 Health Santé Canada Canada	Title of publication-Titre de la publication Manuel de référence de la sécurité des produits Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire	Page C03-1	Effective En vigueur 2002-10-01
Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre Partie B : Section des méthodes d'essai, méthodes C-03 DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION DE CADMIUM (Cd), DE BARYUM (Ba), D'ANTIMOINE (Sb), DE SÉLÉNIUM (Se) ET D'ARSENIC (As) LIXIVABLES DANS LES REVÊTEMENTS APPLIQUÉS.			Amendment number- Numéro de la modification 30

1 PORTÉE


- 1.1 Cette méthode décrit une marche à suivre générale utilisée pour déterminer la concentration de cadmium, de baryum, d'antimoine, de sélénium et d'arsenic lixiviables dans les revêtements décoratifs ou protecteurs visés par l'alinéa 9c) de la partie I de l'annexe I de la *Loi sur les produits dangereux*.

2 DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE

- 2.1 *Standard Practice for Use of the Terms Precision and Bias in ASTM Test Methods*, vol. 14.02, ASTM E177-90a, 1996, p.79-90.
- 2.2 *Standard Practice for Intra laboratory quality Control Procedures and a Discussion on Reporting Low-Level Data*, vol. 11.01, ASTM D4210-89, 1998, p.412-419.
- 2.3 John Keenan Taylor, *Quality Assurance of Chemical Measurements*, Lewis Publishers, INC., 1987, 328 p.
- 2.4 Mode opératoire normalisé de l'ICP-MS Elan 5000, partie B, Livre 5, SOP-04.
- 2.5 Norme nationale du Canada – Méthodes d'essai des éléments toxiques à l'état de trace dans les revêtements protecteurs. Méthodes d'essai normalisées 1-GP-500.2, 1-GP-500.3, 1-GP-500.4, 1-GP-500.5, 1-GP-500.7 de l'ONGC. Office des normes du gouvernement canadien (décembre 1973).
- 2.6 Santé Canada, Laboratoire de la sécurité des produits, Manuel de référence, Livre 5, méthodes C03, C04, août 2001.
- 2.7 B. Marchand, *Determination of leachable cadmium, barium, antimony, selenium and arsenic in decorative or protective coatings*, Laboratoire de la sécurité des produits, rapport de projet n° 2000-0596, 2001.

3 RÉACTIFS ET APPAREILS

- 3.1 ICP-MS Elan 5000, Perkin-Elmer.
- 3.2 Solutions étalons de cadmium, de baryum, d'antimoine, de sélénium et d'arsenic, 1000 ppm, SCP Science.
- 3.3 Acide chlorhydrique, Fisher Scientific, qualité réactif A.C.S.
- 3.4 Étuve à convection à air.
- 3.5 Mortier et pilon.
- 3.6 Dessiccateur.
- 3.7 Acide nitrique, qualité métaux traces, Fisher Scientific.
- 3.8 Papier filtre, Whatman n° 40.
- 3.9 Tubes de centrifugeuse jetables, 50 et 15 mL, Fisher Scientific.


 Health Santé Canada Canada	Title of publication-Titre de la publication	Page	Effective En vigueur
	Manuel de référence de la sécurité des produits Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire	C03-2	2002-10-01
Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre Partie B : Section des méthodes d'essai, méthodes C-03 DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION DE CADMIUM (Cd), DE BARYUM (Ba), D'ANTIMOINE (Sb), DE SÉLÉNIUM (Se) ET D'ARSENIC (As) LIXIVABLES DANS LES REVÊTEMENTS APPLIQUÉS.			Amendment number- Numéro de la modification 30

