

ORGANISATION INTERNATIONALE  
DE MÉTROLOGIE LÉGALE

---



RECOMMANDATION INTERNATIONALE

---

Spectromètres à émission atomique de plasma  
couplé inductivement pour le mesurage  
des polluants métalliques dans l'eau

Inductively coupled plasma atomic emission spectrometers for measurement  
of metal pollutants in water

OIML R 116

Édition 1995 (F)

## SOMMAIRE

Avant-propos .....	3
1   Objet .....	4
2   Application .....	4
3   Terminologie .....	5
4   Description de l'instrument .....	6
5   Exigences métrologiques .....	11
6   Exigences techniques .....	12
7   Instructions pratiques .....	13
8   Contrôles métrologiques .....	14
Références .....	16
Annexe A  Références à des méthodes d'analyse .....	17
Annexe B  Solutions étalons de référence .....	18
Annexe C  Essai global de performance d'un système ICP .....	20
Annexe D  Format du rapport d'essai .....	22
Annexe E  Essais de routine d'un instrument .....	27

## AVANT-PROPOS

L'Organisation Internationale de Métrologie Légale (OIML) est une organisation intergouvernementale mondiale dont l'objectif premier est d'harmoniser les réglementations et les contrôles métrologiques appliqués par les services nationaux de métrologie, ou organismes apparentés, de ses États Membres.

Les deux principales catégories de publications OIML sont:

- 1) les **Recommandations Internationales (OIML R)**, qui sont des modèles de réglementations fixant les caractéristiques métrologiques d'instruments de mesure et les méthodes et moyens de contrôle de leur conformité; les États Membres de l'OIML doivent mettre ces Recommandations en application dans toute la mesure du possible;
- 2) les **Documents Internationaux (OIML D)**, qui sont de nature informative et destinés à améliorer l'activité des services de métrologie.

Les projets de Recommandations et Documents OIML sont élaborés par des comités techniques ou sous-comités composés d'États Membres. Certaines institutions internationales et régionales y participent aussi sur une base consultative.

Des accords de coopération ont été conclus entre l'OIML et certaines institutions, comme l'ISO et la CEI, pour éviter des prescriptions contradictoires; en conséquence les fabricants et utilisateurs d'instruments de mesure, les laboratoires d'essais, etc. peuvent appliquer simultanément les publications OIML et celles d'autres institutions.

Les Recommandations Internationales et Documents Internationaux sont publiés en français (F) et en anglais (E) et sont périodiquement soumis à révision.

Les publications de l'OIML peuvent être obtenues au siège de l'Organisation:

Bureau International de Métrologie Légale  
11, rue Turgot - 75009 Paris - France  
Téléphone: 33 (1) 48 78 12 82 et 42 85 27 11  
Télécopie: 33 (1) 42 82 17 27

\*  
\* \*

La présente publication – référence OIML R 116, édition 1995 (F) – a été élaborée par le sous-comité OIML TC 16/SC 2 *Pollution de l'eau*. Elle a été approuvée par le Comité International de Métrologie Légale en 1994 pour publication définitive et sera présentée à la sanction formelle de la Conférence Internationale de Métrologie Légale en 1996.

# SPECTROMÈTRES A ÉMISSION ATOMIQUE DE PLASMA COUPLÉ INDUCTIVEMENT POUR LE MESURAGE DES POLLUANTS MÉTALLIQUES DANS L'EAU

## 1 Objet

- 1.1 La présente Recommandation fixe les exigences pour la définition, l'essai et la vérification des performances des spectromètres à émission atomique de plasma couplé inductivement (systèmes ICP) lorsqu'ils sont utilisés pour des mesurages à caractère légal des polluants métalliques (et dans quelques cas non métalliques) dans l'eau. Elle n'a pas pour objet d'exclure tout autre moyen équivalent d'analyse. Un système ICP peut être appliqué à la détermination multi-éléments rapide d'un grand nombre d'éléments dans des échantillons d'eaux potables, de surface, souterraines ou salines ainsi que d'eaux résiduelles domestiques et industrielles [1–5]. Les méthodes de mesurage dépassent l'objet de la présente Recommandation; cependant, l'Annexe A fait référence à certaines méthodes de mesurage appropriées.
- 1.2 Les systèmes ICP dont il est question ici, incorporent un plasma d'argon à couplage inductif et déterminent les éléments en mode simultané ou séquentiel dans leur application à l'analyse de l'eau.
- 1.3 Des performances supérieures à celles définies par les exigences minimales prescrites pour cette application d'un système ICP peuvent être atteintes en optimisant les performances de chacun des éléments principaux de l'instrument. Dans ce cas, le succès peut dépendre des connaissances, de l'habileté et de l'expérience de la personne effectuant l'analyse.

