

Méthode d'analyse en sécurité sanitaire dans les eaux

RÉFÉRENCE : ANSES/LHN/MT-CrVI-Version 2

juin 2016

Méthode d'analyse du chrome hexavalent dans les eaux

Laboratoire d'Hydrologie de Nancy
Laboratoire national de référence Eaux Destinées à la Consommation
Humaines, Eaux Minérales Naturelles et Eaux de Loisirs

Le présent document est, sous sa forme électronique, mis à la disposition des utilisateurs en tant que méthode d'analyse. Ce document est la propriété de l'Anses. Toute reproduction, qu'elle soit totale ou partielle, n'est autorisée qu'à la condition expresse que la source soit citée, par exemple en faisant mention de sa référence (incluant sa version et année) et de son titre.



Historique de la méthode

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

Une modification est considérée comme majeure dès lors qu'elle concerne des parties clés ou le fond même de la méthode, dont la prise en compte est susceptible d'améliorer significativement la portée ou le résultat de la méthode d'analyse. Une modification majeure induit en général des adaptations importantes. La méthode ainsi modifiée a fait l'objet d'une nouvelle validation.

Une modification est considérée comme mineure si elle apporte des précisions utiles ou pratiques, reformule les propos pour les rendre plus clairs ou plus précis, rectifie des erreurs bénignes. Les caractéristiques de performance de la méthode ainsi améliorée ne sont pas modifiées; elle n'a pas fait l'objet d'une nouvelle validation.

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

Version	Nature des modifications	Date	Principales modifications
v1		01/02/16	« Version initiale en consultation sur le site internet de l'Anses du 08/02/16 au 01/04/16, notamment auprès de laboratoires et d'organismes publics Français et Etranger »
v2	Technique et rédactionnelle	01/06/16	Les modifications portent sur des points rédactionnels concernant des erreurs typographiques ou le besoin de précision dans le texte. Les relecteurs ont également apportés des commentaires sur le plan technique portant sur le protocole (conditions analytiques, script, ...), sur les données statistiques (tolérances/résultats des données de validations), sur la description et la validation des essais préliminaires de robustesse de la méthode.



Avant-propos

La présente méthode a été développée par :

Anses - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy

Laboratoire National de Référence Eaux Destinées à la Consommation Humaines Eaux Destinées à la Consommation Humaines, Eaux Minérales Naturelles et Eaux de Loisirs

Adresse : 40 rue Lionnois, F 54000 Nancy

Contact : Jean-Sébastien PY, jean-sebastien.py@anses.fr



Sommaire

Avant-propos.....	3
Introduction	5
Avertissements et précautions de sécurité	6
1 Objet et domaine d'application	7
2 Documents de référence.....	7
3 Termes, sigles et définitions	7
4 Principe de la méthode	8
5 Réactifs	8
5.1 Réactif : Solution de nitrate d'ammonium à 8 g/L	8
5.2 Réactif : Solution d'acide nitrique à 0,4 mol/L en présence de 1 µg/L de Rh.....	8
5.3 Réactif : Stabilisant	9
6 Appareillage et matériels	9
6.1 Liste de l'appareillage et du matériel.....	9
6.2 Matériels	9
7 Échantillons.....	12
7.1 Stabilisation des échantillons	12
7.2 Conservation des échantillons avant analyse.....	12
8 Mode opératoire.....	12
8.1 Préparation des échantillons pour analyse	12
8.2 Préparation de la gamme	13
8.2.1 Solution mère à 10 mg/L	13
8.2.2 Solution fille à 100 µg/L.....	13
8.2.3 Gamme d'étalonnage	13
8.2.4 Point de vérification de la limite de détection	13
8.3 Préparation des contrôles qualité.....	14
9 Résultats.....	14
9.1 Contrôle de la validité des résultats	14
9.2 Calculs et expression des résultats	14
10 Caractéristiques de performance de la méthode	15
10.1 Évaluation des performances initiales	15
10.2 Estimation des incertitudes.....	16
10.3 Étude des causes et effets (5M) du chrome hexavalent.....	16
Annexe	18
Bibliographie.....	22



Introduction

Les méthodes de dosage normalisées du chrome VI dans les eaux sont basées sur des réactions colorimétriques avec le 1,5-diphénylcarbazide. Ces méthodes peuvent être manuelles ou faire l'objet d'une automatisation en flux continu :

- ISO 11083 et NF T 90-043 : dosage du chrome VI - méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire (UV-visible) ;
- NF EN ISO 23913 : dosage du chrome VI - méthode par analyse en flux (FIA et CFA) et détection spectrométrique ;
- NF EN ISO 18412 : dosage du chrome VI - méthode photométrique pour des eaux faiblement contaminées.

Pour atteindre de meilleures performances analytiques, des méthodes chromatographiques ont été publiées par l'USEPA, (méthode 218.7) ainsi que par différents auteurs, Leist et al., 2006, ou Kutscher et al., 2012.