- 3.10 Bêchers de verre de 50 mL et entonnoirs de verre.
- 3.11 Tamis à ouvertures de 250 et 500 µm.
- 3.12 Pipette électronique Rainin de 10 mL.
- 3.13 Balance analytique d'une précision de 0,1mg. Mettler AG204.
- 3.14 Plaque chauffante oscillante ou agitateur magnétique.
- 3.15 Scalpel ou autre outil convenable.
- 3.16 Broyeur électrique.
- 3.17 Récipient de pesage (aluminium) Fisherbrand, n° de catalogue 08-732
- 3.18 Tétrahydrofurane (THF) qualité HPLC, Caledon Laboratories, Ltd.
- 3.19 Carbonate de baryum, certifié A.C.S., Fisher Scientific.
- 3.20 Trioxyde d'antimoine, certifié A.C.S., Fisher Scientific.
- 3.21 Chlorure de cadmium, certifié A.C.S., Fisher Scientific.
- 3.22 Oxyde d'arsenic (III), qualité réactif A.C.S., étalon primaire, Acros Organics.
- 3.23 Dioxyde de sélénium, BDH Laboratory.
- 3.24 Matériau de référence normalisé (cendres volantes de charbon) 1633b du NIST, utilisé comme échantillon témoin.

4 MARCHE À SUIVRE

- 4.1 Enlever en grattant le revêtement appliqué de l'échantillon à analyser à l'aide d'un scalpel, ou d'un autre outil à lame convenable, en prenant soin de ne pas enlever le matériau se trouvant en dessous. Comme alternative, enlever le revêtement avec du tétrahydrofurane (THF) ou un autre solvant convenable (*Note 1*), et le recueillir dans un récipient convenable. Laisser évaporer le solvant et faire sécher le revêtement jusqu'à poids constant (au mg près) dans une étuve à convection à air à 60 °C pendant environ 1 heure. Retirer le récipient de l'étuve et le laisser refroidir dans un dessiccateur.
- 4.2 Transférer le revêtement qu'on a enlevé dans un mortier et le broyer à l'aide d'un pilon. On peut utiliser un broyeur électrique lorsqu'il est trop difficile de broyer l'échantillon avec un mortier et pilon. Passer le revêtement broyé au tamis de 500 µm. Employer un tamis de 250 µm pour tamiser de nouveau la portion de l'échantillon ayant passé par le premier tamis. Utiliser pour l'essai la partie de l'échantillon qui a passé par le tamis de 500 µm mais qui n'a pas passé par le tamis de 250 µm. Mettre cette portion dans un récipient de pesage et la faire sécher jusqu'à poids constant (au mg près) dans une étuve à convection à air réglée à 60 °C pendant une heure. Retirer le récipient de l'étuve et le laisser refroidir dans un dessiccateur.
- 4.3 Transférer précisément 100 mg du revêtement séché dans un bécher de 100 mL taré et le peser à 0,1 mg près. Ajouter 20 mL de la solution de lixiviation de HCl 5 % (v/v) et commencer immédiatement à l'agiter pendant 10 ± 1 min à une température de

Note 1: On peut utiliser de l'acétone ou du dichlorométhane pour faciliter le prélèvement du revêtement appliqué. Ces solvants, comme le tétrahydrofurane, ne doivent toutefois pas être utilisés si le substrat de l'article à analyser est une matière plastique.

 Health Santé Canada Canada	Title of publication-Titre de la publication	Page	Effective En vigueur
	Manuel de référence de la sécurité des produits Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire	C03-3	2002-10-01
Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre			Amendment number- Numéro de la modification
Partie B : Section des méthodes d'essai, méthodes C-03 DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION DE CADMIUM (Cd), DE BARYUM (Ba), D'ANTIMOINE (Sb), DE SÉLÉNIUM (Se) ET D'ARSENIC (As) LIXIVIBLES DANS LES REVÊTEMENTS APPLIQUÉS.			30

20 ± 2 °C à l'aide d'une plaque chauffante oscillante ou d'un agitateur magnétique. Filtrer la solution à l'aide d'un papier filtre Whatman n° 40 et d'un entonnoir de verre dans un tube de centrifugeuse de 50 mL, laver avec quelques mL d'eau désionisée, ajouter 1 mL d'acide nitrique concentré, et remplir le tube d'eau désionisée jusqu'au volume jaugé.