## 2 Application

- 2.1 La présente Recommandation s'applique à un système ICP utilisé pour la mesure des polluants métalliques et de quelques polluants non métalliques dans l'eau. Ces instruments offrent un moyen de surveiller et d'évaluer la qualité de l'eau qui peut être prescrite par les programmes de contrôle de la pollution imposés par les lois et réglementations nationales. De tels programmes de contrôle sont généralement conçus pour couvrir aussi bien les polluants toxiques que non toxiques dans les eaux potables, de surface, souterraines et salines ainsi que les eaux résiduelles domestiques et industrielles, afin d'évaluer si les concentrations en éléments sont inférieures aux limites réglementaires.
- 2.2 D'ordinaire, après simple acidification et filtration, les échantillons d'eau peuvent être directement analysés par les systèmes ICP. Dans certains cas, quand les concentrations des éléments à analyser sont inférieures à la limite de détection des systèmes ICP, il faut procéder à une préconcentration. Pour les échantillons d'eaux résiduelles domestiques et industrielles, il faut habituellement procéder à la solubilisation des matières en suspension avant l'analyse. Il est également possible d'analyser les boues, les sédiments et autres types d'échantillons solides après un prétraitement approprié.

### 3 Terminologie

Note: Pour les définitions d'autres termes fondamentaux et généraux utilisés en métrologie, voir référence [6] et, pour celles relatives aux méthodes spectroscopiques d'analyse, voir référence [7].

#### 3.1 Plasma

Gaz dont une grande fraction des atomes se trouve à l'état ionisé et qui excite et ionise les atomes d'un échantillon introduit dans un système ICP pour être analysé.

#### 3.2 Zone d'observation

Région du plasma examinée au cours du processus de mesurage.

#### 3.3 Bobine d'émission radio-fréquences (r.f.)

Tube qui s'enroule autour du tube de quartz extérieur de la torche et au moyen duquel l'énergie r.f. est transmise à l'argon. On l'appelle aussi bobine de charge.

Note: Cette bobine, généralement refroidie par eau, comporte trois ou quatre spires et est constituée d'un tube en cuivre éventuellement plaqué d'argent ou d'or.

#### 3.4 Nébuliseur

Dispositif qui transforme un échantillon liquide en un aérosol.

Note: Le nébuliseur produit des gouttelettes de taille variable passant à travers la chambre de vaporisation où les gouttelettes de plus grande taille sont stoppées sur les parois de la chambre puis évacuées.

#### 3.5 Flux porteur

Flux d'argon canalisé à travers le nébuliseur, transportant l'échantillon d'aérosol à travers l'injecteur vers le plasma.

#### 3.6 Flux auxiliaire

Flux d'argon entre les tubes intermédiaire et central (injecteur) d'une torche ICP, utilisé pour ajuster la position du plasma d'une manière optimale au-dessus de la bobine de charge.

#### 3.7 Flux de refroidissement

Flux d'argon entre les tubes extérieur et intermédiaire d'une torche ICP, ayant une valeur fonction de la conception de la torche, destiné à maintenir le plasma au centre de la torche et à empêcher la surchauffe des tubes.

#### 3.8 Solution blanche d'essai

Solution préparée de la même manière que la solution échantillon mais ne contenant pas le ou les éléments à déterminer.

#### 3.9 Solution étalon de référence

Solution de concentration connue avec exactitude du ou des éléments d'intérêt, utilisée pour essayer et étalonner un instrument.

### 3.10 Détecteur

Dispositif qui répond aux signaux lumineux qui passent par la fente de sortie du polychromateur ou du monochromateur à balayage du système ICP.

### 3.11 Limite de détection

Concentration d'un élément qui permet d'obtenir un signal de sortie équivalant à trois fois l'écart-type de la moyenne du signal de sortie pour une solution blanche. C'est la quantité minimale mesurée avant de pouvoir conclure qu'un élément a été détecté.

Note: Ce terme, dans la présente Recommandation, se rapporte à la détermination d'un élément dans une solution de référence sans éléments interférents. On établit le bruit de fond en mesurant le signal de sortie de plusieurs parties aliquotes de la solution blanche.

