

## Méthode d'analyse en sécurité sanitaire des aliments

**RÉFÉRENCE : ANSES/LSA/Aliments/LSA-INS-0084 - Version 07**

Octobre 2022

### DETERMINATION DE LA TENEUR EN PLOMB, CADMIUM, MERCURE, ARSENIC, ETAIN ET CUIVRE DANS LES DENREES ALIMENTAIRES D'ORIGINE ANIMALE

Dosage par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) après digestion (acide) par voie humide.

**Laboratoire de Sécurité des Aliments « site de Maisons-Alfort »**

Laboratoire National de Référence : *Eléments traces métalliques dans les denrées alimentaires d'origine animale*

## Historique de la méthode

Une méthode est mise à jour afin de prendre en compte des modifications.

*Une modification est qualifiée de majeure* lorsqu'elle concerne le processus analytique, le domaine d'application ou des points critiques de la méthode, dont la prise en compte peut modifier les performances de la méthode d'analyse et/ou les résultats. Une modification majeure induit des adaptations. La méthode ainsi modifiée a fait l'objet d'une nouvelle validation, totale ou partielle.

*Une modification est qualifiée de mineure* si elle apporte des précisions utiles ou pratiques, reformule les propos pour les rendre plus clairs ou plus précis, rectifie des erreurs bénignes. Une modification mineure est sans influence sur les performances de la méthode et ne requiert pas une nouvelle validation.

Le tableau ci-dessous récapitule l'historique des versions de la présente méthode, incluant la qualification des modifications.

| Version | Nature des modifications (majeure/mineure) | Date       | Principales modifications  |
|---------|--|------------|--|
| V 00    | -  | 28/01/2005 | Création   |
| V 03    | majeure                                    | 31/01/2014 | Mise à jour des paramètres instrumentaux suite à la re-caractérisation de la méthode sur un nouvel appareil (ICP-MS)   |
| V 04    | mineure                                    | 22/12/2015 | Harmonisation au nouveau format de méthode ANSES, référencement selon ENNOV (outil électronique de gestion documentaire) et précision prise d'essai matrice miel   |
| V 05    | mineure                                    | 22/01/2016 | Page de garde, référence de la méthode : application du modèle de l'Anses à la méthode « Anses Maisons-Alfort CIME 08 – révision 04 »  |
| V06     | majeure                                    | 23/05/2018 | - Modification du titre : « Minéralisation par micro-ondes » remplacée par « digestion acide par voie humide »   |
| V07     | majeure                                    | 10/10/2022 | - Extension de la méthode aux éléments cuivre et étain : modification du titre<br><br>- Mise à jour des paramètres instrumentaux/analytiques (gamme étalon/étalons internes) suite à la re-caractérisation/validation de la méthode sur un nouvel appareil (ICP- QQQMS Agilent 8900) |

## Avant-propos

La présente méthode a été développée par :

**Anses - Laboratoire de Sécurité des Aliments de Maisons-Alfort**

Laboratoire National de Référence *Éléments traces métalliques dans les denrées alimentaires d'origine animale*

Adresse : 14 rue Pierre et Marie Curie – 94701 Maisons-Alfort Cedex

Contact : [lnr.metaux.daoa@anses.fr](mailto:lnr.metaux.daoa@anses.fr)

## Sommaire

|   |           |
|---|-----------|
| Historique de la méthode.....   | 2         |
| Avant-propos .....  | 3         |
| Avertissements et précautions de sécurité .....   | 5         |
| <b>1 Objet et domaine d'application.....</b>  | <b>6</b>  |
| <b>2 Documents de référence.....</b>  | <b>6</b>  |
| <b>3 Termes, sigles et définitions .....</b>  | <b>6</b>  |
| <b>4 Principe de la méthode .....</b>   | <b>6</b>  |
| <b>5 Appareillage et matériel .....</b>   | <b>6</b>  |
| <b>6 Réactifs .....</b>   | <b>7</b>  |
| <b>7 Échantillons.....</b>  | <b>8</b>  |
| 7.1 Conditions d'acceptation des échantillons .....   | 8         |
| 7.2 Conservation des échantillons avant analyse .....   | 8         |
| <b>8 Mode opératoire .....</b>  | <b>8</b>  |
| 8.1 Préparation des échantillons pour analyse .....   | 8         |
| Exemple 1 : Digestion par micro-ondes en système fermé .....  | 9         |
| Exemple 2 : Digestion par bloc chauffant en système ouvert.....                                       | 10        |
| 8.2 Gamme d'étalonnage .....  | 10        |
| 8.3 Analyse par ICP-MS.....   | 11        |
| 8.3.1 Généralités.....  | 11        |
| 8.3.2 Réglages de l'ICP-MS et vérification quotidienne des performances ( <i>daily check</i> ) .....  | 11        |
| 8.3.3 Interférences .....   | 12        |
| 8.4 Séquence analytique type pour l'analyse par l'ICP-MS .....  | 14        |
| <b>9 Résultats.....</b>   | <b>14</b> |
| 9.1 Contrôle de la validité des résultats .....   | 14        |
| 9.2 Calculs et expression des résultats .....   | 14        |
| <b>10 Caractéristiques de performance de la méthode .....</b>   | <b>16</b> |
| <b>Annexe 1 : Table des interférences isotopiques et polyatomiques potentielles selon l'isotope..</b> | <b>17</b> |
| <b>Annexe 2 : Réactifs nécessitant des mesures de sécurité particulières.....</b>                     | <b>18</b> |

## Avertissements et précautions de sécurité

**Il convient que l'utilisateur de la présente méthode connaisse bien les pratiques courantes d'un laboratoire d'analyses chimiques. 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 en vigueur.**