Dans le cadre d'une campagne nationale d'analyse d'occurrence du chrome hexavalent dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH) et les eaux embouteillées, le Laboratoire d'Hydrologie de Nancy a développé et validé une méthode d'analyse par couplage d'une chromatographie ionique à un plasma couplé à un spectromètre de masse (CI-ICP-MS) afin de répondre aux recommandations de l'avis 2011-SA-0127 de l'Anses liés aux dépassements de la limite de qualité du chrome dans l'eau.



Avertissements et précautions de sécurité

Il convient que l'utilisateur de la présente méthode connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. 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.



1 Objet et domaine d'application

L'avis n°2011-SA-0127 relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés aux dépassements de la limite de qualité du chrome dans les eaux destinées à la consommation humaine conclut sur les points suivants :

- « constate que le dépassement de la limite de qualité de 50 µg/L fixée pour le paramètre « chrome total » dans les EDCH n'est pas acceptable ;
- estime que la limite de qualité relative au chrome devrait être révisée, notamment en raison des effets potentiellement induits par le chrome VI ».

Il recommande:

- « un abaissement significatif de la limite de quantification du chrome total et du chrome VI par les laboratoires agréés pour le contrôle de la qualité des EDCH à des valeurs de l'ordre du dixième de µg/L ... ».

Pour répondre à ces besoins le laboratoire d'Hydrologie de Nancy a développé une méthode d'analyse du chrome hexavalent par couplage d'une chromatographie ionique à un plasma couplé à un spectromètre de masse (CI-ICP-MS). Cette méthode est applicable aux eaux de surface, aux eaux souterraines, aux eaux du robinet, ainsi qu'aux eaux embouteillées. La méthode est applicable pour des eaux dont la concentration en CrVI est comprise entre 0,2 et 25 µg/L.

Cette méthode a été mise en œuvre à travers une campagne de mesure en chrome hexavalent et chrome total en eaux de consommation et eaux embouteillées en partenariat avec les ARS et avec le soutien du Ministère de la Santé.

2 Documents de référence

- [1] NF EN ISO 17294-1 : Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 1 : lignes directrices générales.
- [2] NF EN ISO 17294-2 : Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage de 62 éléments.
- [3] EPA 218.7 : Determination of hexavalent chromium in drinking water by ion chromatography with post-column derivatization and UV-visible spectroscopic detection.
- [4] NF T 90-210 : Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire.
- [5] NF ISO 11352 : Qualité de l'eau-Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité.

3 Termes, sigles et définitions

CI : Chromatographie Ionique



Cr : Chrome

Cr^{III} : Chrome trivalent

Cr^{VI} : Chrome hexavalent

CV_{FI} : Coefficient de Variation de fidélité intermédiaire

EDCH : Eau Destinée à la Consommation Humaine

EMN : Eau Minérale Naturelle

ICP-MS: Inductively Coupled Plasma – mass spectrometry

Z : Moyenne générale

4 Principe de la méthode

Dosage du chrome hexavalent par couplage d'une chaîne chromatographique à un plasma couplé à un spectromètre de masse. La détection du chrome est réalisée par un spectromètre de masse quadripolaire. L'échantillon est préalablement stabilisé par une solution de sulfate d'ammonium.

L'utilisation d'une chambre de collision/réaction est recommandée afin de limiter les interférences isobariques. Les interférences du chrome sont décrites dans la norme NF EN ISO 17294-2.

5 Réactifs

Avertissement : Des appellations commerciales ou fournisseurs peuvent être mentionnés dans le descriptif des produits nécessaires à la mise en œuvre de la présente méthode. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs de la méthode et ne signifie 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.

Cette méthode nécessite l'utilisation de réactifs exempte de chrome. Des essais préliminaires et des blancs devront être réalisés.

5.1 Réactif : Solution de nitrate d'ammonium à 8 g/L

Introduire 900 mL d'eau ultra-pure dans 1 bécher de 1 litre. A l'aide d'un pH-mètre ajuster l'eau ultra-pure à pH 4 avec de l'acide nitrique à 70 %. Peser environ 8 g de nitrate d'ammonium et les introduire dans le bécher. Vérifier le pH qui doit être à environ 4 unités et verser le contenu du bécher dans une fiole de 1 litre. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau ultra-pure.

Cette solution est stable : 1 semaine

5.2 Réactif : Solution d'acide nitrique à 0,4 mol/L en présence de 1 µg/L de Rh

Introduire dans une fiole de 2 litres, contenant de l'eau ultra-pure, 50 mL d'acide nitrique à 70 %. Introduire 200 µL de Rh à 10 mg/L (dilution de 1 mL de Rh à 1000 mg/L dans 100 mL d'eau ultra-pure) Compléter jusqu'au trait de jauge.

Cette solution est stable : 1 semaine



5.3 Réactif : Stabilisant

Introduire dans une fiole de 100 mL, contenant préalablement 75 mL d'eau ultra-pure, 3,3 g de sulfate d'ammonium, puis 6,5 mL d'hydroxyde d'ammonium. Compléter jusqu'au trait de jauge.

Cette solution est stable : 1 mois

Acide nitrique 70 % suprapur (HNO₃)

6 Appareillage et matériels

Avertissement : Des appellations commerciales ou fournisseurs peuvent être mentionnés dans le descriptif des appareils et matériels nécessaires à la mise en œuvre de la présente méthode. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs de la méthode et ne signifie 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.