### 3.12 Étendue linéaire

Étendue des concentrations pour lesquelles le signal de sortie de l'instrument est, dans des limites spécifiées, directement proportionnel à la concentration de l'élément mesuré.

Note: Pour un système ICP, l'étendue linéaire est aussi son étendue de fonctionnement.

### 3.13 Répétabilité

Étroitesse de l'accord entre les mesurages successifs du même mesurande, effectués dans des conditions identiques et durant une courte période de temps.

Note: Le terme "mêmes conditions" inclut la méthode utilisée pour le mesurage, l'opérateur, l'instrument de mesure, le lieu et les conditions de l'environnement.

### 3.14 Résolution

Mesure de la capacité du spectromètre à séparer deux raies spectrales adjacentes. Ce terme est couramment utilisé pour indiquer la plus petite distance entre deux raies spectrales adjacentes qu'il est possible de distinguer l'une de l'autre.

## 4 Description de l'instrument

### 4.1 Généralités

4.1.1 La Figure 1 donne le schéma d'un système ICP. Un système ICP se compose des principaux éléments suivants: (a) des dispositifs de commande du débit de gaz pour des sources porteuse, auxiliaire et refroidissante d'argon, (b) un dispositif d'introduction de l'échantillon, (c) une torche, (d) un générateur de radio-fréquences (r.f.), (e) l'optique de transfert et un spectromètre, (f) un ou plusieurs détecteurs, et (g) un système de traitement des données.

4.1.2 Le processus de mesure est le suivant. On introduit une solution échantillon dans un nébuliseur qui convertit une fraction de l'échantillon en un aérosol. L'échantillon est ensuite acheminé par un flux d'argon dans un plasma d'argon à une température comprise entre 6 000 °C et 8 000 °C. Le plasma est obtenu et entretenu par couplage électromagnétique en traversant une bobine dans un circuit à émission de radio-fréquences. Ce couplage est amorcé par une étincelle électrique de haute tension qui pro-

duit des ions dans l'argon en circulation. Les éléments de l'échantillon sont convertis dans le plasma en atomes excités et en ions qui émettent des longueurs d'ondes caractéristiques des radiations lorsqu'ils retournent au niveau d'énergie fondamental ou à n'importe quel état excité de moindre énergie. Les photons émis par ce procédé sont focalisés par l'optique de transfert dans un spectromètre (soit un polychromateur, soit un monochromateur) qui, d'abord, sépare la lumière en ses longueurs d'ondes discrètes et dirige cette radiation dispersée vers un détecteur. Le détecteur transforme l'intensité de radiation d'une longueur d'onde spécifique en un signal électrique qui permet de déterminer la concentration de l'élément concerné en fonction des mesurages préalables de solutions étalons de référence de cet élément. Les signaux de sortie du ou des détecteurs sont enregistrés par un système de traitement des données pour analyse ultérieure.

