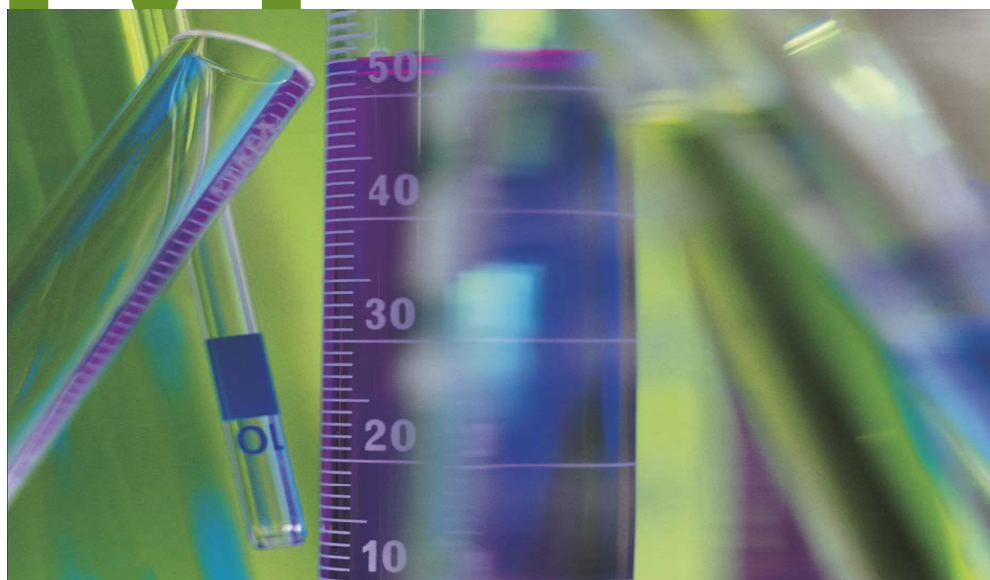


M

Méthodes de laboratoire

**Détermination du béryllium [7440-41-7]
dans l'air des lieux de travail**

MÉTHODE ANALYTIQUE 359



Applicabilité

Cette méthode s'applique à la détermination du béryllium et ses composés dans l'air des lieux de travail.

Norme(s)¹

VEMP¹ (Valeur d'Exposition Moyenne Pondérée) : 0,00015 mg/m³.

Système d'échantillonnage

Filtre ECM 0,8µm, 25 ou 37 mm

Volume et débit d'échantillonnage recommandés

VEMP¹ : 180L à 1,5 L/min

Analyse

Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)

Valeur minimale rapportée (VMR)

0,0005 µg par échantillon ou 0,0000028 mg/m³ pour un volume d'échantillonnage recommandé de 180 Litres

Domaine d'application

0,001 à 0,04 µg par échantillon ou 0,0000056 à 0,0002 mg/m³ pour un volume d'échantillonnage recommandé de 180 Litres ou 0,1 à 4 µg/L pour un volume final de 10 mL

Fidélité

1,2 % réplicabilité; 1,8 % répétabilité

Incertitude analytique (CV_A)

2,6 %



Solidement implanté au Québec depuis 1980, l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) est un organisme de recherche scientifique reconnu internationalement pour la qualité de ses travaux.

NOS RECHERCHES

Mission *travaillent pour vous !*

Contribuer, par la recherche, à la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles ainsi qu'à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes.

Offrir les services de laboratoires et l'expertise nécessaires à l'action du réseau public de prévention en santé et en sécurité du travail.

Assurer la diffusion des connaissances, jouer un rôle de référence scientifique et d'expert.

Doté d'un conseil d'administration paritaire où siègent en nombre égal des représentants des employeurs et des travailleurs, l'IRSST est financé par la Commission de la santé et de la sécurité du travail.

Pour en savoir plus

Visitez notre site Web ! Vous y trouverez une information complète et à jour. De plus, toutes les publications éditées par l'IRSST peuvent être téléchargées gratuitement. www.irsst.qc.ca

Pour connaître l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement au magazine Prévention au travail, publié conjointement par l'Institut et la CSST. Abonnement : 1-877-221-7046

Dépôt légal

Bibliothèque et Archives nationales
2008
ISBN : 978-2-89631-281-8 (PDF)
ISSN : 0820-8395

IRSST - Direction des communications
505, boul. De Maisonneuve Ouest
Montréal (Québec)
H3A 3C2
Téléphone : 514 288-1551
Télécopieur : 514 288-7636
sac.labo@irsst.qc.ca
www.irsst.qc.ca
© Institut de recherche Robert-Sauvé
en santé et en sécurité du travail,
2008

Méthodes de laboratoire

Détermination du béryllium [7440-41-7] dans l'air des lieux de travail

MÉTHODE ANALYTIQUE 359

Avis de non-responsabilité

L'IRSST ne donne aucune garantie relative à l'exactitude, la fiabilité ou le caractère exhaustif de l'information contenue dans ce document.

En aucun cas l'IRSST ne saurait être tenu responsable pour tout dommage corporel, moral ou matériel résultant de l'utilisation de cette information.