6.1 Liste de l'appareillage et du matériel

Matériel courant de laboratoire et

- Chromatographie Ionique (CI) ;
- Plasma couplé à un spectromètre de masse (ICP-MS) ;
- Pompe péristaltique externe ;
- carte trigger (pilotage chromatographie ionique);
- pH-mètre.

Note :

Le raccordement entre la Chromatographie Ionique et le Plasma couplé à un spectromètre de masse est réalisé par un nébuliseur MicroFlow[®] qui permet de raccorder une chromatographie liquide à l'ICP-MS. Le capillaire utilisé est en peek (noir) 1/16" de diamètre intérieur 0,25 mm.

6.2 Matériels

Tableau I : Conditions opératoires lors du prélèvement et de l'analyse

Étapes	Conditions opératoires
Prélèvement des échantillons	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Flacon PET 100 mL ➤ 1 mL d'une solution de sulfate d'ammonium/hydroxyde d'ammonium
Analyse	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Équipement : ICS 5000 (Thermo) ➤ Chromatographie ionique : pré-colonne Dionex: AG 7 2x 50 mm (colonne d'échange anion, groupe fonctionnel : ammonium quaternaire) ➤ Température colonne : 20 °C ➤ Eluant : Acide nitrique à 0,4 mol/L en présence de 1 µg/L de Rh en mode isocratique



Étapes	Conditions opératoires
	<ul style="list-style-type: none">➤ Volume injection : 200 μL➤ Volume de rinçage entre les injections : 1500 μL➤ Débit : 0,5 mL/min➤ Durée : 10 minutes
	<ul style="list-style-type: none">✓ Equipment : X series II (Thermo)➤ Nébuliseur - débit : PFA-LC – 0,87 L/min➤ Puissance plasma : 1500 W➤ Débit gaz plasmagène – auxiliaire : 13,5 L/min - 0,77 L/min➤ Ions mesurés (m/z) : 52Cr, 53Cr, 103Rh➤ Gaz réaction : mélange He/H₂ à 7 %➤ Débit CCT - KED : 3,5 mL/min – 3 V

Note 1

Dans ces conditions, le temps de rétention du chrome VI est de 40 secondes et du chrome III d'environ 120 secondes (figure 1). Aucune dérive du temps de rétention du chrome VI n'a été observée durant la campagne.

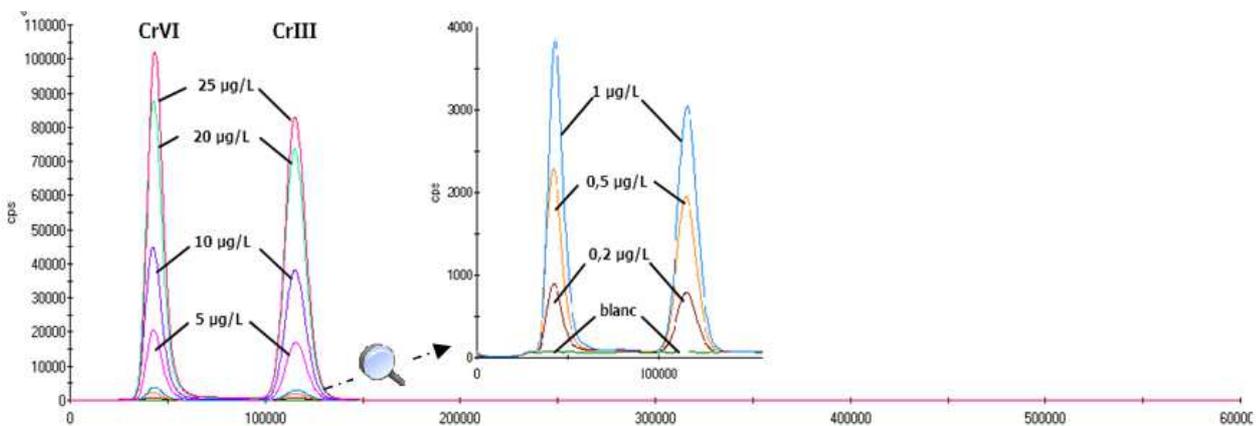


Figure 1 : chromatogramme des points de gammes entre 0,2 à 25 μ g/L de chrome VI et de chrome III

Une étude de robustesse sur quatre anions (sulfate ; chlorure ; nitrate et carbonate) a mise en évidence une modification du temps de rétention du chrome III en présence d'ion carbonate. Pour une concentration constante en chrome III, on observe une augmentation du signal avec l'augmentation de la concentration en ion carbonate (figure 2).