**Il est essentiel que les manipulations conduites conformément à la présente méthode soient exécutés par du personnel ayant reçu une formation appropriée.**

**Lors de l'utilisation de produits dangereux tels que les acides forts, il est nécessaire de travailler sous une hotte ventilée, de porter une blouse, des lunettes de sécurité et des gants de protection.**



**En cas de contact accidentel avec des produits dangereux (acides forts, ...), rincer abondamment à l'eau courante.**

**Les réactifs qui nécessitent des mesures particulières de sécurité sont listés en Annexe.**

## 1 Objet et domaine d'application

Le texte décrit une méthode de dosage du plomb (Pb), du cadmium (Cd), du mercure (Hg), de l'arsenic (As), de l'étain (Sn) et du cuivre (Cu) dans les produits alimentaires d'origine animale (produits de la pêche, produits carnés, produits laitiers, ovoproduits et miels) par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) après digestion des échantillons par voie humide en milieu acide.

## 2 Documents de référence

- [1] NF EN 15763 : Dosage de l'arsenic, du cadmium, du mercure et du plomb par spectrométrie d'émission avec plasma induit par haute fréquence et spectromètre de masse (ICP-MS) après digestion sous pression
- [2] NF EN 13805 : Dosage des éléments traces - Digestion sous pression
- [3] NF EN 13804 : Détermination des éléments et de leurs espèces chimiques – Considérations générales et exigences spécifiques

## 3 Termes, sigles et définitions

Teneurs en Pb, Cd, Hg, As, Sn et Cu dans les produits alimentaires : teneurs en ces analytes, déterminées par le mode opératoire décrit dans le présent texte, exprimées en mg/kg.

## 4 Principe de la méthode

La solution pour essai obtenue après digestion acide par voie humide est nébulisée et l'aérosol est transféré dans un plasma d'argon à couplage inductif (ICP). La température élevée du plasma provoque la désolvation, l'atomisation, et l'ionisation des atomes. Les ions ainsi générés sont extraits du plasma par un jeu de cônes puis transférés vers un spectromètre de masse (MS) où ils sont séparés selon leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ).

## 5 Appareillage et matériel

**Avertissement** : Des appellations commerciales ou fournisseurs peuvent être mentionnées dans le descriptif des appareils et matériels nécessaires à la mise en œuvre de la présente méthode. Ces informations sont données à l'intention des utilisateurs de la méthode et ne signifient nullement que l'Anses recommande l'emploi exclusif de ces matériels. Des matériels équivalents peuvent être utilisés s'il est démontré qu'ils conduisent aux mêmes résultats.

Matériel courant de laboratoire et notamment :

- 5.1. Balance analytique de résolution 0,1 mg
- 5.2. Fioles jaugées de 50 et 100 mL, classe A
- 5.3. Pipettes automatiques à volumes variables
- 5.4. Récipients de digestion

Les récipients de digestion doivent être résistants aux acides forts et à la température et ne pas libérer de substances dans la solution de digestion au-delà des exigences de pureté de l'analyse.

Il est recommandé d'utiliser des récipients en quartz ou fluoro-polymères (Téflon) et il convient de les nettoyer avec de l'acide (par exemple acide nitrique dilué à 6% (v/v)) et de les rincer soigneusement avec de l'eau ultra-pure avant de les utiliser pour la digestion.



5.5. Flacons en polypropylène avec bouchons étanches d'une capacité de 50 mL ou équivalent (digiTubes SCP Science ou équivalent).

NB : Ces flacons peuvent être utilisés pour la reprise des échantillons après digestion (par micro-ondes) et la préparation de la gamme d'étalonnage, ou encore pour la digestion (par système de bloc chauffant). Il convient de vérifier leur volume périodiquement ou d'utiliser des fioles jaugées notamment dans les 2 premiers cas.

5.6. Système de digestion

Le système de digestion peut être un système ouvert ou fermé avec chauffage électrique ou aux micro-ondes.

5.7. Spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)

Il est possible d'utiliser des ICP-MS équipés de cellules de réaction ou de collision afin de réduire les interférences polyatomiques.

## 6 Réactifs

**Avertissement :** Des appellations commerciales ou fournisseurs peuvent être mentionnées dans le descriptif des produits nécessaires à la mise en œuvre de la présente méthode. Ces informations sont données à l'intention des utilisateurs de la méthode et ne signifient nullement que l'Anses recommande l'emploi exclusif de ces produits. Des produits équivalents peuvent être utilisés s'il est démontré qu'ils conduisent aux mêmes résultats.

6.1. Eau ultrapure

6.2. Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) d'une concentration supérieure ou égale à 65% (m/m)

6.3. Acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ) d'une concentration supérieure ou égale à 30% (m/m)

6.4. Peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) d'une concentration supérieure ou égale à 30% (m/m)

6.5. Solutions étalons individuelles prêtes à l'emploi de concentration 1000 mg/L : Pb, Cd, Hg, As, Sn et Cu

Note : une solution multi-élémentaire Pb, Cd, Hg, As, Sn et Cu peut également être utilisée.

6.6. Solution étalon d'or (Au) prête à l'emploi de concentration 1000 mg/L

Note : L'or est utilisé pour stabiliser le mercure inorganique ( $\text{Hg}^{2+}$ ) en solution et réduire les effets de mémoire de cet analyte.

6.7. Solutions étalons internes prêtes à l'emploi de concentrations 1000 mg/L

Les étalons internes utilisés doivent couvrir la plage de masses atomiques utilisée pour la détermination des éléments. Ils sont sélectionnés en fonction de leurs potentiels d'ionisation et de leurs masses atomiques. Il convient que leurs teneurs dans les échantillons soient négligeables.