Notez que les contenus des documents sont protégés par les législations canadiennes applicables en matière de propriété intellectuelle.

Les méthodes d'analyses ou d'étalonnage sont celles mises au point ou retenues par l'IRSST pour l'exécution de ses différents mandats. Elles peuvent requérir l'utilisation de matériels, d'opérations ou d'équipements dangereux. Ces méthodes n'ont pas pour but de mentionner tous les problèmes de sécurité associés avec leur utilisation. C'est la responsabilité de l'utilisateur d'établir les pratiques de santé et de sécurité appropriées. L'utilisation des données incluses dans ces méthodes se fera aux seuls risques de l'utilisateur : l'IRSST se dégage de toute responsabilité relative aux erreurs ou aux dommages qui découleraient de telle utilisation et de telle application. Les hyperliens qui apparaissent dans ce document ont été validés au moment de la publication

Responsable technique de la méthode

*Pierre Larivière, M.Sc., chimiste,
Services et expertises de laboratoire, IRSST*

Approbation

*Pierre Larivière, M.Sc., chimiste,
Marie-Claude Barrette, M.Sc., chimiste,
responsable du programme d'assurance qualité
et Jacques Lesage, M.Sc., chimiste, directeur,*

Services et expertises de laboratoire, IRSST

Autorisation pour publication

*Alain Lajoie, M.Sc., directeur
Direction de la recherche et de l'expertise, IRSST*



Cette publication est disponible
en version PDF
sur le site Web de l'IRSST.
www.irsst.qc.ca

Ce document technique a été financé par l'IRSST. Les conclusions et recommandations sont celles des auteurs.

CONFORMÉMENT AUX POLITIQUES DE L'IRSS

Les résultats des travaux de recherche publiés dans ce document
ont fait l'objet d'une évaluation par des pairs.

TABLE DES MATIÈRES

Préambule	1
1. Domaine d'application.....	2
2. Principe de la méthode.....	2
3. Interférences	2
4. Matériel	3
5. Réactifs.....	4
6. Échantillonnage	4
7. Protocole analytique.....	5
7.1 Solutions	5
7.2 Préparation des échantillons	6
7.3 Vérification des critères de performance de l'ICP-MS	7
7.4 Étalonnage	8
7.5 Contrôle de qualité	9
7.6 Analyse	10
8. Calculs	11
9. Paramètres de performance.....	12
9.1 Limite de détection, limite de quantification et valeur minimale rapportée (VMR)	12
9.2 Récupération	12
9.3 Fidélité	12
9.4 Exactitude	13
9.5 Incertitude de mesure	13
10. Références.....	13

Préambule

La [Loi sur la santé et la sécurité du travail](#) au Québec a comme objet l'élimination à la source des dangers pour la santé, la sécurité et l'intégrité physique des travailleurs. Des valeurs d'exposition admissibles (VEA) aux substances chimiques ont été fixées à l'annexe 1 du [Règlement sur la santé et la sécurité de travail](#) (RSST). L'article 44 de ce règlement intitulé « *Méthodes* » spécifie que :

« ... Ces gaz, ces fumées, ces vapeurs, ces poussières et ces brouillards présents dans le milieu de travail doivent être prélevés et analysés de manière à obtenir une précision équivalente à celle obtenue en appliquant les méthodes décrites dans le Guide d'échantillonnage des contaminants de l'air en milieu de travail publié par l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail ... »

Pour atteindre ces objectifs, des méthodes d'analyse visant à quantifier le degré d'exposition des travailleurs sont développées et rédigées pour implanter les moyens de contrôle adéquats. Afin d'assister les intervenants en milieu de travail, l'IRSST publie, révisé périodiquement et diffuse le [Guide d'échantillonnage des contaminants de l'air en milieu de travail](#) et la direction Services et expertises de laboratoire publie des méthodes d'analyses des contaminants.

Ces méthodes doivent être utilisées de concert avec les références réglementaires et normatives suivantes :

- ✓ *Loi sur la santé et la sécurité du travail*. L.R.Q., chapitre S-2.1. Éditeur officiel du Québec, (1^{er} août 2007). http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=2&file=/S_2_1/S2_1.html
- ✓ *Règlement sur la santé et la sécurité du travail*. S-2.1, r.19.01, Décret 885-2001. Éditeur officiel du Québec (25 juillet 2007). http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=2&file=%2F%2FS_2_1%2FS2_1R19_01.htm
- ✓ *Guide d'échantillonnage des contaminants de l'air en milieu de travail*. Direction des opérations, IRSST, T-06 Guide technique, Montréal, Québec, (mars 2005). <http://www.irsst.qc.ca/files/documents/PubIRSST/T-06.pdf>
- ✓ NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health .
- ✓ ISO Guide 30, Termes et définitions utilisés en rapport avec les matériaux de référence, 2^e édition, 1992.
- ✓ ISO, Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie, 2^e édition, 1993.
- ✓ American Industrial Hygiene Association (AIHA), organisme qui accrédite le laboratoire de l'IRSST dans le domaine de l'analyse des contaminants chimiques en milieu de travail et pour l'analyse environnementale microbiologique.