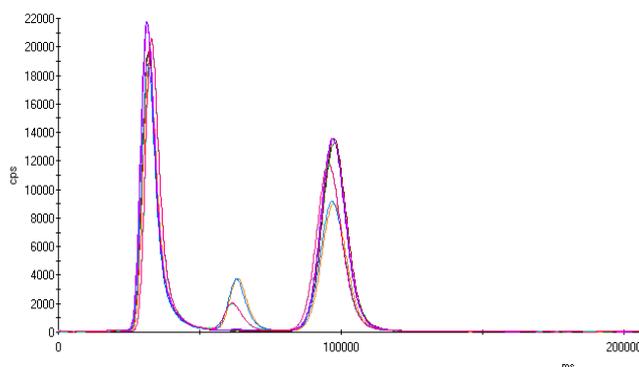


Figure 2 : Signal 5 µg/L du CrVI et CrIII en présence d'ion carbonate à des concentrations croissantes comprises entre 0 et 1 g/L.

Une évaluation de l'interférence $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ (représentant environ 99 % des interférences polyatomiques à la masse (m/z) 52 du Cr) a été testée par l'analyse d'une solution étalon de carbonate à 1 g/L montre la présence de pics aux temps de rétention du chrome VI et du chrome III, pour lesquels les signaux sont inférieurs aux limites de détection (figure 3).

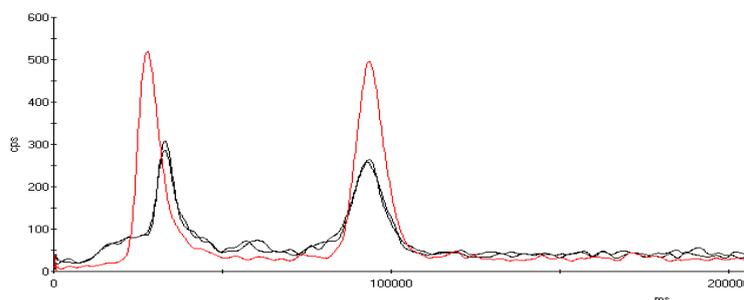


Figure 3 : Chromatogramme d'une solution de carbonate à 1 g/L non dopée en chrome (bleu) et du signal de l'étalon à 0,2 µg/L (rouge).

Note 2

Afin de permettre le lancement des séquences d'analyse en CI-ICP-MS ou en ICP-MS, un paramétrage des logiciels PlasmaLab[®] et Chroméleon[®] a été réalisé pour le pilotage des deux systèmes en mode spéciation et en mode injection directe. Le schéma du couplage est présenté dans la figure 2 L'annexe précise les scripts des deux configurations pour la version 2.5.11 de PlasmaLab[®] et la version 6.8 de Chroméleon[®].

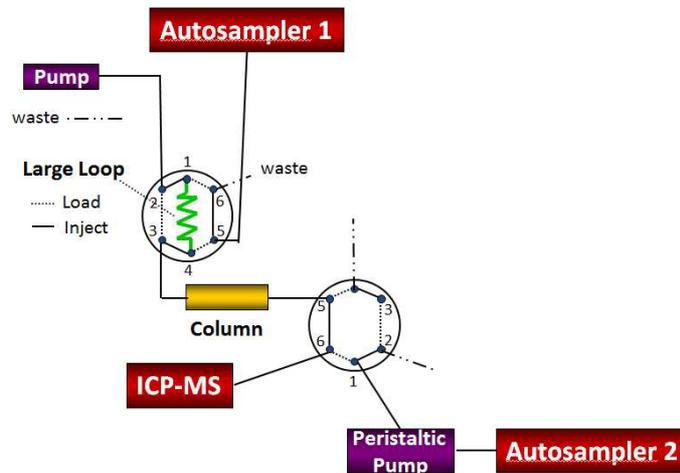


Figure 4 : schéma du couplage CI-ICP-MS

7 Échantillons

7.1 Stabilisation des échantillons

Les échantillons sont conditionnés dans des flacons en PET de 100 mL contenant 1 mL de stabilisant (5.3). Les échantillons doivent être acheminés au laboratoire à une température comprise entre 2 et 8°C.

Note :

Le stabilisant a pour rôle d'éliminer le chlore présent dans les échantillons d'EDCHs et les basculer en milieu alcalin afin de limiter l'interconversion des formes de chrome.

7.2 Conservation des échantillons avant analyse

La conservation des échantillons se fait à une température comprise entre 2 et 8°C. Les échantillons sont conservés à l'obscurité et analysés dans les 5 jours suivant le prélèvement.

Le passeur doit être de préférence réfrigéré à une température également comprise entre 2 et 8°C.

8 Mode opératoire

8.1 Préparation des échantillons pour analyse

Afin de faciliter l'interaction entre l'échantillon et la phase éluante, les échantillons sont acidifiés avant analyse dans le vial de 4 mL avec 1 goutte d'acide nitrique à 70 % à la pipette pasteur.

Dans la mesure du possible, ne pas diluer l'échantillon. Dans le cas d'échantillons présentant de fortes concentrations, il est préférable d'augmenter le domaine d'étalonnage (par exemple à 100 µg/L).



Note :

Dans le cas, d'une eau fortement chargée, le laboratoire peut envisager une filtration ou une centrifugation.

8.2 Préparation de la gamme

8.2.1 Solution mère à 10 mg/L

Introduire dans une fiole de 100 mL, 1 mL de la solution *chrome hexavalent* et 1 mL de la solution *chrome trivalent, solution commerciale à 1 g/L*. Compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution de nitrate d'ammonium à 8 g/L.