Les éléments suivants peuvent être utilisés comme étalons internes : Scandium (Sc), Indium (In), Bismuth (Bi), Rhénium (Re), Yttrium (Y), Rhodium (Rh), Germanium (Ge), Gallium (Ga), Lutétium (Lu), Iridium (Ir).

6.8. Acide nitrique à 10% (v/v) à partir du réactif (6.2)

6.9. Acide nitrique à 6% (v/v) à partir du réactif (6.2)

6.10. Solution d'étalonnage de Pb, Cd, Hg et Sn à 1 mg/L dans  $\text{HNO}_3$  à 6% (v/v) : dans une fiole de 100 mL (5.2), introduire à l'aide de pipettes (5.3), 100  $\mu\text{L}$  de chaque solution étalon (Pb, Cd, Hg et Sn (6.5)), 6 mL d'acide nitrique (6.2) puis compléter avec de l'eau ultrapure (6.1). Cette solution est stable pendant au moins 2 mois au réfrigérateur à  $5 \pm 3$  °C ou à température ambiante pour une durée dont la stabilité aura préalablement été démontrée.

6.11. Solution d'étalonnage de Cu et As à 1 mg/L dans  $\text{HNO}_3$  à 6% (v/v) : dans une fiole de 100 mL (5.2), introduire à l'aide de pipettes (5.3), 100  $\mu\text{L}$  de chaque solution étalon (Cu et As (6.5)), 6 mL d'acide nitrique (6.2) puis

compléter avec de l'eau ultrapure (6.1). Cette solution est stable pendant au moins 2 mois au réfrigérateur à  $5 \pm 3^\circ\text{C}$  ou à température ambiante pour une durée dont la stabilité aura préalablement été démontrée.

- 6.12. Solution des étalons internes de travail : Il convient que la concentration de la solution d'étalon interne diluée soit suffisamment élevée pour pouvoir donner une intensité de signal appropriée, idéalement comparable avec les intensités des analytes dans la partie haute de la gamme d'étalonnage.

Exemple : solution à 1 mg/L Bi, Y, Re et d'Au à 10 mg/L dans  $\text{HNO}_3$  à 6% (v/v) : dans une fiole jaugée de 100 mL (5.2) introduire à l'aide de pipettes (5.3), 100  $\mu\text{L}$  de chaque solution étalon interne (6.7), 1 mL de la solution étalon d'Au (6.6), 6 mL d'acide nitrique (6.2) puis compléter avec de l'eau ultrapure (6.1). Cette solution est stable pendant au moins 2 mois au réfrigérateur à  $5 \pm 3^\circ\text{C}$  ou à température ambiante pour une durée dont la stabilité aura préalablement été démontrée.

Note : Le nettoyage/décontamination du matériel est nécessaire afin d'éliminer toute contamination avant utilisation. Par exemple, une décontamination avec de l'acide nitrique dilué (6.9), puis un rinçage à l'eau ultrapure (6.1) peut être effectuée.

## 7 Échantillons

### 7.1 Conditions d'acceptation des échantillons

Le laboratoire n'est pas responsable du processus d'échantillonnage. Il est important que le laboratoire reçoive un échantillon représentatif, non endommagé ou modifié lors du transport ou de l'entreposage.

### 7.2 Conservation des échantillons avant analyse

L'échantillon doit être stocké selon sa nature de façon à éviter toute détérioration ou modification de sa composition chimique.

La température des réfrigérateurs et des congélateurs n'a pas d'incidence sur les produits soumis à essais concernant les éléments traces métalliques. Celle-ci est néanmoins surveillée par une centrale de mesure pour indication. Le stockage des échantillons se fait dans ce type d'enceinte afin de permettre une bonne conservation.

## 8 Mode opératoire

NB : le but de ce paragraphe est de rester général tout en spécifiant des préconisations pour la prise d'essai, l'ajout d'acide et la température de digestion.

### 8.1 Préparation des échantillons pour analyse

À toutes les étapes, il faut s'assurer que le niveau de contamination est le plus faible possible (décontamination de la verrerie et autres matériels en contact avec les échantillons/étalons, bonnes pratiques de laboratoire).

Il convient de décrire les modalités de préparation des échantillons dans un document spécifique, les dispositions relatives à la procédure ET2M LSA PS 0047 « Préparation des échantillons pour le contrôle officiel des métaux lourds dans les denrées alimentaires d'origine animale » peuvent être appliquées.

L'échantillon doit être à température ambiante et homogénéisé avant de procéder à la prise d'essai pour analyse.

- *Prise d'essai :*

La prise d'essai de l'échantillon doit être adaptée en fonction du système de digestion (capacité du récipient et augmentation de pression, le cas échéant). La digestion/minéralisation des matériaux riches en carbone (sucres, graisses, par exemple) peut entraîner des explosions (cas de digestion sous pression). Par conséquent, la masse maximale de l'échantillon dépend de la teneur en carbone et de la teneur en eau des échantillons. Il est donc nécessaire de respecter les instructions du fabricant du système utilisé pour la digestion de l'échantillon.





### - Ajout d'acide

Le volume de solution d'acide nécessaire à la digestion dépend du système utilisé et de la nature de l'échantillon, l'acide nitrique est généralement utilisé (~ 3mL). L'utilisation d'un mélange d'acide nitrique et de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en petite quantité (0,5 à 1 mL) est aussi possible afin d'augmenter la capacité oxydante de digestion et de limiter la formation d'oxydes d'azote. L'ajout d'une solution de HCl est également possible car il favorise la dissolution de certains composés, tels que les chlorures de plomb ; il minimise également l'adsorption de certains éléments sur les parois des récipients utilisés pour la digestion et/ou pour la reprise des solutions de minéralisats. Dans tous les cas, le programme de digestion doit être adapté en fonction des recommandations du fabricant du système de digestion utilisé.