Par ailleurs, toute la terminologie utilisée dans cette méthode est décrite dans l'instruction de travail « I-G-014 » du système de gestion documentaire associée au système qualité de l'IRSST.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Ce document présente une méthode d'analyse par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) pour le béryllium métal et ses composés présent dans les particules en suspension dans l'air. Les essais pour la mise au point de la méthode ont été effectuées sur un ICP-MS de marque PerkinElmer Sciex Elan DRCII.

La linéarité de la méthode d'analyse a été vérifiée pour des quantités de 0,001 à 0,04 µg de béryllium ce qui correspond à des concentrations de 0,0000056 à 0,0002 mg/m³ dans l'air pour un volume d'échantillonnage recommandé de 180 L et de 0,1 à 4 µg/L pour un volume final de 10 mL. Le coefficient de détermination (r²) obtenu lors de la mise au point de la méthode était supérieur à 0,999 pour ce domaine d'application.

Le document présente également le mode opératoire de la méthode, les contrôles de performance et propose une séquence d'analyse de routine.

2. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Conformément aux paramètres décrits dans le Guide d'échantillonnage, les particules en suspension dans l'air contenant du béryllium métal et ses composés sont recueillies par le passage d'un volume d'air à travers un filtre d'esters de cellulose mélangées (ECM).

Le filtre et l'échantillon recueillis sont ensuite traités de façon à solubiliser le béryllium métal et ses composés. La solution obtenue est ensuite analysée pour le béryllium par ICP-MS.

3. INTERFÉRENCES

On distingue deux types d'interférences avec cette technique analytique, isobarique et non isobarique. Pour la détermination du béryllium, seules les interférences de type non isobarique sont présentes. Elles sont généralement appelées effets de matrice et se manifestent par des variations de sensibilité suivant la composition des solutions à analyser.

Les effets de matrice, peuvent trouver leur origine dans trois processus ou lieux différents: dans le processus de nébulisation, dans le plasma ou dans la zone de l'interface et de la lentille. Ce type d'interférences inclut également l'obturation du nébuliseur, du tube injecteur de la torche et du cône échantillonneur en raison des concentrations élevées en sel dissous.

L'utilisation d'une pompe péristaltique et l'ajout d'un standard interne aux solutions d'étalonnage et aux échantillons peuvent réduire et compenser efficacement les effets de ces interférences physiques.

4. MATÉRIEL

NOTE 1 - La stabilité des échantillons à analyser et des solutions dépend, dans une large mesure, du matériau constitutif du récipient. Il est recommandé d'utiliser de la vaisselle en polyhexafluoroéthène propène (FEP), en polyéthylène haute densité (HDPE), en polypropylène (PP) ou en polytétrafluoroéthylène (PTFE).

NOTE 2 - Toute la vaisselle réutilisable doit être lavée soigneusement avant utilisation et décontaminée par trempage dans de l'acide nitrique dilué (par exemple : HNO₃ 10%) pendant au moins 12 heures puis rincée plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée.

NOTE 3 - Toute la vaisselle jetable doit faire préalablement l'objet d'un contrôle visant à détecter la présence de béryllium.

- ✓ Gants imperméables à usage unique en nitrile (sans poudre), pour empêcher toute possibilité de contamination par les mains et le contact avec des substances corrosives;
- ✓ Contenant, d'une capacité d'au moins 30 mL, pour la mise en solution des échantillons;
- ✓ Pince à bout plat en plastique, pour retirer les filtres des cassettes;
- ✓ Plaque chauffante agitatrice, à commande thermostatique, pouvant maintenir une température de surface d'au moins 200°C.

NOTE 4 - La température de surface peut varier considérablement selon la position sur la plaque chauffante. Il peut donc être utile de caractériser les performances de la plaque chauffante avant utilisation.

- ✓ Pipettes volumétriques à piston avec pointes, pour la préparation des solutions d'étalonnage, des solutions de contrôle d'étalonnage et la dilution des solutions d'échantillons;
- ✓ Éprouvettes de centrifugation jaugées de 10 mL munies de bouchons étanches et éprouvettes sans jauge compatibles avec les porte-tubes du passeur d'échantillons de l'instrument;
- ✓ Centrifugeuse avec une capacité de rotation par minute de 3500 tours;

NOTE 5 - La méthode de digestion ne permettant pas toujours d'obtenir une mise en solution complète de l'échantillon, le matériau non dissous peut être éliminé de la solution d'échantillon par centrifugation ou filtration (seringues, en polypropylène, d'une capacité de 10 ml, avec filtre incorporant une membrane de porosité inférieure ou égale à 0,8µm, à usage unique).

- ✓ Ballons jaugés et bouteilles munis de bouchons étanches de volume approprié;
- ✓ Spectromètre de masse à plasma d'argon inductif (ICP-MS), passeur automatique d'échantillon avec station de rinçage, pompe péristaltique à plusieurs canaux et raccord en T, le tout interfacé avec un ordinateur;
- ✓ Alimentation en argon de haute pureté (>99,99 %).

5. RÉACTIFS

NOTE 6 - La concentration de l'élément à déterminer qu'on retrouve dans les réactifs, l'eau et l'acide nitrique doit idéalement être négligeable en comparaison avec la plus faible concentration à déterminer.