Cette solution est à utiliser dans les 24 heures au risque d'une interconversion des formes du chrome.

Note :

Dans le cadre de l'utilisation de verrerie, il est recommandé de vérifier que celle-ci n'entraîne aucune contamination. Dans le cas contraire, le laboratoire devra mettre en place un lavage spécifique ou d'utiliser des récipients jetables.

8.2.2 Solution fille à 100 µg/L

Introduire dans une fiole de 100 mL, 1 mL de la solution à 10 mg/L. Compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution de nitrate d'ammonium à 8 g/L.

8.2.3 Gamme d'étalonnage

A partir de la solution à 100 µg/L, introduire dans 8 fioles jaugées de 100 mL, 0,2 ; 0,5 ; 1 ; 2,5 ; 5 ; 10 ; 20 et 25 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution de nitrate d'ammonium à 8 g/L.

8.2.4 Point de vérification de la limite de détection

Un point de vérification de la LD est préparé à 0,1 µg/L par ajout de 0,1 mL de la solution à 100 µg/L dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec la solution de nitrate d'ammonium à 8g/L.

Tableau II : concentration des solutions d'étalonnage

	Et 0	Et 1	Et 2	Et 3	Et 4	Et 5	Et 6	Et 7	Et 8
Concentration en µg/L	0	0,2	0,5	1	2,5	5	10	20	25
Volume de la solution fille (mL)	0	0,2	0,5	1	2,5	5	10	20	25
Volume de la solution de nitrate d'ammonium à 8 g/L	Qsp 100 mL								



Note

L'expression des résultats entre la limite de quantification et la limite de détection (1/3 de la LQ) est « Traces ». Afin de vérifier la limite de détection de la méthode, un point de gamme à 0,1 µg/L est injecté.

8.3 Préparation des contrôles qualité

Lors de chaque analyse, des contrôles systématiques ont lieu. Il s'agit :

- De blanches méthodes en utilisant de l'eau ultra-pure acidifiée ;
- d'une eau minérale naturelle contenant un mélange de chrome hexavalent et trivalent à 1 µg/L injectée dans les mêmes conditions que les échantillons.
- De contrôler l'absence de chrome dans le stabilisant.

Note

Afin d'évaluer l'effet matrice, un dopage aléatoire des échantillons naturel peut être réalisé. Le niveau de dopage est à définir par le laboratoire proche de la limite quantification. Certains échantillons seront analysés en double pour évaluer la fidélité de la méthode.

9 Résultats

9.1 Contrôle de la validité des résultats

La validation des résultats est soumise à plusieurs contrôles qualité. Les critères d'acceptabilité définis ci-dessous sont donnés à titre indicatifs et peuvent varier en fonction du matériel utilisé

- Les contrôles qualités en lien avec l'analyse :
 - o Blanc d'injection (**critère : < 1/3 LQ**) en début et fin d'analyse;
 - o Contrôle qualité à 1 µg/L chrome hexavalent et trivalent (**critère : +/- 20 %**) en début et fin d'analyse et tous les 20 échantillons pour confirmer la stabilité du système
- L'analyse de la fiabilité du résultat (interférence ; effet matrice ; ...) :
 - o Suivi de l'étalon interne de rhodium à 1 µg/L (**critère : +/- 30 %**) ;
 - o Suivi du dopage d'échantillons (**critère : +/- 20 %**) ;
 - o Pour les résultats supérieurs à la limite de quantification interprétation du ratio $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$, (**critère : +/- 20 %**) ;
 - o Suivi du temps de rétention (**critère : +/- 5 %**)
 - o Cohérence du résultat au regard de la concentration en chrome total.

9.2 Calculs et expression des résultats

Le résultat est exprimé en µg/L avec 2 chiffres significatifs. Il est également exprimé par la notion de « Traces » pour les résultats compris entre 1/3 LQ et LQ.



10 Caractéristiques de performance de la méthode

Les caractéristiques des performances de la méthode ont été établies par le LHN suivant 2 référentiels :

- NF T 90-210 : Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire.
- NF ISO 11352 : Qualité de l'eau-Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité.
-

10.1 Evaluation des performances initiales

L'étude des performances, NF T 90-210, de la méthode a porté sur :

- la validation du domaine d'étalonnage ;
- l'évaluation de la limite de quantification dans 3 matrices :
 - o Eau Minérale Naturelle ;
 - o Eau du robinet ;
 - o Eau superficielle.
- exactitude de la méthode sur 3 niveaux de concentration (LQ, 5 µg/L et 20 µg/L) pour les 3 matrices;
- les interférences sont décrites dans la norme : NF EN ISO 17294 ;
- une étude de la stabilité a également été réalisée en lien avec les recommandations de la norme EPA 218.7.

Les conclusions obtenues sont décrites dans le tableau ci-dessous.

Tableau III : Synthèse de la validation du chrome VI suivant la norme NF T 90-210.