Après l'ajout d'acide (ou de mélange des réactifs de digestion), agiter doucement le récipient de digestion afin d'éviter que des agglomérats d'échantillons n'adhèrent aux parois du récipient avant de fermer le récipient. Attendre ≈ 30 minutes à température ambiante afin d'effectuer une pré-digestion (cas de digestion par système de minéralisation  $\mu$ -ondes pour lequel une prédigestion est recommandée) avant de lancer le programme de digestion. L'étape de pré-digestion peut durer plusieurs heures, voire toute une nuit, selon le type d'échantillon à digérer et le système de digestion utilisé (non nécessaire dans le cas où la digestion est effectuée par le biais d'un bloc chauffant ouvert).

### - Digestion

Procéder à la digestion de l'échantillon, après ajout d'eau ultrapure si nécessaire, avec le système de digestion choisi. L'état final de digestion des échantillons dépend de la température de digestion. Plus celle-ci est élevée meilleure sera la qualité du minéralisat. La solution obtenue suite à la digestion doit être claire, sans particules en suspension et ayant un volume équivalent à celui précédant la digestion. Des exemples de digestion selon deux méthodes différentes sont donnés plus bas. Il convient d'adapter les prises d'essai, les volumes de solutions de digestion et les durées de chauffage en fonction des types d'appareils utilisés selon les recommandations du fabricant.

Laisser refroidir le récipient de digestion à température ambiante et le rincer (y compris le bouchon) avec de l'eau ultrapure (6.1). Transférer ensuite la solution obtenue dans une fiole jaugée de 50 mL (5.2) ou dans un flacon en polypropylène de 50 mL (5.5). Ajouter 100  $\mu$ L de la solution d'étalons internes (6.12) et compléter au volume avec de l'eau ultrapure (6.1).

NB : Les solutions peuvent être filtrées à l'aide de filtre seringue si nécessaire (notamment si utilisation de système de bloc chauffant pour la digestion) ; dans ce cas, préciser le type de filtres utilisés (porosité et la composition chimique). Des seringues de 20 mL avec filtres 0,45  $\mu$ m PVDF (Millex ou équivalent), ou encore des DigiFILTER 0,45  $\mu$ m téflon (SCP SCIENCES ou équivalent) peuvent être utilisés.

NB : Toutes les solutions à analyser doivent contenir des étalons internes à la même concentration. La solution d'étalons internes peut également être ajoutée en ligne à l'aide d'une pompe péristaltique au niveau de l'ICP-MS.

NB : Pour s'assurer de la validité des résultats de l'analyse (justesse), il est nécessaire d'analyser parallèlement et dans les mêmes conditions, des matériaux de référence (MR) dont les teneurs en analytes sont connues. En l'absence de MR, la justesse est vérifiée par l'analyse des échantillons dopés à des niveaux de concentrations connus (ajout). Des essais à blanc doivent également être réalisés pour s'assurer de l'absence de contamination. Il convient d'alterner la position du MR/ajout dans le système de digestion afin de tester l'efficacité de l'ensemble de ses positions.

### Exemple 1 : Digestion par micro-ondes en système fermé

Prise d'essai : - produits secs et miels : ≈ 0,3 – 0,5 g

- produits frais : ≈ 0,5 – 1,0 g pour les solides et jusqu'à ≈ 2,0 g pour les liquides tels que le lait

Conditions de digestion : 3 mL HNO<sub>3</sub> (6.2) (attendre 30 minutes min) + 3 mL d'eau ultrapure (6.1)

Programme de digestion pour un système de digestion par micro-ondes type Anton Paar Multiwave 3000, 8 positions, pour les éléments Pb, Cd, Hg, As, Sn et Cu :

| Étape | Puissance (W) | Rampe (min) | Palier (min) | Vitesse de refroidissement |
|-------|---------------|-------------|--------------|----------------------------|
| 1     | 500           | 0           | 1            | 1                          |
| 2     | 800           | 10          | 0            | 1                          |
| 3     | 1000          | 10          | 0            | 1                          |
| 4     | 0             | 0           | 20           | 3                          |

*Note : La durée type de digestion est généralement comprise entre 15 et 30 minutes. Un programme inclut une phase à faible puissance pendant quelques minutes, suivie d'une ou plusieurs phases à forte puissance avec une augmentation graduelle entre les phases afin d'éviter des pics de pression à l'intérieur du récipient de digestion et enfin une phase de refroidissement pour faire diminuer la pression à l'intérieur du récipient. La régulation pendant la digestion peut se faire en température ou en pression, sur un ou plusieurs échantillons, en fonction du système micro-ondes utilisé.*

### Exemple 2 : Digestion par bloc chauffant en système ouvert

Prise d'essai : - produits secs :  $\approx 0,2 - 0,5$  g

- produits frais :  $\approx 0,5 - 1,0$  g

Conditions de digestion : 5 mL HNO<sub>3</sub> dilué au ½ à partir de HNO<sub>3</sub> (6.2)

Le programme de digestion pour un système de digestion type bloc chauffant (modèle digiPrep SCP Science) ci-dessous est applicable aux éléments Pb, Cd, Hg, As et Cu (hors Sn) :

| Étape  | Durée (min) | Température de travail (°C) |
|--------|-------------|-----------------------------|
| Rampe  | 45          | 65                          |
| Palier | 15          |                             |
| Rampe  | 20          | 95                          |
| Palier | 120         |                             |

## 8.2 Gamme d'étalonnage

Les concentrations des solutions étalons de la gamme d'étalonnage doivent être choisies en fonction des concentrations attendues des analytes dans les échantillons et du domaine dynamique linéaire de la méthode.