NOTE 7 - Utiliser des solutions commerciales présentant une concentration certifiée et garantissant une traçabilité aux étalons nationaux.

NOTE 8 - Les solutions commerciales servant à préparer les solutions de contrôle d'étalonnage et les échantillons de contrôle sur filtre doivent idéalement provenir d'un manufacturier différent de celui utilisé pour les standards d'étalonnage de béryllium, sinon d'un lot différent ou en dernier recours d'une solution intermédiaire différente.

- ✓ Eau, de résistivité supérieure à 18 MΩ-cm à 25°C (CAS 7732-18-5);
- ✓ Acide nitrique (HNO₃) concentré, par exemple : Fisher Trace Metal Grade (CAS N° 7697-37-2);

AVERTISSEMENT — L'acide nitrique concentré est corrosif et oxydant et les vapeurs d'acide nitrique sont irritantes. Éviter toute exposition par contact avec la peau ou les yeux, ou par inhalation de vapeurs. Utiliser un équipement de protection individuelle (gants appropriés, écran facial ou lunettes de protection, etc.) pour tout travail avec de l'acide nitrique concentré ou dilué.

- ✓ Triton X-100, par exemple SigmaUltra (CAS N° 09002-93-1);
- ✓ Solution commerciale de béryllium (par exemple : SPEX Claritas à 1000 mg/L) pour les solutions d'étalonnage;
- ✓ Solution commerciale de béryllium (par exemple : SCP Science PlasmaCal à 10 mg/L) pour les solutions de contrôle d'étalonnage et les échantillons de contrôle sur filtre;
- ✓ Solution commerciale de lithium (⁶Li) à environ 1000 mg/L (par exemple : SPEX Claritas), comme standard interne;
- ✓ Solution commerciale de scandium (⁴⁵Sc) à environ 1000 mg/L (par exemple : SPEX Claritas), comme standard interne.

NOTE 9 - Le scandium peut être utilisée comme standard interne pour contre-vérifier des résultats obtenus avec le lithium.

6. ÉCHANTILLONNAGE

Le béryllium métal et ses composés en suspension dans l'air sont prélevés à l'aide d'une cassette contenant une membrane d'esters de cellulose mélangées (ECM) d'une porosité de 0,8µm en utilisant une pompe d'échantillonnage dont le débit a été réglé préalablement. Pour chaque série d'échantillons, une cassette témoin contenant une membrane provenant du même lot doit être prévue. Ce témoin doit être traité de la même manière que les cassettes utilisées pour l'échantillonnage pour tout ce qui concerne le stockage et le transport vers le point d'échantillonnage, mais ne pas faire passer d'air dans les filtres. Les échantillons peuvent être conservés à la

température ambiante. Les paramètres d'échantillonnage recommandés pour le béryllium sont décrits dans le Tableau 1.

Tableau 1. Paramètres d'échantillonnages recommandés

Débit	1,5 L/min
Volume	180 L

Ces paramètres tiennent compte de la norme d'exposition, de la sensibilité de la méthode analytique et de la capacité du système d'échantillonnage, mais pour s'adapter aux contraintes du milieu, le volume d'échantillonnage peut être modifié. Toutefois lorsque des concentrations élevées de particules en suspension dans l'air sont anticipées, la période d'échantillonnage devrait être plus courte pour éviter de surcharger le filtre.

La période d'échantillonnage doit être aussi suffisamment longue pour permettre la détermination du béryllium à des niveaux significatifs pour l'hygiène industrielle. Le temps d'échantillonnage minimal nécessaire pour que la quantité prélevée de béryllium soit supérieure à la valeur minimum rapportée de la méthode d'analyse pour une valeur d'exposition moyenne pondérée estimée, est calculée à l'aide de l'équation suivante:

$$T_{\min} = VMR / X * VEMP * Q \quad [1]$$

où

- T_{\min} = Durée minimale de l'échantillonnage, en minutes (min)
 VMR = Valeur minimum rapportée de la méthode analytique, en μg
 x = Valeur d'exposition moyenne pondérée estimée, en fraction décimale
 $VEMP$ = Valeur d'exposition moyenne pondérée, en mg/m^3 de béryllium
 Q = Débit recommandé pour l'échantillonnage, en L/min

7. PROTOCOLE ANALYTIQUE

7.1 Solutions

- Solution HNO_3 1% v/v;
- Solution HNO_3 3% v/v;
- Solutions intermédiaires de béryllium dans HNO_3 1% v/v pour les solutions d'étalonnage;
- Solutions intermédiaires de béryllium dans HNO_3 1% v/v pour les solutions de contrôle d'étalonnage et les échantillons de contrôle sur filtre;
- Solutions d'étalonnage de béryllium dans HNO_3 1% v/v;

Préparer les solutions d'étalonnage qui correspondent à la gamme de travail requise par dilution des solutions intermédiaires de béryllium correspondantes (par exemple : la solution d'étalonnage à blanc et quatre solutions d'étalonnage)

- Solutions de contrôle de béryllium dans HNO₃ 1% v/v;
Préparer les solutions de contrôle d'étalonnage et les solutions pour les contrôles sur filtre aux concentrations requises par dilution des solutions intermédiaires de béryllium correspondantes (voir NOTE 8)
- Solution intermédiaire de Triton X-100 1% v/v dans HNO₃ 1% v/v;
- Solution de standard interne: 50 µg/L de ⁶Li, 50 µg/L de ⁴⁵Sc, Triton X-100 0,01% v/v dans HNO₃ 1% v/v;
- Solution de rinçage: Triton X-100 0,01% v/v dans HNO₃ 3% v/v.