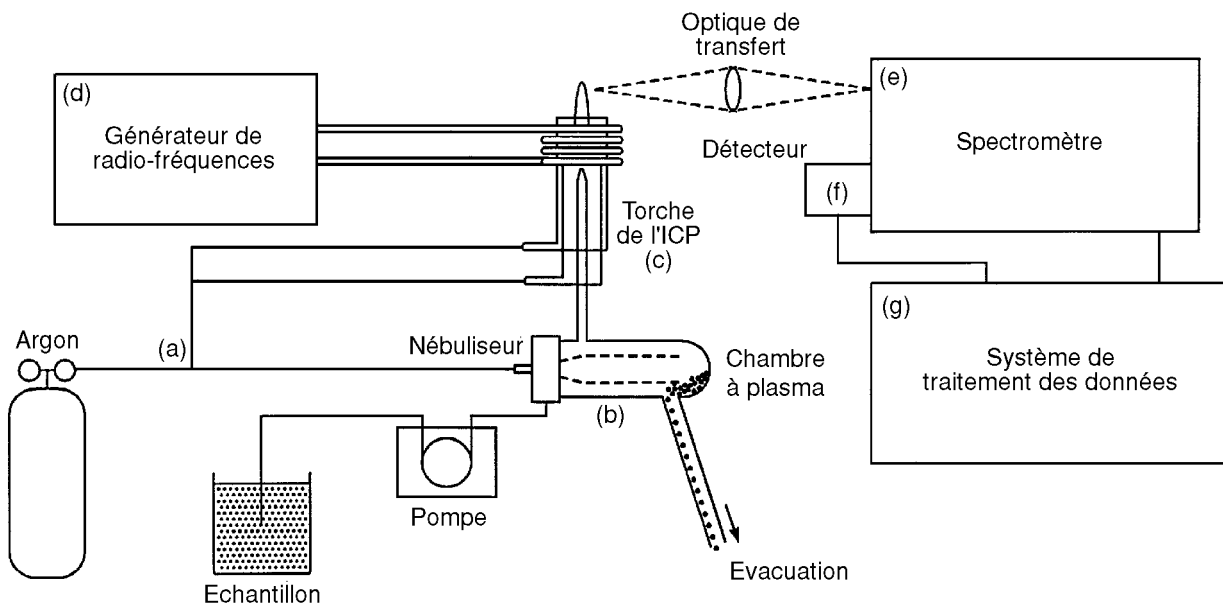


Figure 1. Schéma d'un système ICP

4.1.3 Pour obtenir un mesurage précis de la radiation émise par certains éléments, il faut que le système ICP permette de corriger les variations d'intensité de la radiation émise à la longueur d'onde concernée, qui ne sont pas dues à l'élément ou aux éléments d'intérêt. Il est possible que cette émission de fond soit due au rayonnement continu de corps noir provenant du plasma, à la recombinaison électron-atome, à l'émission moléculaire, et/ou à une émission du composant de la matrice de l'échantillon, différente de celle due à l'élément ou aux éléments d'intérêt.

Note: Pour une discussion détaillée des interférences spectrales et non spectrales et des moyens de les corriger, voir référence [5].

## 4.2 Eléments principaux

4.2.1 Des dispositifs contrôlent le flux d'argon en tant que (a) flux porteur pour transférer l'aérosol dans le plasma, (b) flux auxiliaire entre le tube intermédiaire et le tube central (injecteur) de la torche, et (c) flux de refroidissement entre les tubes extérieur et intermédiaire de la torche.

4.2.2 Un dispositif d'introduction de l'échantillon, appelé nébuliseur, transforme un échantillon en phase liquide en un aérosol.

4.2.3 Une torche est un dispositif formé de trois tubes concentriques utilisés pour entretenir le plasma et introduire l'échantillon dans le plasma à travers le tube injecteur.

Note: Les deux tubes extérieurs sont en général fait de quartz. L'observation de la torche peut être latérale ou axiale. (Voir Figure 2.)