NB : les concentrations en acide(s) ainsi qu'en étalons internes / Au doivent être semblables dans les échantillons et dans les solutions d'étalonnage.

Un exemple de préparation d'une gamme d'étalonnage est présenté ci-dessous, pour des solutions contenant respectivement 0 ; 1 ; 2 ; 5 ; 10 ; 20 µg/L de Pb, Cd, Hg et Sn ; 0 ; 1 ; 2 ; 5 ; 20 ; 40 µg/L de Cu et As, et uniformément 2 µg/L d'étalons internes et 20 µg/L d'Au.

Dans une fiole jaugée de 50 mL (5.2) ou dans un flacon en polypropylène de 50 mL (5.5), introduire à l'aide d'une pipette (5.3) :



|  | Std 0 | Std 1 | Std 2 | Std 3 | Std 4 | Std 5 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Volume (µL) de solution d'étalonnage à 1 mg/L en Pb, Cd, Hg et Sn (6.10)   | 0     | 50    | 100   | 250   | 500   | 1000  |
| Volume (µL) de solution d'étalonnage à 1 mg/L en Cu et As (6.11)           | 0     | 50    | 100   | 250   | 1000  | 2000  |
| Volume (µL) de solution d'étalons internes à 1 mg/L et Au à 10 mg/L (6.12) | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |
| Volume (mL) de solution de HNO <sub>3</sub> (6.2)                          | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     |

Compléter jusqu'au repère de la fiole jaugée (ou du flacon en polypropylène) avec de l'eau ultrapure (6.1). Il convient de préparer ces solutions extemporanément.

## 8.3 Analyse par ICP-MS

### 8.3.1 Généralités

La corrélation entre l'intensité du signal mesuré par l'ICP-MS et la concentration d'un analyte est linéaire sur plusieurs ordres de grandeur. Il est donc possible d'utiliser des fonctions d'étalonnage linéaires (telle que la méthode de régression linéaire) pour effectuer la quantification. Il convient de contrôler la linéarité des courbes d'étalonnage de chacun des analytes.

### 8.3.2 Réglages de l'ICP-MS et vérification quotidienne des performances (*daily check*)

Avant chaque série de mesurages, il est recommandé de préchauffer l'instrument en fonctionnement pendant au minimum 30 minutes, et de vérifier les performances de l'appareil (sensibilité et stabilité ainsi que le taux d'oxydes et d'ions doublement chargés) au moyen d'une solution d'optimisation (*tuning*) appropriée. Les temps d'introduction de l'échantillon et de rinçage doivent être adaptés en fonction de la longueur du circuit d'introduction d'échantillons et de la concentration des solutions à analyser, notamment pour le rinçage.

Exemple de réglages pour un ICP-MS triquadripolaire (ICP-QQQMS ou ICP-MS/MS) type Agilent 8900.

| Paramètre  | Réglage  |                |                |
|--|--|----------------|----------------|
| Système d'introduction de l'échantillon  | Nébuliseur type concentrique micromist, débit 0,4 mL/min<br>Chambre de nébulisation à double enceinte ( <i>Scott type</i> ) refroidie à $\approx 3^{\circ}\text{C}$<br>Pompe péristaltique (vitesse de rotation) : 0,1 rps   |                |                |
| Générateur de radiofréquences (RF)   | Puissance incidente : 1500 W<br>Puissance réfléchie : $< 5\text{ W}$   |                |                |
| Débits de gaz (pour l'ICP et la cellule de collision/réaction)                 | Plasma : 15 L/min<br>Nébulisation : $\approx 1,1\text{ L/min}$ (à optimiser avant l'analyse)<br>Auxiliaire : $\approx 0,9\text{ L/min}$ (à optimiser avant l'analyse)<br>He (pour la cellule de collision) : $\approx 3,8$ à $\approx 4,2\text{ mL/min}$ (à optimiser) |                |                |
| Interface  | Cône « skimmer » en nickel, orifice 1,0 mm<br>Cône « sampler » en nickel, orifice 0,4 mm<br>Vide : Expansion : 2,0 mbar<br>Analyseur : $2,0 \cdot 10^{-4}$ mbar  |                |                |
| Paramètres d'acquisition   | Channels : 1<br>Replicates : 3<br>Sweep/replicate : 100  |                |                |
| Isotopes mesurés   | Isotope de référence (cf. §10)   | Mode d'analyse | Etalon interne |
| $^{63}\text{Cu}$ , $^{65}\text{Cu}$<br>$^{75}\text{As}$                        | $^{63}\text{Cu}$<br>$^{75}\text{As}$   | He             | Y              |
| $^{111}\text{Cd}$ , $^{114}\text{Cd}$<br>$^{118}\text{Sn}$                     | $^{114}\text{Cd}$<br>$^{118}\text{Sn}$   | Nogaz          | Re             |
| $^{202}\text{Hg}$<br>$^{206}\text{Pb}$ , $^{207}\text{Pb}$ , $^{208}\text{Pb}$ | $^{202}\text{Hg}$<br>$^{208}\text{Pb}$   | Nogaz          | Bi             |

NB : D'autres isotopes peuvent être mesurés/considérés tels que  $^{200}\text{Hg}$ ,  $^{201}\text{Hg}$ ,  $^{112}\text{Cd}$ ...

NB : La correction des effets matrice ou de fluctuation de la sensibilité instrumentale (*instrumental drift*) qui peuvent impacter les intensités des isotopes mesurés, est effectuée par le biais des étalons internes cf. paragraphe (6.7), selon un mode de correction adapté et défini sur l'ICP-MS utilisé.