7.2 Préparation des échantillons

NOTE 10 - La méthode de digestion ne permet pas toujours d'obtenir une mise en solution complète de l'échantillon. Le matériau non dissous est alors éliminé de la solution d'échantillon par centrifugation. Une note appropriée est ajoutée dans les enregistrements du laboratoire afin de consigner par écrit cette observation et le client est informé dans le rapport d'analyse.

NOTE 11 - La méthode de digestion à l'acide nitrique s'est avérée efficace pour le sulfate de béryllium, le béryllium métal et les alliages avec le cuivre et l'aluminium et presque complète pour l'oxyde de béryllium. Elle est inefficace pour la mise en solution du béryllium dans des minéraux comme le Beryl.

NOTE 12 - Il est recommandé de porter des gants en nitrile à usage unique pendant la préparation des échantillons, afin d'empêcher toute possibilité de contamination par les mains et pour les protéger contre le contact avec des substances toxiques et corrosives.

NOTE 13 - Noter dans les enregistrements du laboratoire, toute remarque pertinente concernant l'état de l'échantillon.

- 7.2.1 Ouvrir les cassettes et transférer, en utilisant une paire de pinces propres, chaque filtre dans un contenant individuel de digestion numéroté au numéro de l'échantillon correspondant. Suivre le même mode opératoire pour les témoins de terrain et contrôles de qualité sur filtre;

NOTE 14 - S'il y a perte de poussières lors du transfert dans le contenant de digestion, une note appropriée est ajoutée dans les enregistrements du laboratoire afin de consigner par écrit cette observation et le client est informé dans le rapport d'analyse.

- 7.2.2 Rincer avec 7 mL d'acide nitrique concentré les surfaces internes de la cassette (section inlet) pour entraîner toute particule y adhérant dans le contenant correspondant;
- 7.2.3 Placer les contenants sur une plaque chauffante à environ 115°C, puis évaporer à sec sans agitation (si la solution fonce en s'évaporant, ajouter lentement de l'acide nitrique

concentré goutte à goutte jusqu'à ce qu'elle devienne incolore ou légèrement jaunâtre);

NOTE 15 - La digestion peut prendre jusqu'à 6 heures.

- 7.2.4 Retirer chaque contenant de la plaque chauffante et laisser refroidir;
- 7.2.5 Avec un flacon laveur contenant de HNO₃ 1%, rincer soigneusement avec quelques mL les parois de chaque contenant;
- 7.2.6 Remettre les contenants sur la plaque et chauffer en agitant pendant quelques minutes;
- 7.2.7 Transférer le contenu dans une éprouvette de centrifugation. Rincer le contenant quantitativement avec de HNO₃ 1% en transférant après chacun des rinçages;
- 7.2.8 Mettre les bouchons sur les éprouvettes et laisser refroidir à température ambiante;
- 7.2.9 Lorsque les échantillons sont refroidis, jauger les éprouvettes au trait de 10 mL avec de HNO₃ 1%, boucher puis conserver pour une analyse ultérieure;
- 7.2.10 Centrifuger les éprouvettes pendant 10 minutes à 3500 tours par minute, transférer un aliquote de chaque échantillon dans des éprouvettes compatibles avec les porte-tubes du passeur d'échantillons, puis analyser les échantillons.

NOTE 16 – Si le volume de résidus dans le fond de l'éprouvette est important suite à la centrifugation, il faut en tenir compte dans le volume final de l'échantillon.

NOTE 17 - Noter dans les enregistrements du laboratoire toute remarque pertinente observée lors de la mise en solution de l'échantillon.

7.3 Vérification des critères de performance de l'ICP-MS

Avant d'activer le plasma, il est souhaitable de contrôler visuellement certaines parties de l'instrument: dépôts excessifs sur les cônes, propreté de la torche, notamment du tube d'introduction et planéité de la tuyauterie de la pompe péristaltique. Il convient aussi de changer et/ou nettoyer les cônes lorsque la présence de dépôts est jugée excessive, en cas de sensibilité insuffisante ou lorsque le niveau d'ions polyatomiques et/ou d'ions doublement chargés est trop important.

Les recommandations du fabricant pour la mise sous tension de l'instrument doivent être suivies, par exemple, en ce qui concerne le respect des conditions requises pour l'environnement de laboratoire, les exigences relatives à la puissance électrique, à l'eau de refroidissement, à la ventilation d'extraction, au temps de préchauffage, etc.