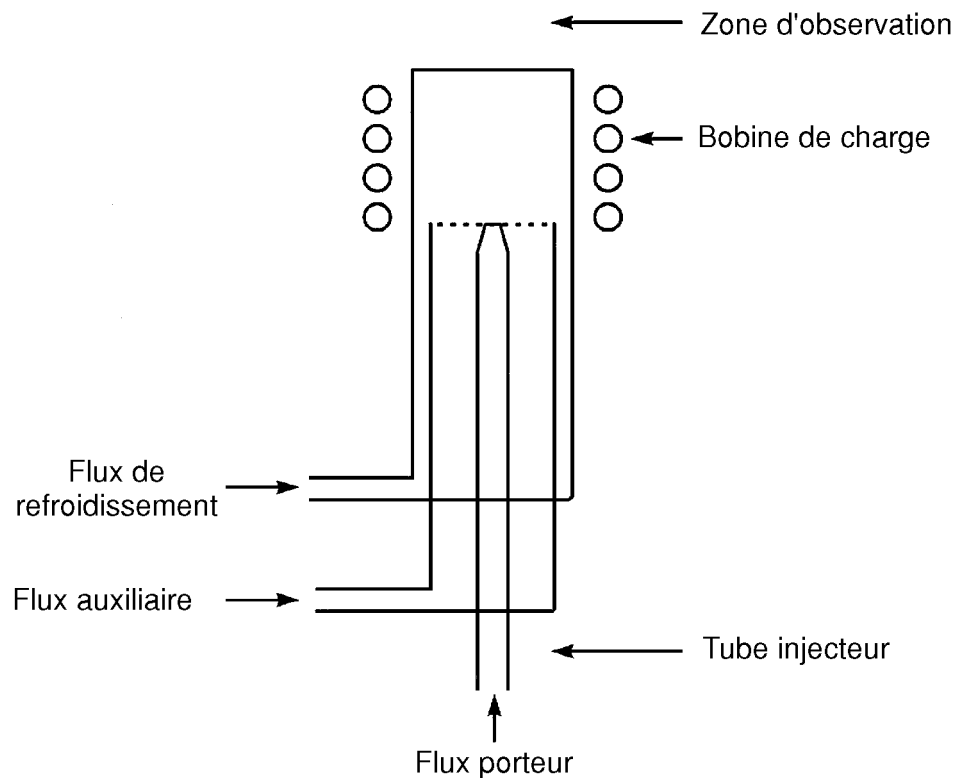


Figure 2. Schéma de la torche d'un système ICP



4.2.4 Un générateur radio-fréquences (r.f.) est la source de puissance qui maintient le plasma dans la torche en couplant son énergie aux ions d'argon au moyen d'une bobine de charge r.f. enroulée autour du tube extérieur de la torche.

4.2.5 L'optique de transfert consiste en des éléments optiques tels que des miroirs et/ou des lentilles utilisés pour recueillir la lumière émise provenant du plasma et focaliser ensuite cette lumière dans la fente d'entrée du spectromètre.

#### 4.2.6 Spectromètres

4.2.6.1 La Figure 3 donne un schéma de polychromateur d'un système ICP. La lumière provenant de la torche est focalisée par l'optique de transfert sur la fente d'entrée du spectromètre. La lumière qui passe par cette fente est alors dispersée par un réseau de diffraction vers des fentes de sortie. Chaque fente de sortie est disposée avec précision de façon à faire passer la longueur d'onde spécifique de l'élément à déterminer vers un détecteur de lumière qui transforme l'intensité de la radiation en un signal électrique. Le polychromateur du système ICP peut déterminer de nombreux éléments simultanément. Le nombre des éléments déterminés simultanément est limité par le nombre de fentes de sortie et de détecteurs associés qui peuvent être disposés en un réseau.

4.2.6.2 La Figure 4 donne un schéma de monochromateur à balayage d'un système ICP. La radiation provenant de la torche est focalisée à travers la fente d'entrée du spectromètre sur le miroir collimateur du monochromateur. La radiation est alors dispersée par un réseau dont l'angle d'incidence varie de façon à diriger vers un seul détecteur de lumière une longueur d'onde spécifique à travers la fente de sortie. On peut utiliser une autre configuration dans laquelle l'angle du réseau est fixé par rapport à la lumière incidente tandis que la fente de sortie et le détecteur associé sont déplacés en un point spécifique sur un arc par rapport au réseau afin de diriger une longueur d'onde spécifique vers le détecteur. Le système ICP avec monochromateur à balayage peut non seulement sélectionner dans son étendue de mesure une longueur d'onde particulière mais aussi plusieurs longueurs d'onde différentes pour l'analyse de chaque échantillon.

4.2.6.3 Les systèmes avec polychromateur et avec monochromateur à balayage peuvent être utilisés soit avec des réseaux de diffraction classiques à rainures très serrées, soit avec des réseaux de diffraction en échelle à rainures peu serrées. Un réseau de diffraction classique est tracé très finement, à une caractéristique d'efficacité qui ne varie que légèrement avec la longueur d'onde dans le premier ordre dans lequel il est destiné à être utilisé, et généralement est utilisé dans un seul ordre sur toute l'étendue des longueurs d'onde pour laquelle il est prévu. Cependant, on peut utiliser des ordres plus élevés de diffraction (jusqu'à quatre dans certains cas) pour mesurer des radiations avec une puissance de résolution supérieure, à des longueurs d'onde situées dans le visible lorsque le réseau a été optimisé pour être utilisé dans le domaine de l'ultra-violet. Il se peut qu'il faille utiliser des filtres trieurs d'ordres pour des mesurages dans des ordres plus élevés. Un réseau de diffraction en échelle est un réseau à rainures peu serrées, destiné à être utilisé dans des ordres très élevés de diffraction avec des grands angles ( $> 45^\circ$ ) d'incidence de la radiation afin d'atteindre une puissance de résolution supérieure dans un système de petites dimensions. Lorsque les nombreux ordres élevés multiples du réseau en échelle sont destinés à être visualisés simultanément, il est nécessaire d'utiliser un élément optique trieur d'ordres ou à dispersion croisée.