#### Exemples :

- Correction par étalonnage interne spécifique : à chaque isotope mesuré, est associé un étalon interne spécifique tel que :  $\text{Pb} \leftrightarrow \text{Bi}$  -  $\text{Cd} \leftrightarrow \text{Re}$  -  $\text{As} \leftrightarrow \text{Y}$  -  $\text{Hg} \leftrightarrow \text{Bi}$  -  $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Y}$  -  $\text{Sn} \leftrightarrow \text{Re}$
- Correction par interpolation : A chaque isotope mesuré est associé, 2, voire plusieurs étalons internes.

### 8.3.3 Interférences

#### 8.3.3.1 Interférences isobariques

Les interférences isobariques consistent en un chevauchement de deux pics correspondant à deux isotopes ayant la même valeur m/z. Pour éliminer/diminuer ces interférences on dispose de plusieurs moyens selon les cas :



- (i) si l'analyte répond mieux (plus sensible en ICP-MS) ou il est considérablement plus concentré dans l'échantillon soumis à essai que son isotope interférent, la quantification pourra s'effectuer sans aucune correction préalable.
- (ii) si l'intensité de l'isotope interférent est assez importante par rapport à celle de l'analyte, ce qui pourrait conduire à une surestimation de la teneur en analyte, un autre isotope de l'analyte doit être utilisé pour la mesure, à condition qu'il ne soit pas lui-même, interféré par d'autres isotopes et qu'il soit suffisamment sensible (ayant une abondance isotopique suffisante) pour l'analyse de l'échantillon.
- (iii) si les cas (i) et (ii) ne sont pas applicables, une correction mathématique de l'interférence isobarique est nécessaire.

NB : Dans la plupart des cas, ces types d'interférences sont connus et leurs corrections (s) sont intégrées dans le logiciel de pilotage de l'ICP-MS. La formule générale de correction d'une interférence isobarique est la suivante :

$$I_A = I_{m/z} - [I_2 \times (A_1/A_2)]$$

où

- $I_A$ , intensité (corrigée) de l'isotope mesuré de l'analyte
- $I_{m/z}$ , intensité mesurée au rapport masse/charge (m/z) d'intérêt
- $I_2$ , intensité d'un second isotope non-interféré de l'analyte interférent
- $A_1$ , abondance (%) de l'isotope interférent
- $A_2$ , abondance (%) du second isotope (non-interféré) de l'analyte interférent.

#### Observations :

- Si le second isotope de l'ion interférent est également interféré, une correction de cette interférence sera nécessaire.
- Si l'analyte répond moins bien que son interférent, on ne pourra pas le détecter.

Exemple de correction :  $^{114}\text{Cd}$  interféré par  $^{114}\text{Sn}$

$$I(m/z\ 114) = I(^{114}\text{Cd}) + I(^{114}\text{Sn})$$

$$I(^{114}\text{Cd}) = I(m/z\ 114) - [I(^{118}\text{Sn}) \times (A^{114}\text{Sn} / A^{118}\text{Sn})]$$

Comme Abondance ( $^{114}\text{Sn}$ ) / Abondance ( $^{118}\text{Sn}$ ) = 0,66 / 24,22 = 0,027

$$I(^{114}\text{Cd}) = I(m/z\ 114) - 0,027 \times I(^{118}\text{Sn})$$

Les interférences isobariques sur les différents isotopes considérés du Pb, Cd, Hg, As, Cu et Sn sont présentés en Annexe 1.

#### 8.3.3.2 Les interférences dues aux ions moléculaires

Des espèces atomiques prédominantes présentes dans le plasma, provenant du plasma même (Ar, H, O, N, C), des acides ou des solvants employés peuvent former des ions moléculaires (par recombinaison à la sortie de l'interface) ayant la même valeur m/z que l'isotope d'intérêt. Ces interférences sont également appelées *interférences spectrales polyatomiques*.

Le taux de formation de ces espèces dépend de la puissance du plasma, du débit de la nébulisation et de la composition de la matrice.

Ces interférences spectrales (polyatomiques) sont habituellement éliminées/diminuées en utilisant des ICP-MS équipés d'une cellule de collision/réaction. Il est également possible d'utiliser des équations de corrections qui sont généralement intégrées au logiciel.

Les interférences dues aux ions moléculaires sur les isotopes considérés du Pb, Cd, Hg, As, Sn et Cu sont présentés en Annexe 1.

#### 8.3.3.3 Les interférences non spectrales (ou effets matrice)

Les interférences non spectrales (appelées également effets matrice) sont dues à la différence de comportement des analytes en milieu simple (cas des étalons préparés dans l'eau ultra-pure) et en présence d'une matrice plus complexe (échantillons). La façon la plus simple de réduire les effets matrice consiste à diluer au maximum les échantillons tout en s'assurant de conserver une sensibilité optimale. Enfin, l'ajout d'étalons internes permet de compenser les changements de sensibilité liés notamment à la présence de sels dissous.

NB : Les effets matrices peuvent avoir un impact différent selon l'analyte ; par exemple, la présence de carbone dans la matrice peut entraîner une surestimation des résultats pour certains éléments tel que l'As et une sous-estimation des résultats pour d'autres éléments tel que le Pb.

## 8.4 Séquence analytique type pour l'analyse par l'ICP-MS

Analyser successivement les solutions d'étalonnage (8.2), le(s) essai(s) à blanc, le(s) matériau(x) de référence et/ou ajouts et les solutions pour essai.

Un étalon correspondant au milieu de gamme d'étalonnage (ex : standard 2) est analysé tous les 10 échantillons environ, selon la longueur de la séquence et la stabilité de la réponse instrumentale, afin de suivre la dérive de la sensibilité de l'appareil.