Une fois les contrôles visuels effectués, activer le plasma et laisser l'instrument se réchauffer un minimum de 30 min avant son utilisation. Il est souhaitable d'aspirer la solution de blanc d'étalonnage dans le plasma pendant la période de réchauffement afin d'éviter une modification des conditions du plasma pendant l'analyse.

Paramétrer l'instrument conformément aux spécifications du fabricant pour la vérification des performances et lancer l'application. Les résultats de performance doivent être égaux ou supérieurs à ceux du fabricant, sinon des ajustements sur les différents paramètres de l'ICP-MS doivent être effectués et la vérification doit être recommencée. L'instrument doit être réglé pour réduire au minimum les effets interférents (formation d'oxydes, formation d'ions à doublet de charge, par exemple) et obtenir une sensibilité suffisante.

La vérification des performances de l'instrument est effectuée quotidiennement, avant l'analyse des échantillons, généralement par aspiration d'une solution prescrite d'éléments. L'étalonnage des masses et l'alignement des deux détecteurs (réponse linéaire) doivent être effectués aussi souvent que cela est requis par le fabricant ou selon l'historique des performances de l'instrument.

7.4 Étalonnage

L'instrument, de marque PerkinElmerSciex Elan DRCII (Woodbridge, Ontario, Canada) est équipé d'un spectromètre de masse de type quadrupole muni de cônes en platine, d'une torche standard avec un injecteur en quartz (orifice de 2,0 mm), d'une chambre de nébulisation cyclonique et d'un nébuliseur Meinhard en quartz pour l'introduction des échantillons.

L'ICP-MS est aussi muni d'un passeur d'échantillons (PerkinElmer, Ontario, Canada) pour l'automatisation des analyses. L'acquisition de données est accomplie par le logiciel d'analyse ELAN de la compagnie. Toutes les solutions d'étalonnage, solutions de contrôle, solution de standard interne et échantillons sont acheminés au nébuliseur par une pompe péristaltique à plusieurs canaux.

Les éléments de standard interne sont ajoutés et mélangés dans toutes les solutions avant l'analyse à l'aide d'un raccord en T et de la pompe péristaltique. Le mélange est ensuite transféré dans le nébuliseur. Le rapport du mélange échantillon / standard interne est respectivement de 5 pour 1.

Avant et après chaque analyse, les tubulures du système sont rincées avec une solution contenant 0,01% de Triton X-100 dans de l'acide nitrique 3% (v/v). Les paramètres instrumentaux sont indiqués dans la Tableau 2 et ont été optimisées pour l'analyse du béryllium.

Tableau 2. Paramètres analytiques

PARAMETERS	VALUE
Isotope	⁹ Be
Puissance du plasma (Watts)	1100
Débit d'argon (L/min)	15
Débit du gaz auxiliaire (L/min)	1.2
Débit du gaz au nébuliseur (L/min)	~ 0.9

Mode d'acquisition	Peak hopping
Dwell time (ms)	500
Sweeps (per reading)	10
Readings (per replicate)	1
Replicates	3
Mode of analysis	Standard
Internal standards	⁶ Li and ⁴⁵ Sc
Calibration	External standardization

L'instrument est étalonné en mesurant, dans l'ordre croissant de concentration, l'intensité de béryllium dans plusieurs standards d'étalonnage de concentrations connus. Une fois les standards analysés, le logiciel d'acquisition de données produit une courbe d'étalonnage de la concentration du béryllium en ordonnée et du signal (*counts per second, cps*) en abscisse.

Typiquement, une solution de blanc d'étalonnage et trois solutions d'étalonnage sont analysées pour produire la courbe d'étalonnage. Il est rarement nécessaire d'effectuer un étalonnage avec plus de cinq standards.

Il est recommandé de soustraire le signal provenant de la solution du blanc d'étalonnage des autres solutions d'étalonnage et de forcer le passage de la courbe d'étalonnage par l'origine.

Le coefficient de détermination (r^2) devrait être supérieur à 0,999. Si r^2 est inférieur à 0,999, les standards d'étalonnage devraient être ré-analysés ou refaits pour atteindre cette valeur. Il peut être possible de supprimer un point d'étalonnage et de retraiter les données pour obtenir un coefficient de détermination $>$ à 0,999, mais il convient de respecter le nombre minimal de 4 points d'étalonnage (la solution de blanc d'étalonnage et trois solutions étalons).

7.5 Contrôle de qualité

Plusieurs types de contrôles sont analysés au cours de la séquence d'analyse afin de vérifier l'étalonnage et la variation de la sensibilité. Chaque contrôle doit répondre aux critères établis pour ce contrôle et tout dépassement ou déviation doit être documenté et des actions adéquates prévues par le système qualité devront être entreprises.

Initial Calibration Verification (ICV). Les contrôles *ICV* sont des solutions de contrôle d'étalonnage qui sont analysés juste après l'étalonnage de l'instrument. Deux solutions sont

recommandées et leurs concentrations se situent à environ 25% (*ICV-L*) et 75% (*ICV-H*) du maximum de la courbe d'étalonnage.

La solution commerciale servant à préparer ces solutions de contrôle d'étalonnage doit idéalement provenir d'un fabricant différent de celui utilisé pour la préparation des solutions d'étalonnage, sinon d'un lot différent du même fabricant ou en dernier recours d'une solution intermédiaire différente du même fabricant.