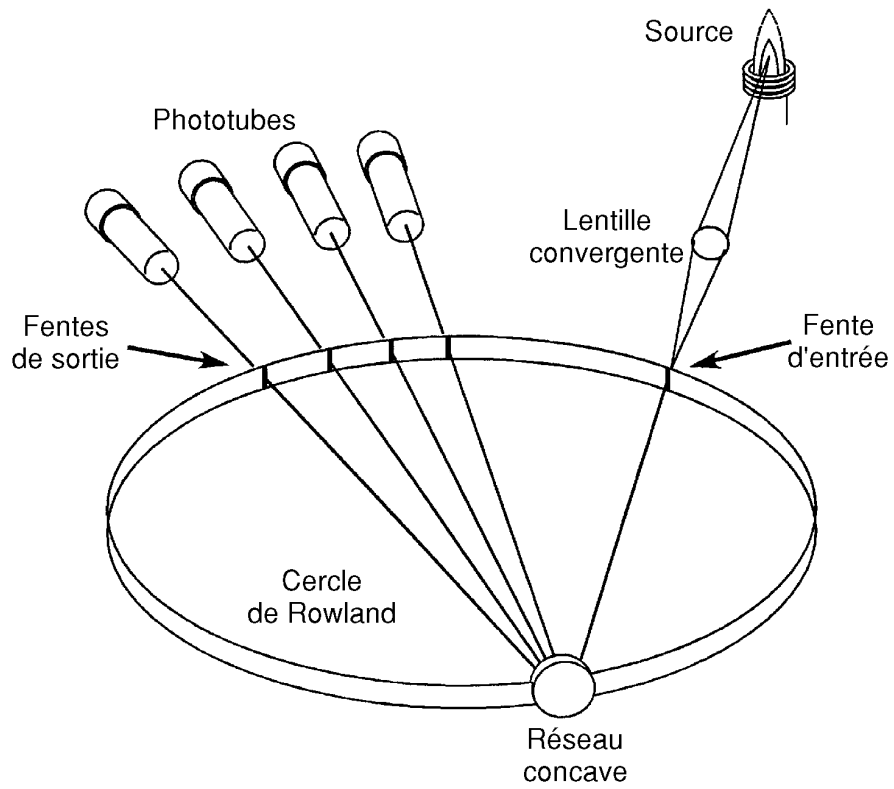


Figure 3. Schéma du polychromateur d'un système ICP

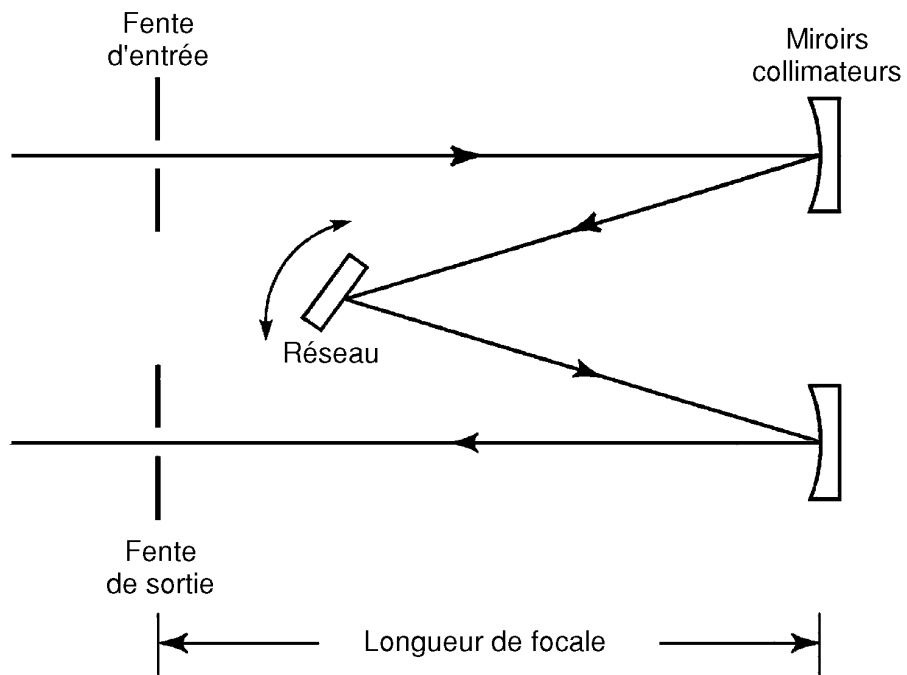


Figure 4. Schéma du monochromateur à balayage d'un système ICP

4.2.7 Le détecteur convertit la radiation qui passe par la fente de sortie du spectromètre en un signal électrique.

4.2.8 Le système de traitement des données permet l'enregistrement et l'affichage du signal de sortie émis par le(s) détecteur(s), et le calcul de la concentration de l'élément ou des éléments de l'échantillon analysé. Certains systèmes de traitement des données fournissent aussi un contrôle et un réglage automatiques de l'injection, du débit d'argon, du générateur r.f., du spectromètre et des autres paramètres de l'instrument ainsi que l'analyse des données et le format du rapport.