Un rinçage du système d'introduction avec une solution de HNO<sub>3</sub> dilué (ex : HNO<sub>3</sub> 10% (6.8) puis à 6% (6.9)) est réalisé entre chaque mesure.

Lorsque la concentration en analyte dans un échantillon ou MR est supérieure à la concentration du dernier point de la gamme d'étalonnage, procéder à sa dilution de manière à ce que la concentration en analyte après dilution soit comprise dans la gamme d'étalonnage. Les concentrations en acide(s) ainsi qu'en étalons internes/Au doivent être identiques dans les échantillons dilués et dans les solutions d'étalonnage.

## 9 Résultats

### 9.1 Contrôle de la validité des résultats

Les différents contrôles qualité internes mis en place permettent d'assurer la fiabilité des résultats d'une analyse suivant des critères prédéfinis. Ils consistent en une vérification des résultats par l'analyse de matériau(x) de référence et/ou d'ajouts, d'étalons de contrôle, d'essais à blanc conduits en parallèle lors de chaque série d'analyse.

### 9.2 Calculs et expression des résultats

Le calcul des concentrations de l'analyte est basé sur l'approche de la régression linéaire.

La teneur (T) d'un analyte dans l'échantillon, exprimées en mg/kg, est calculé selon la formule suivante :

$$T = \frac{(C_e - C_b) \times V \times f \times t}{m}$$

C<sub>e</sub>, concentration de la solution pour essai, en µg/L

C<sub>b</sub>, concentration de la solution de l'essai à blanc, en µg/L

V, volume de reprise, en L

m, masse de la prise d'essai, en g

f = facteur de dilution éventuel

t = facteur d'humidité éventuel ou facteur de correction matière sèche/matière fraîche éventuel.

NB : Les concentrations C<sub>e</sub> et C<sub>b</sub> sont calculées en utilisant la fonction d'étalonnage

NB : Lorsqu'un résultat d'analyse concerne plusieurs isotopes d'un élément donné (comme le Cu, le Cd et le Pb), les masses considérées pour la quantification doivent être précisées.

**Exemples :**

- Un seul isotope « de référence » (le plus abondant par exemple) peut être considéré pour la quantification (ex :  $^{208}\text{Pb}$ ), et un second isotope (voire un troisième) peut éventuellement être utilisé comme « isotope de contrôle » (ex :  $^{207}\text{Pb}$ ).
- Plusieurs isotopes peuvent être considérés pour la quantification en appliquant une équation qui précise que l'intensité (globale) de l'analyte correspond à la somme des signaux de différents isotopes de l'analyte (ex :  $^{208}\text{Pb} = ^{206}\text{Pb} + ^{207}\text{Pb} + ^{208}\text{Pb}$ )
- Plusieurs isotopes peuvent être considérés pour la quantification en moyennant les résultats relatifs aux différents isotopes d'un analyte donné (ex : teneur en Pb = moyenne des teneurs des isotopes  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$ ).

## 10 Caractéristiques de performance de la méthode

Les caractéristiques de performance ci-dessous ont été évaluées pour le dosage du Pb, Cd, Hg, As, Sn et Cu par ICP- QQQ MS type Agilent 8900 après minéralisation par micro-ondes en système fermé Anton Paar Multiwave 3000/Pro.

|   | Analyte                           | Cu                                     | As                | Cd                                       | Sn                | Hg                | Pb  |
|---|-----------------------------------|--|-------------------|--|-------------------|-------------------|---|
| Caractéristique : paramètre de vérification   | Isotope(s) mesuré(s)              | <sup>63</sup> Cu, <sup>65</sup> Cu     | <sup>75</sup> As  | <sup>111</sup> Cd, <sup>114</sup> Cd     | <sup>118</sup> Sn | <sup>202</sup> Hg | <sup>206</sup> Pb, <sup>207</sup> Pb, <sup>208</sup> Pb         |
|   | Isotope(s) de référence/contrôle  | <sup>63</sup> Cu puis <sup>65</sup> Cu | <sup>75</sup> As  | <sup>114</sup> Cd puis <sup>111</sup> Cd | <sup>118</sup> Sn | <sup>202</sup> Hg | <sup>208</sup> Pb puis <sup>206</sup> Pb puis <sup>207</sup> Pb |
| Étalonnage : Domaine de linéarité (µg/L)  |                                   | 0 - 40                                 | 0 - 40            | 0 - 20                                   | 0 - 20            | 0 - 20            | 0 - 20  |
| Domaine d'application (µg/L)  |                                   | <b>0,56 à 100</b>                      | <b>0,10 à 295</b> | <b>0,010 à 100</b>                       | <b>0,35 à 100</b> | <b>0,10 à 100</b> | <b>0,060 à 100</b>  |
| Domaine d'application (µg/L)  | Domaine basses conc.              | 0,56 - 3,1                             | 0,10 - 0,20       | 0,010 - 0,50                             | 0,35 - 100        | 0,10 - 1,10       | 0,060 - 1,0   |
|   | Domaine hautes conc.              | ≥ 3,1 - 100                            | ≥ 0,20 - 295      | ≥ 0,50 - 100                             |                   | ≥ 1,10 - 100      | ≥ 1,0 - 100   |
| Sensibilité : Limite de détection (µg/L)  |                                   | 0,17                                   | 0,030             | 0,003                                    | 0,11              | 0,030             | 0,018   |
| Sensibilité : Limite de quantification (µg/L)   |                                   | 0,56                                   | 0,10              | 0,010                                    | 0,35              | 0,10              | 0,060   |
| Justesse : Biais (%) en fonction de la concentration  |                                   | -10,3 à -0,1                           | 0,5 à 15,0        | -24,1 à 8,2                              | -3,4 à 10,9       | -8,9 à 11,7       | -9,6 à 3,1  |
| Répétabilité : CV <sub>r</sub> (%) en fonction de la concentration                                  | CV <sub>r</sub> (%) basses conc.  | 6,8                                    | 7,3               | 7,2                                      | 3,7               | 7,3               | 9,2   |
|   | CV <sub>r</sub> (%) hautes conc.  | 1,8                                    | 2,9               | 2,5                                      |                   | 1,1               | 3,7   |
| Fidélité intermédiaire : CV <sub>F1</sub> (ou CV <sub>R</sub> ) (%) en fonction de la concentration | CV <sub>F1</sub> (%) basses conc. | 11,5                                   | 7,3               | 9,9                                      | 4,2               | 10,3              | 9,7   |
|   | CV <sub>F1</sub> (%) hautes conc. | 3,4                                    | 4,3               | 2,9                                      |                   | 2,8               | 5,9   |
| Incertitude de mesure U (k=2) en fonction de la concentration                                       | U (k=2) basses conc.              | 25                                     | 15,5              | 21                                       | 9                 | 22                | 21  |
|   | U (k=2) hautes conc.              | 7,5                                    | 9,5               | 6  |                   | 6                 | 13  |