Initial Blank Verification (IBV). Le contrôle *IBV* est la même solution que la solution d'étalonnage à blanc. Il est analysé après les 2 contrôles *ICV* et les résultats doivent être comparables aux résultats obtenus lors de l'analyse de la solution d'étalonnage à blanc.

Valeur minimum rapportée (VMR). Le contrôle *VMR* est une solution de contrôle analysée après le contrôle *IBV* et *CCB*. Ce contrôle vérifie la réponse de l'instrument à la valeur minimale rapportée de la méthode analytique.

La solution commerciale servant à préparer ces solutions de contrôle d'étalonnage doit idéalement provenir d'un fabricant différent de celui utilisé pour la préparation des solutions d'étalonnage, sinon d'un lot différent du même fabricant ou en dernier recours d'une solution intermédiaire différente du même fabricant.

Continuing Calibration Verification (CCV). Le contrôle *CCV* est la même solution que la solution d'étalonnage représentant environ la concentration au milieu de la courbe d'étalonnage. Le *CCV* est analysé séquentiellement avant le *CCB* et à tous les 10 échantillons.

Continuing Calibration Blank (CCB). Le contrôle *CCB* est la même solution que la solution d'étalonnage à blanc et est analysé après chaque *CCV*. Les résultats des *CCB* doivent être comparables aux résultats de la solution d'étalonnage à blanc.

Quality Control Sample (QCS). Ces échantillons de contrôle sont des filtres enrichis en béryllium soluble. Ils suivent toutes les étapes de préparation et d'analyse d'un échantillon. Deux échantillons de contrôle sont digérés et analysés comme échantillon dans la séquence d'analyse. Les résultats sont utilisés pour estimer la précision de la méthode analytique.

La solution commerciale servant à préparer ces solutions de contrôle d'étalonnage doit idéalement provenir d'un fabricant différent de celui utilisé pour la préparation des solutions d'étalonnage, sinon d'un lot différent du même fabricant ou en dernier recours d'une solution intermédiaire différente du même fabricant.

Laboratory Reagent Blank (LRB). Le contrôle *LRB* est un échantillon qui contient seulement les réactifs. Il suit toutes les étapes de préparation et d'analyse comme un échantillon. Il sert à vérifier si les étapes de préparation amènent une contamination dans les échantillons. Trois (3) blancs de réactifs sont digérés par séquence d'analyse.

7.6 Analyse

Après l'établissement de la courbe d'étalonnage, les solutions et échantillons de contrôle, les blancs de réactifs et les échantillons sont analysés successivement et la concentration du béryllium est déterminée en comparaison avec la courbe d'étalonnage.

La concentration de béryllium déterminée dans l'échantillon doit se situer dans le domaine d'application de la méthode d'analyse. S'il s'avère que la concentration de béryllium dans l'échantillon est supérieure à la concentration la plus élevée du domaine d'application, une

dilution appropriée de l'échantillon avec un appariement de matrice est effectué puis l'analyse est ré-effectuée de nouveau en tenant compte du facteur de dilution lors des calculs.

D'autre part, si la concentration en béryllium excède de beaucoup le dernier point de courbe, il devient nécessaire de vérifier l'élimination du béryllium dans les tubulures (effet mémoire) en analysant la solution de blanc d'étalonnage. Le résultat doit être similaire au résultat obtenu pour le blanc d'étalonnage lors de l'établissement de la courbe d'étalonnage. Un temps de rinçage plus grand corrige cette situation.

Lors d'une variation de signal du standard interne supérieure à $\pm 20\%$ pour un échantillon, il est important de vérifier si une dilution de cet échantillon modifie significativement le résultat obtenu précédemment.

Les analyses sont faites suivant la séquence proposée suivante:

- ✓ Solutions d'étalonnage
- ✓ ICV
- ✓ ICB
- ✓ VMR
- ✓ CCV
- ✓ CCB
- ✓ 10 échantillons (3 blancs de réactifs, 2 CQ sur filtre et 5 échantillons)
- ✓ CCV
- ✓ CCB
- ✓ VMR
- ✓ 10 échantillons
- ✓ Solutions d'étalonnage
- ✓ CCV
- ✓ CCB
- ✓ VMR...

8. CALCULS

Le calcul de la concentration en masse de béryllium pour l'échantillon d'air aux conditions ambiantes s'effectue à l'aide de l'équation suivante:

$$[\text{béryllium}] = (([\text{béryllium}]_1 \times V_1 \times F) - ([\text{béryllium}]_0 \times V_0)) / V \quad [3]$$

où

$[\text{béryllium}]$ = Concentration en masse de béryllium dans l'échantillon d'air, en mg/m^3

$[\text{béryllium}]_0$ = Concentration moyenne de béryllium dans les blancs de digestion, en $\mu\text{g}/\text{L}$ (voir NOTE 18)

[béryllium] ₁	=	Concentration de béryllium dans l'échantillon, en µg/L
V	=	Volume d'échantillonnage de l'échantillon, en L
V ₀	=	Volume final des blancs de digestion, en mL
V ₁	=	Volume final de la solution échantillon, en mL
F	=	Facteur de dilution (F=1 en l'absence de dilution)

NOTE 18 - Les résultats des blancs de digestion proviennent des échantillons de blanc de réactifs ou de blanc de filtre obtenus en utilisant la même méthode d'analyse que l'échantillon. Les résultats obtenus pour les échantillons ne sont pas corrigés pour les résultats des témoins de terrain. Les résultats des témoins de terrain sont rapportés en masse totale (µg).