Caractéristique de performance	Valeur cible prédéterminée	Ecart Maximal Acceptable (EMA)	Valeurs observées	Conclusion(s)
Etalonnage	0,2 µg/L	60 %	17%	Véifié
	0,5 µg/L	30 %	9%	
	1 µg/L	20 %	9%	
	2,5 µg/L	15 %	5%	
	5 µg/L	15 %	3%	
	10 µg/L	15 %	3%	
	20 µg/L	15 %	2%	
	25 µg/L	15 %	2%	
Limite de quantification	0,2 µg/L	60 %	$\bar{z}_{LQ} = 0,17 \mu\text{g/L}$ $CV_{LQ} = 26 \%$	Acceptable
Exactitude (EDCH)	0,2 µg/L	30 %	$\bar{z} = 0,18 \mu\text{g/L}$ $CV_{FI} = 23 \%$	Acceptable



Caractéristique de performance	Valeur cible prédéterminée	Ecart Maximal Acceptable (EMA)	Valeurs observées	Conclusion(s)
Exactitude (EDCH)	5 µg/L		$\bar{z} = 5,3 \mu\text{g/L}$ $CV_{FI} = 7 \%$	
Exactitude (EDCH)	20 µg/L		$\bar{z} = 19 \mu\text{g/L}$ $CV_{FI} = 20 \%$	
Exactitude (EMN)	5 µg/L		$\bar{z} = 5,0 \mu\text{g/L}$ $CV_{FI} = 14 \%$	
Exactitude (EMN)	20 µg/L		$\bar{z} = 18 \mu\text{g/L}$ $CV_{FI} = 12 \%$	
Stabilité	5 jours		/	

Afin de vérifier la justesse de la méthode, le LHN a participé à un essai inter-laboratoires en décembre 2013. Les résultats obtenus confirment la justesse du protocole vis-à-vis de ceux mis en œuvre par les autres laboratoires.

Note

Dans cette étude, le chrome trivalent a été calculé par différence entre la concentration en chrome total et en chrome hexavalent.

Lors de l'évaluation de l'exactitude du chrome trivalent, les résultats obtenus étaient inacceptables vis-à-vis des tolérances définies en raison d'une interaction du chrome trivalent et des carbonates.

10.2 Estimation des incertitudes

Les **incertitudes intra-laboratoire élargies**, suivant la norme NF ISO 11352, pour cette méthode sont de l'ordre de **50 %** pour le chrome hexavalent à la limite de quantification et d'environ **30 %** en milieu et haut de gamme.

10.3 Etude des causes et effets (5M) du chrome hexavalent

Diagramme des causes et effets (5 M) obtenu dans le cadre de cette étude, figure 2. Ce diagramme est également issu des travaux de Barańkiewicz and al. 2013.