- 4.4 En employant une solution d'acide nitrique 2 % (v/v), préparer une solution diluée 10 fois dans le tube de centrifugeuse de 15 mL à partir de la solution du tube de 50 mL.

5 ANALYSE

- 5.1 Préparer une solution en blanc composée d'acide chlorhydrique 0,2 % (v/v) et d'acide nitrique 2 % (v/v) dans un tube de centrifugeuse de 50 mL. Remplir le tube d'eau désionisée jusqu'au volume jaugé.
- 5.2 Préparer une série d'au moins trois solutions étalons de travail dans la gamme linéaire du détecteur de l'instrument, afin d'obtenir une courbe d'étalonnage linéaire dont le coefficient de corrélation est d'au moins 0,99. Les étalons de travail utilisés pour construire les courbes d'étalonnage étaient les suivantes : 10, 20, 50 et 100 parties par milliard d'une solution mère mélangée de 5 ppm de chacun des cinq éléments dans une solution d'acide chlorhydrique 0,2 % (v/v) et d'acide nitrique 2 % (v/v).
- 5.3 Les solutions étalons et la solution témoin (matériau de référence normalisés 1633b du NIST, cendres volantes de charbon) doivent être analysées en employant cinq répétitions. Dans le cas des échantillons, deux ou trois aliquotes différents (si possible) devraient aussi être analysées en employant cinq répétitions.
- 5.4 Conditions de l'analyse :

Instrument : ICP-MS Elan 5000, Perkin-Elmer
 Échantillonneur automatique : AS-90
 Débits d'écoulement (L/min): Plasma :15,00, Auxiliaire : 0,800, Nébuliseur : 0,951
 Gaz : Argon liquide
 Puissance du plasma : 1000 W
 Temps entre les échantillons répétés (ms) : 1500
 Temps de passage (ms) : 300
 Mode de balayage : saut de pics
 Balayages/lecture : 5
 Nombre de répétitions : 5
 Masse utilisée : (Cd :114) (Ba :138) (Sb :123), (Se :82), (As :75)

6 CALCULS ET COMPTE-RENDU

 Health Santé Canada Canada	Title of publication-Titre de la publication	Page	Effective En vigueur
	Manuel de référence de la sécurité des produits Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire	C03-4	2002-10-01
Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre Partie B : Section des méthodes d'essai, méthodes C-03 DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION DE CADMIUM (Cd), DE BARYUM (Ba), D'ANTIMOINE (Sb), DE SÉLÉNIUM (Se) ET D'ARSENIC (As) LIXIVIBLES DANS LES REVÊTEMENTS APPLIQUÉS.			Amendment number- Numéro de la modification 30

- 6.1 Calculer le pourcentage par poids des éléments lixiviables dans l'échantillon de revêtement séché à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Éléments lixiviables, \% (p/p)} = \frac{0,05 \times C \times Df}{P}$$

où :

C = concentration des éléments mesurée dans la solution de lixiviation de l'échantillon (mg/L)

Df = facteur de dilution (s'il y a lieu)

P = poids de l'échantillon utilisé (g)

0,05 = 50 mL x 10 (dilution) ÷ 10,000 ppm.

- 6.2 Lorsqu'il y a suffisamment de matière dans l'échantillon et lorsque c'est pratique de le faire, le résultat de l'analyse doit être exprimé sous forme de moyenne d'au moins deux répétitions indépendantes de l'analyse dont la précision rencontre ou dépasse les spécifications définies à la section 8.
- 6.3 S'il y a lieu, l'écart de la moyenne des analyses effectuées en double ou l'écart type des analyses répétées (s pour n > 2) doit être calculé (*Note 2*), et les résultats doivent être présentés selon le format suivant :