9. PARAMÈTRES DE PERFORMANCE

9.1 Limite de détection, limite de quantification et valeur minimale rapportée (VMR)

Les limites de détection et de quantification de la méthode analytique ont été évaluées initialement à 0,00005 µg et 0,00015 µg respectivement pour un volume final de 10 mL. La valeur minimale rapportée (VMR) consiste en la quantité minimale de contaminant qui est quantifiée dans le laboratoire de l'IRSST. Elle tient compte d'un ou de plusieurs des aspects suivants : la linéarité de la méthode dans les conditions expérimentales utilisées, l'efficacité de la récupération et la pertinence du dosage à des bas niveaux de concentration. La VMR du béryllium est de 0,0005 µg.

9.2 Récupération

La mise en solution du béryllium par notre procédure de digestion a été évaluée sur différents produits. On retrouve au Tableau 3 suivant, les pourcentages de récupération pour chacun de ces produits. Les échantillons consistaient en des membranes enrichies pour la forme soluble de béryllium et des quantités de béryllium pesés sur une membrane pour les formes insolubles, le tout soumis à l'ensemble de la procédure analytique.

Tableau 3. Récupération de différents produits de béryllium

PRODUIT DE BÉRYLLIUM	RÉCUPÉRATION (%)	N	CV (%)
Béryllium(sulfate) BeSO ₄	100,3	35	1,7
Béryllium (métal), Be	101	11	3,7
Béryllium (oxyde), BeO	85	10	9,5
Béryllium-Aluminium, Be-Al	99	10	4,9
Béryllium-Cuivre, Be-Cu	93	21	9,2

9.3 Fidélité

La réplicabilité de la méthode analytique est de 1,2 % et la répétabilité de 1,8 %. Ces valeurs ont été déterminées en laboratoire à partir de 44 membranes enrichies en béryllium soluble

soumises à l'ensemble de la procédure analytique (4 niveaux de concentration, 11 membranes par niveau).

9.4 Exactitude

L'exactitude de la méthode d'analyse est de 99,6 % (CV = 5,1 %). Cette valeur a été déterminée initialement avec les données (n = 48) provenant de la participation à un programme de comparaisons interlaboratoires américain (BePAT, AIHA, USA) lié à cet organisme d'accréditation. Le laboratoire continue de participer à ce programme de comparaison interlaboratoire pour le maintien de son accréditation.

L'exactitude de la méthode analytique est également vérifiée à chaque série d'analyses à l'aide d'une membrane enrichie en béryllium soluble préparée au laboratoire. Les résultats obtenus sont compilés dans le cadre du contrôle de qualité intra-laboratoire.

9.5 Incertitude de mesure

L'incertitude de mesure analytique de la méthode a initialement été évaluée à 2,6 %. Elle a été calculée avec les résultats obtenus sur 35 membranes enrichies de béryllium soluble (5 niveaux de concentration, 7 membranes par niveau) soumises à l'ensemble de la procédure analytique. Cette valeur correspond au coefficient de variation (CV_A) de la méthode analytique.

De plus, l'incertitude de mesure étendue (CV_E) pour l'ensemble du dosage et de l'échantillonnage est évaluée à 11 %. Cette valeur a été calculée en tenant compte d'un CV estimé à 5 % pour l'échantillonnage, et d'un seuil de probabilité unilatérale choisi de 95 %.

10. RÉFÉRENCES

- 1 *Guide d'échantillonnage des contaminants de l'air en milieu de travail*. Direction des opérations, IRSST, T-06 Guide technique, Montréal, Québec, (Février 2005).
<http://www.irsst.gc.ca/files/documents/PubIRSST/T-06.pdf>
- 2 ISO 15202-1:2000, *Air des lieux de travail — Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif — Partie 1: Échantillonnage*.
- 3 ISO 15202-2: 2001, *Air des lieux de travail — Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif — Partie 2: Préparation des échantillons*.
- 4 ISO 15202-3: 2004, *Air des lieux de travail — Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif — Partie 3: Analyse*.

- 5 ISO 17294-1: 2004, *Qualité de l'eau — Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) — Partie 1: Lignes directrices générale.*
- 6 ISO 17294-2: 2003, *Qualité de l'eau — Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) — Partie 2: Dosage de 62 éléments.*
- 7 Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), *Métrologie des polluants — Évaluation de l'exposition professionnelle—Méthodes de prélèvement et d'analyse de l'air: Fiche 003, Métaux—Métalloïdes*, INRS, Paris.
- 8 EPA, *Test Method for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, Method 200.8.*
- 9 EPA, *Test Method for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, Method 3050.*