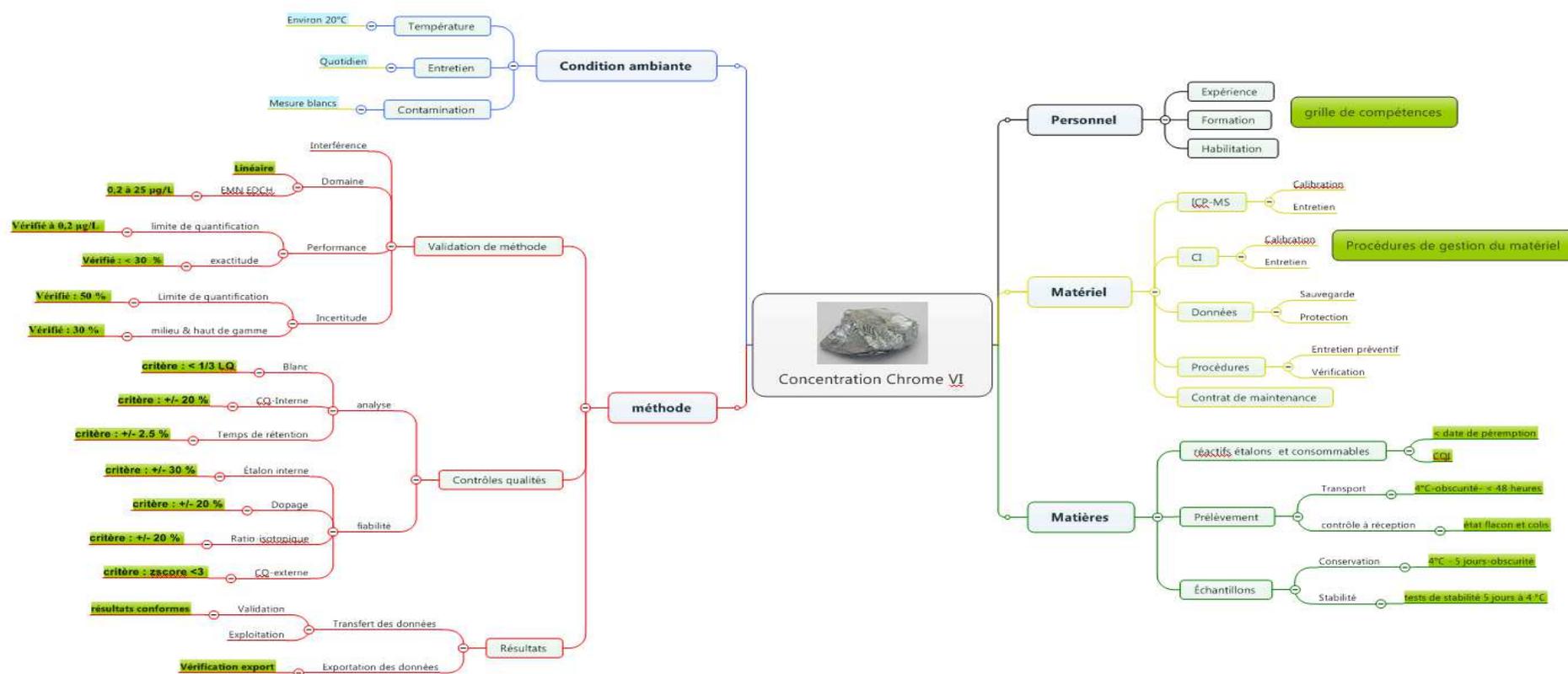


Figure 5 : Diagramme des causes et des effets pour mesurer le chrome VI



Annexe

1. Script de la configuration couplage CI-ICP-MS Logiciel Chroméléon V6.8

```
Wait Ready
Column_TC.AcquireExclusiveAccess
Compartment_TC.AcquireExclusiveAccess
Pressure.LowerLimit = 200 [psi]
Pressure.UpperLimit = 3000 [psi]
MaximumFlowRamp = 6.00 [ml/min²]
%A.Equate = "%A"
%B.Equate = "%B"
%C.Equate = "%C"
%D.Equate = "%D"
InjectMode = PushFull
LoopOverfill = 5.000
CycleTime = 0 [min]
TempCtrl = On
Temperature.Nominal = 4.0 [°C]
Sampler.ReadyTempDelta = 1.0 [°C]
DrawSpeed = 9.4 [µl/s]
DrawDelay = 4.0 [s]
DispSpeed = 9.4 [µl/s]
WashDispSpeed = 20.0 [µl/s]
DispenseDelay = 4.0 [s]
WasteSpeed = 19.2 [µl/s]
WashSpeed = 30.0 [µl/s]
DilutionMixSpeed = 30.0 [µl/s]
DilutionMixDispenseSpeed = 60.0 [µl/s]
DilutionMixIterations = 3
PunctureOffset = 3.0 [mm]
BufferWashFactor = 2.000
SampleHeight = 2.000 [mm]
WashVolume = 1500.0 [µl]
SyncWithPump = On
InjectWash = AfterInj

Pump_1_Pressure.Step = Auto
Pump_1_Pressure.Average = On
Column_TC.Mode = On
Column_TC.TemperatureSet = 20.00 [°C]
Compartment_TC.Mode = On
Compartment_TC.TemperatureSet = 20.00 [°C]
Flow = 0.500 [ml/min]
%B = 100.0 [%]
%C = 0.0 [%]
%D = 0.0 [%]
Curve = 5

0.000 Wait CycleTimeState
```



```
Inject
Pump_1_Pressure.AcqOn
Relay_2.State      On

0.200  Relay_2.State      Off

10.000 Pump_1_Pressure.AcqOff
        Compartment_TC.ReleaseExclusiveAccess
        Column_TC.ReleaseExclusiveAccess
End
```

1. Script de la configuration couplage “Arrêt” CI-ICP-MS Logiciel Chroméléon V6.8

```
Wait      Ready
Column_TC.AcquireExclusiveAccess
Compartment_TC.AcquireExclusiveAccess
Pressure.LowerLimit =      200 [psi]
Pressure.UpperLimit =      3000 [psi]
MaximumFlowRamp =      6.00 [ml/min²]
%A.Equate =      "%A"
%B.Equate =      "%B"
%C.Equate =      "%C"
%D.Equate =      "%D"
InjectMode =      PushFull
LoopOverfill =      5.000
CycleTime =      0 [min]
TempCtrl =      On
Temperature.Nominal =      4.0 [°C]
Sampler.ReadyTempDelta =      1.0 [°C]
DrawSpeed =      9.4 [µl/s]
DrawDelay =      4.0 [s]
DispSpeed =      9.4 [µl/s]
WashDispSpeed =      20.0 [µl/s]
DispenseDelay =      4.0 [s]
WasteSpeed =      19.2 [µl/s]
WashSpeed =      19.2 [µl/s]
DilutionMixSpeed =      30.0 [µl/s]
DilutionMixDispenseSpeed =      60.0 [µl/s]
DilutionMixIterations =      3
PunctureOffset =      3.0 [mm]
BufferWashFactor =      2.000
SampleHeight =      2.000 [mm]
WashVolume =      250.0 [µl]
SyncWithPump =      On
InjectWash =      AfterInj

Pump_1_Pressure.Step =      Auto
Pump_1_Pressure.Average =      On
Column_TC.Mode =      On
Column_TC.TemperatureSet =      20.00 [°C]
Compartment_TC.Mode =      On
Compartment_TC.TemperatureSet =      20.00 [°C]
```



```

Flow = 0.600 [ml/min]
%B = 0.0 [%]
%C = 0.0 [%]
%D = 0.0 [%]
Curve = 5
Wait Column_TC.TemperatureState
Wait Compartment_TC.TemperatureState
InjectValve_1.LoadPosition
Wait TempReady
  
