr> <tr> <td>Carbone organique total (mg/l)</td><td>0,6</td></tr> <tr> <td>Ca (Calcium) (mg/l)</td><td>62,2</td></tr> <tr> <td>Cl (Chlorures) (mg/l)</td><td>12,8</td></tr> <tr> <td>Fe (Fer) (mg/l)</td><td>< 0,02</td></tr> <tr> <td>K (Potassium) (mg/l)</td><td>3,9</td></tr> <tr> <td>Mg (Magnésium) (mg/l)</td><td>11,2</td></tr> <tr> <td>NO₃ (Nitrates exprimés en NO₃) (mg/l)</td><td>0,5</td></tr> <tr> <td>Na (Sodium) (mg/l)</td><td>13,6</td></tr> <tr> <td>pH (U pH)</td><td>7,9</td></tr> <tr> <td>SO₄ (Sulfates) (mg/l)</td><td>45,5</td></tr> <tr> <td>SiO₂ (Silice) (mg/l)</td><td>14,2</td></tr> </tbody> </table>	Paramètres	Matrice utilisée	Conductivité à 25°C (µS/cm)	455	Carbone organique total (mg/l)	0,6	Ca (Calcium) (mg/l)	62,2	Cl (Chlorures) (mg/l)	12,8	Fe (Fer) (mg/l)	< 0,02	K (Potassium) (mg/l)	3,9	Mg (Magnésium) (mg/l)	11,2	NO ₃ (Nitrates exprimés en NO ₃) (mg/l)	0,5	Na (Sodium) (mg/l)	13,6	pH (U pH)	7,9	SO ₄ (Sulfates) (mg/l)	45,5	SiO ₂ (Silice) (mg/l)	14,2
Paramètres	Matrice utilisée																										
Conductivité à 25°C (µS/cm)	455																										
Carbone organique total (mg/l)	0,6																										
Ca (Calcium) (mg/l)	62,2																										
Cl (Chlorures) (mg/l)	12,8																										
Fe (Fer) (mg/l)	< 0,02																										
K (Potassium) (mg/l)	3,9																										
Mg (Magnésium) (mg/l)	11,2																										
NO ₃ (Nitrates exprimés en NO ₃) (mg/l)	0,5																										
Na (Sodium) (mg/l)	13,6																										
pH (U pH)	7,9																										
SO ₄ (Sulfates) (mg/l)	45,5																										
SiO ₂ (Silice) (mg/l)	14,2																										

¹ Les matériels cités ici constituent des exemples d'application satisfaisante. Ces mentions ne constituent pas une recommandation exclusive, ni un engagement quelconque de la part du rédacteur ou d'AQUAREF

Spécificité de la méthode (préciser la matrice)

Interférents identifiés :

- Sn peut interférer sur le Cd114. Le suivi du Cd111 permet de détecter cette interférence.
- Mo peut interférer sur Cd111 et Cd114 par formation d'oxydes. Les réglages de l'appareil doivent limiter au maximum la formation d'oxydes. Compte tenu de l'intensité de l'interférence et des concentrations habituelles de Mo dans les eaux douces, l'interférence est peu probable. Une surveillance sur chaque appareil de l'intensité de cette interférence semble cependant nécessaire pour des analyses à bas niveau.

Matrices testées : diverses matrices d'eaux douces naturelles à travers les analyses des matériaux de référence suivants (dont certains sont épuisés maintenant) : NIST1643E, NIST1640, NRC CNRC SLRS4, matériaux canadiens TM (15-2, 25-3, 28), eaux de source, eau de rivière (Loire)

Incertitudes (%) sur les résultats

L'incertitude est évaluée suivant les concepts de la norme NF ISO 11352 et en utilisant une modélisation de type « Horwitz » pour l'interpolation entre les niveaux testés. L'évaluation inclut l'estimation :

- De la fidélité intermédiaire (S_F)
- De la justesse (u biais)

Estimation de l'incertitude ($k=2$) à :

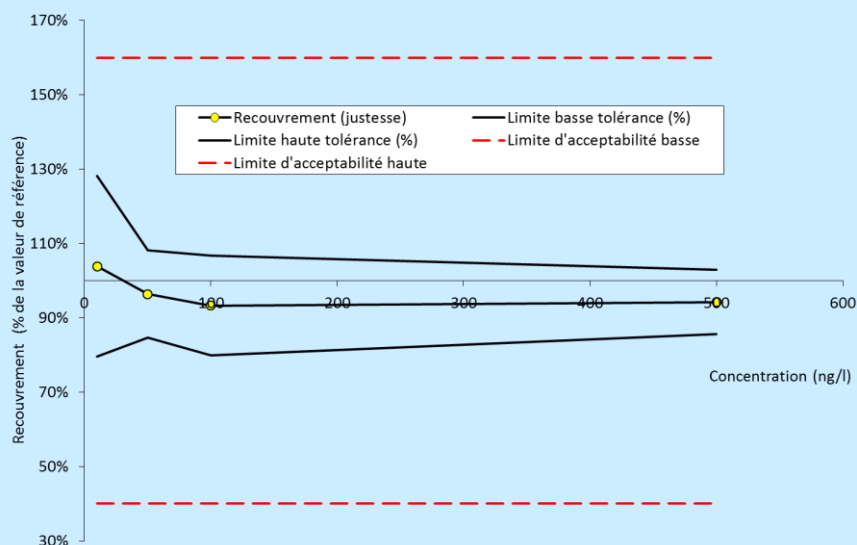
- 0,01 µg/l : 25%
- 0,1 µg/l : 19%
- 0,5 µg/l : 16%

- par type de matrice
- par niveau de concentration

- par molécule
(reproductibilité avec méthode de détermination)

Représentation graphique de l'exactitude estimée suivant les plans d'essai de la norme NFT90210 (2009) –

Matrice décrite ci-dessus - 5 séries, 2 répétitions par série. La limite à $\pm 60\%$ montre les limites d'acceptabilité pour la limite de quantification – Graphe du Cd 111



Contacts

Auteurs

JP GHESTEM (BRGM) – H BIAUDET (INERIS)

Institut

BRGM - INERIS

Adresses mail

jp.ghestem@brgm.fr et Hugues.BIAUDET@ineris.fr