## Annexe 1 : Table des interférences isotopiques et polyatomiques potentielles selon l'isotope.

| Isotope           | Abondance (%) | Interférence isobarique  | Interférence polyatomique   | Interférence majeure  | Pictogramme sécurité |
|-------------------|---------------|--------------------------|---|---|----------------------|
| <sup>63</sup> Cu  | 69,17         | –                        | <sup>31</sup> P <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>23</sup> Na <sup>+</sup> , <sup>47</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>+</sup> ,<br><sup>23</sup> Na <sup>40</sup> Ca <sup>+</sup> , <sup>46</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N <sup>1</sup> H <sup>+</sup> ,<br><sup>14</sup> N <sup>12</sup> C <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>16</sup> O <sup>12</sup> C <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup>   | <sup>40</sup> Ar <sup>23</sup> Na <sup>+</sup>                |                      |
| <sup>65</sup> Cu  | 30,83         | –                        | <sup>49</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ar <sup>25</sup> Mg <sup>+</sup> ,<br><sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>36</sup> Ar <sup>14</sup> N <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>32</sup> S <sup>33</sup> S <sup>+</sup> ,<br><sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>33</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>37</sup> Cl <sup>+</sup> ,<br><sup>12</sup> C <sup>18</sup> O <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>31</sup> P <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sup>+</sup> <sup>51</sup> V | <sup>14</sup> N <sup>51</sup> V <sup>+</sup>                  |                      |
| <sup>75</sup> As  | 100           | –                        | <sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup> , <sup>40</sup> Ca <sup>35</sup> Cl <sup>+</sup>   | <sup>75</sup> ArCl <sup>+</sup>                               |                      |
| <sup>111</sup> Cd | 12,8          | –                        | <sup>95</sup> Mo <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>94</sup> Zr <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>39</sup> K <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>1</sup> H <sup>+</sup> ,<br><sup>12</sup> C <sup>99</sup> Tc   | <sup>12</sup> C <sup>99</sup> Tc <sup>+</sup>                 |                      |
| <sup>114</sup> Cd | 28,7          | <sup>114</sup> Sn (0,66) | <sup>98</sup> Mo <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>98</sup> Ru <sup>16</sup> O <sup>+</sup>   | <sup>114</sup> Sn <sup>+</sup>                                |                      |
| <sup>118</sup> Sn | 24,2          | –                        | <sup>102</sup> Ru <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>102</sup> Pd <sup>16</sup> O <sup>+</sup>   | <sup>102</sup> Ru <sup>16</sup> O <sup>+</sup>                |                      |
| <sup>202</sup> Hg | 29,9          | –                        | <sup>201</sup> Hg <sup>1</sup> H <sup>+</sup> , <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>185</sup> Re <sup>+</sup> , <sup>16</sup> O <sup>186</sup> W <sup>+</sup>   | <sup>17</sup> O <sup>1</sup> H <sup>185</sup> Re <sup>+</sup> |                      |
| <sup>206</sup> Pb | 24,1          | –                        | <sup>190</sup> Pt <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>1</sup> H <sup>205</sup> Tl <sup>+</sup>  | <sup>1</sup> H <sup>205</sup> Tl <sup>+</sup>                 |                      |
| <sup>207</sup> Pb | 22,1          | –                        | <sup>191</sup> Ir <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sup>193</sup> Ir <sup>+</sup>   | <sup>14</sup> N <sup>193</sup> Ir <sup>+</sup>                |                      |
| <sup>208</sup> Pb | 52,4          | –                        | <sup>192</sup> Pt <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>16</sup> O <sup>192</sup> Os <sup>+</sup>   | <sup>16</sup> O <sup>192</sup> Os <sup>+</sup>                |                      |

## Annexe 2 : Réactifs nécessitant des mesures de sécurité particulières

| RÉACTIFS  | PICTOGRAMMES DE SÉCURITÉ |
|---|--------------------------|
| Acide nitrique (HNO <sub>3</sub> )                    |                          |
| Acide chlorhydrique (HCl)                             |                          |
| Peroxyde d'hydrogène (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) |                          |
| Bismuth (Bi)  |                          |
| Gallium (Ga)  |                          |
| Germanium (Ge)  |                          |
| Indium (In)   |                          |
| Iridium (Ir)  |                          |
| Lutétium (Lu)   |                          |
| Or (Au)   |                          |
| Rhénium (Re)  |                          |
| Rhodium (Rh)  |                          |
| Scandium (Sc)   |                          |
| Yttrium (Y)   |                          |