```

```

0.000 Wait CycleTimeState
      Pump_1_Pressure.AcqOn
  
```

```

0.600 Pump_1_Pressure.AcqOff
      Motor = Off
      Compartment_TC.ReleaseExclusiveAccess
      Column_TC.ReleaseExclusiveAccess
      End
  
```

1. Script de la configuration couplage CI-ICP-MS Logiciel PLasmaLab V 2.5.11

Available Commands				
	Generic Commands	Acquisition Commands	Peristaltic pump	External Triggers
1	Start of sample loop	Pre-experiment delay	Start pump	Wait for input trigger
2	End of sample loop	Uptake delay	Stop pump	Switch output
3	Start of run loop	Acquire sample run	Set pump speed	Go to additional rinse station
4	End of run loop	Wash delay	Set pump speed to default	Go to Sample
5	Wait for delay to finish	Post-experiment delay	Get uptake settle time	Move probe to defined rinse depth
6	Mark script	Prompt user before uptake		Go to Additional Sample
7	Jump to mark	Prompt user before wash		
8	While True jump to mark			
9	Synchronise threads			
10	User Defined Comment			
11	Stop Acquisition			
12	Start of sample uptake			

Script				
	Acquisition Commands	Peristaltic pump	External Triggers	
1	Pre-experiment delay			
2	Start of sample loop	Start of sample loop	Start of sample loop	
3	Start of run loop	Start of run loop	Start of run loop	
4			Wait for input trigger(2, High to Low, 1200)	
5	Synchronise threads(1)		Synchronise threads(1)	
6	Acquire sample run			
7	End of run loop	End of run loop	End of run loop	
8	Start of sample wash	Start of sample wash	Start of sample wash	
9	Wash delay			
10	End of sample wash	End of sample wash	End of sample wash	
11	End of sample loop	End of sample loop	End of sample loop	
12	Post-experiment delay			
13				

2. Script de la configuration ICP-MS Logiciel PLasmaLab V 2.5.11



Available Commands					
	Generic Commands	Acquisition Commands	Peristaltic pump	Autosampler	External Triggers
1	Start of sample loop	Pre-experiment delay	Start pump	Move probe to rinse position.	Wait for input trigger
2	End of sample loop	Uptake delay	Stop pump	Move probe to position.	Switch output
3	Start of run loop	Acquire sample run	Set pump speed	Go to additional rinse station	
4	End of run loop	Wash delay	Set pump speed to default	Go to Sample	
5	Wait for delay to finish	Post-experiment delay	Get uptake settle time	Move probe to defined rinse depth	
6	Mark script	Prompt user before uptake		Go to Additional Sample	
7	Jump to mark	Prompt user before wash			
8	While True jump to mark				
9	Synchronise threads				
10	User Defined Comment				
11	Stop Acquisition				
12	Start of sample uptake				

Script					
	Acquisition Commands	Peristaltic pump	Autosampler	External Triggers	
1	Pre-experiment delay	Start pump	Move probe to defined rinse depth	Switch output(7, On)	
2	Start of sample loop	Start of sample loop	Start of sample loop	Start of sample loop	Switch output(7, Off)
3		Stop pump			
4		Synchronise threads(1)	Synchronise threads(1)		
5			Go to Sample		
6		Synchronise threads(2)	Synchronise threads(2)	Synchronise threads(2)	
7		Set pump speed to default		Switch output(7, On)	
8	Synchronise threads(3)	Synchronise threads(3)		Synchronise threads(3)	
9	Uptake delay				
10	Synchronise threads(4)	Synchronise threads(4)	Synchronise threads(4)	Synchronise threads(4)	
11	Start of run loop	Start of run loop	Start of run loop	Start of run loop	
12	Acquire sample run				
13	End of run loop	End of run loop	End of run loop	End of run loop	
14		Synchronise threads(5)	Synchronise threads(5)		
15			Move probe to defined rinse depth		
16	Synchronise threads(6)	Synchronise threads(6)	Synchronise threads(6)	Synchronise threads(6)	
17	Wash delay				
18	End of sample loop	End of sample loop	End of sample loop	End of sample loop	
19	Post-experiment delay	Set pump speed to default	Move probe to defined rinse depth	Switch output(7, Off)	
20					



Bibliographie

Barałkiewicz D., Pikosz B., Belter M. and Marcinkowska M., Speciation analysis of chromium in drinking water samples by ion-pair reversed-phase HPLC–ICP-MS: validation of the analytical method and evaluation of the uncertainty budget, *Accred Qual Assur* (2013), p 399-411

Leist M., Leiser R. and Toms A., low-level speciation of chromium in drinking waters using LC-ICP-MS, *The application notebook-mars* 2006, p 29-31

Kutscher X D., McSheehy S., Wills J., Speciation analysis of Cr(III) and Cr(VI) in drinking waters using anions exchange chromatography coupled to thermo scientific iCAP Q ICP-MS, *application note* 43098-2012, 4p