N° d'échantillon	N° de spécimen	Couleur/Description	[Cd] Lixivable % (p/p)	[Ba] Lixivable % (p/p)	[Sb] Lixivable % (p/p)	[Se] Lixivable % (p/p)	[As] Lixivable % (p/p)
1	0.04167		x,xx ± 2 s	x,xx ± 2 s	x,xx ± 2 s	x,xx ± 2 s	x,xx ± 2 s

7 PROCÉDURES DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ

- 7.1 Les procédures de contrôle de la qualité suivantes doivent être suivies en même temps que l'analyse de l'échantillon afin de s'assurer que les instruments fonctionnent correctement et que la précision et le biais des mesures analytiques respectent les prescriptions de la méthode.
- 7.2 L'ICP-MS doit être vérifié conformément aux lignes directrices suivantes pour s'assurer qu'il fonctionne normalement et correctement :

Note 2: On peut se servir de l'équation suivante pour calculer l'écart type (s) des résultats des essais; x_i est le résultat de chaque analyse individuelle, \bar{x} est la moyenne des analyses répétées et n est le nombre total d'analyses répétées.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

 Health Santé Canada Canada	Title of publication-Titre de la publication	Page	Effective En vigueur
	Manuel de référence de la sécurité des produits Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire	C03-5	2002-10-01
Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre			Amendment number- Numéro de la modification
Partie B : Section des méthodes d'essai, méthodes C-03 DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION DE CADMIUM (Cd), DE BARYUM (Ba), D'ANTIMOINE (Sb), DE SÉLÉNIUM (Se) ET D'ARSENIC (As) LIXIVIABLES DANS LES REVÊTEMENTS APPLIQUÉS.			30

7.2.1 Suivre le mode opératoire normalisé pour l'ICP-MS (SOP-04) et s'assurer que les mesures sont dans l'intervalle des limites de tolérance des valeurs attendues. Si les résultats des mesures de vérification sont dans les limites acceptables, noter dans le dossier de l'échantillon que l'étalonnage de l'instrument respecte les limites de contrôle. Si l'ICP-MS est brisé ou déréglé, il doit immédiatement être réparé et/ou étalonné de nouveau pour le remettre dans son état de fonctionnement prescrit avant de faire l'analyse.

7.3 Suivre les lignes directrices suivantes pour s'assurer que la méthode fonctionne normalement et correctement :

7.3.1 Analyser le matériau de référence normalisé (cendres volantes de charbon) 1633b du NIST dans des conditions expérimentales identiques à celles utilisées pour l'échantillon. Noter le résultat dans le livret de contrôle de la qualité de l'instrument, et vérifier si ce résultat est dans l'intervalle des limites de tolérance de la carte de contrôle. Si cette mesure de contrôle se situe dans l'intervalle des valeurs acceptables, noter dans le dossier de l'échantillon que la méthode d'essai respecte les limites de contrôle. Si le résultat de l'analyse de l'échantillon témoin ne se situe pas dans l'intervalle de valeurs acceptables de la méthode, l'analyse doit être répétée au complet.

8 PRÉCISION ET BIAIS


8.1 **Répétabilité** : Lorsque la méthode fonctionne normalement et correctement, l'écart entre les résultats d'analyses répétées obtenus par le même analyste, avec le même appareil et dans des conditions constantes, pour le même matériel d'essai, doit être égal ou inférieur à 16,0 %, 26,0 %, 19,2 %, 16,0 % et 29,8 % dans l'intervalle de confiance de 95 % (n = 10) pour une valeur d'essai de 1,19 % (p/p) arsenic, 0,31 % (p/p) sélénium, 0,28 % (p/p) cadmium, 0,92 % (p/p) antimoine, et 0,60 % (p/p) baryum dans une solution dopée de peinture (email tout usage *Hunter Green* d'Armor Coat, n° 48-8708-8).

Limite de fiabilité de 95 % = $1,960 \sqrt{2} \text{ CV } \% = 2,8 \text{ CV } \% \text{ (Note 3)}$

8.2 **Reproductibilité** : Cette section de la méthode est en cours de rédaction et sera ajoutée à une version révisée lorsque terminée.

8.3 **Biais** : On ne peut établir le biais en raison de l'absence d'une valeur de référence de matière « lixiviable » dans la peinture. Toutefois, on a utilisé le matériau de référence normalisé (cendres volantes de charbon) 1633b du NIST pour vérifier la concentration d'arsenic, de sélénium, de baryum, de cadmium et d'antimoine lixiviable (n = 5) en comparaison aux valeurs de référence connues. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

Note 3: CV % = Coefficient de variation de la répétabilité en pourcentage (pour un même laboratoire) - norme E177-90a de l'ASTM.

 Health Santé Canada Canada	Title of publication-Titre de la publication	Page	Effective En vigueur
	Manuel de référence de la sécurité des produits Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire	C03-6	2002-10-01
Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre Partie B : Section des méthodes d'essai, méthodes C-03 DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION DE CADMIUM (Cd), DE BARYUM (Ba), D'ANTIMOINE (Sb), DE SÉLÉNIUM (Se) ET D'ARSENIC (As) LIXIVABLES DANS LES REVÊTEMENTS APPLIQUÉS.			Amendment number- Numéro de la modification 30

Élément dans le MRN 1633b du NIST	Concentration lixiviable (ppm)	Concentration de référence (ppm)
As	88,5 ± 2,3	136,2 ± 2,6
Se	5,96 ± 0,68	10,26 ± 0,17
Ba	69,3 ± 2,1	709 ± 27
Cd	n.d.	0,784 ± 0,006
Sb	n.d.	6*

n.d. = non détecté

* = valeur non certifiée


9 SEUILS DE DÉTECTION

- 9.1 Les seuils de détection de la présente méthode, déterminés par ICP-MS, sont évalués à :
- 0,0004 % (p/p) pour le cadmium
 - 0,0003 % (p/p) pour le baryum
 - 0,0006 % (p/p) pour l'antimoine
 - 0,0010 % (p/p) pour le sélénium
 - 0,0026 % (p/p) pour l'arsenic
- en utilisant une concentration de 0,019 % (p/p) de chacun des éléments (solutions mères aqueuses) par dopage dans la peinture (émail tout usage *Hunter Green* d'Armor Coat, n° 48-8708-8). (*Note 4*)

$$\text{Seuil de détection} = 2 \times 1,645 \times s = 3,29 \times s$$

s = écart type obtenu d'analyses répétées (n = 9).

Note 4: Méthode d'essai D4210 de l'ASTM.

 Health Santé Canada Canada	Title of publication-Titre de la publication Manuel de référence de la sécurité des produits Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire	Page C03-7	Effective En vigueur 2002-10-01
Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre Partie B : Section des méthodes d'essai, méthodes C-03 DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION DE CADMIUM (Cd), DE BARYUM (Ba), D'ANTIMOINE (Sb), DE SÉLÉNIUM (Se) ET D'ARSENIC (As) LIXIVABLES DANS LES REVÊTEMENTS APPLIQUÉS.			Amendment number- Numéro de la modification 30

10 LIMITE DE DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION

- 10.1 Les limites de détermination de la concentration de la présente méthode, déterminées par ICP-MS, sont évaluées à :
- 0,001 % (p/p) pour le cadmium
 - 0,001 % (p/p) pour le baryum
 - 0,002 % (p/p) pour l'antimoine
 - 0,003 % (p/p) pour le sélénium
 - 0,008 % (p/p) pour l'arsenic
- en utilisant une concentration de 0,019 % (p/p) de chacun des éléments (solutions mères aqueuses) par dopage dans la peinture (émail tout usage *Hunter Green* d'Armor Coat, n° 48-8708-8). (*Note 4*)

Un résultat inférieur à la limite de détermination de la concentration est indiqué comme étant inférieur à cette limite.

Limite de détermination de la concentration = $10 \times s$ = $10 \times s$

s = écart type obtenu d'analyses répétées (n = 9).

..... FIN