## 5 Exigences métrologiques

5.1 Le Tableau 1 donne les valeurs des limites de détection ainsi que des limites supérieures de concentration à une longueur d'onde appropriée pour les éléments importants dans l'analyse des polluants de l'eau. Un système ICP doit être conforme aux exigences minimales suivantes pour des éléments déterminés dans des conditions optimales de mesurage et compatibles avec la conception de l'instrument et ses paramètres nominaux de fonctionnement; des mesurages doivent donc être effectués pour confirmer ces valeurs en se servant de solutions témoins et de solutions étalons de référence, ne contenant pas d'éléments interférents.

Notes:(1) L'Annexe B donne des concentrations recommandées de solutions étalons de référence pour les éléments mentionnés au Tableau 1. Pour des échantillons qui contiennent des éléments autres que l'élément à déterminer et qui peuvent causer des interférences avec la longueur d'onde de détection, d'autres longueurs d'onde peuvent être plus appropriées à la détection; cependant, les limites de détection spécifiées au Tableau 1 ne s'appliquent alors pas pour ces autres longueurs d'onde.

(2) Pour des échantillons qui contiennent des matériaux autres que l'élément ou les éléments à déterminer, il se peut qu'il ne soit pas possible d'atteindre les limites de détection spécifiées au Tableau 1. Voir ISO/CD 11 885 (1992-10-20, ISO/TC147/WG2 n°234) à titre d'information sur les longueurs d'onde recommandées et les limites de détection correspondantes pour les éléments susceptibles d'être présents dans les eaux non traitées, potables et résiduelles.

5.2 La répétabilité doit être telle que l'écart-type relatif de la valeur moyenne mesurée ne dépasse pas 2 % pour l'étendue de concentration allant de 100 fois la limite de détection jusqu'à la limite supérieure de concentration.

5.3 Le spectromètre doit pouvoir analyser des radiations avec des longueurs d'onde dans une étendue allant au moins de 190 nm jusqu'à 770 nm, et doit avoir une résolution spectrale d'au moins 0,05 nm.

5.4 Le signal de sortie d'un système ICP doit être linéaire à  $\pm 0,05$  % près comme déterminé par la méthode des moindres carrés pour chaque élément déterminé dans l'étendue de fonctionnement, c'est-à-dire dans l'étendue allant de sa limite de détection à sa limite supérieure de concentration, telles que spécifiées au Tableau 1.

**TABLEAU 1**  
**CARACTERISTIQUES MÉTROLOGIQUES D'UN SYSTÈME ICP**

Élément	Longueur d'onde (nm)	Limite de détection (µg/L)	Limite supérieure de concentration (mg/L)
Aluminium	308,215	20	100
Antimoine	206,833	50	100
Argent	328,068	5	50
Arsenic	193,696	50	100
Baryum	455,403	0,5	50
Béryllium	313,042	0,5	10
Bore	249,773	5	50
Cadmium	226,502	5	50
Calcium	317,933	10	100
Chrome	267,716	7	50
Cobalt	228,616	6	50
Cuivre	324,754	3	50
Fer	259,940	3	100
Lithium	670,784	3	100
Magnésium	279,079	30	20
Manganèse	257,610	2	50
Molybdène	202,030	5	100
Nickel	231,604	10	50
Potassium	766,491	200	100
Plomb	220,353	50	100
Sélénium	196,026	100	100
Silicium	288,158	60	100
Sodium	588,995	50	100
Strontium	407,771	0,5	50
Thallium	190,864	50	100
Vanadium	292,402	5	50
Zinc	213,856	3	100

5.5 Le gaz utilisé pour alimenter la torche doit être de l'argon et sa pureté doit être d'au moins 99,95 %.

5.6 La stabilité de la sortie d'alimentation du générateur de radio-fréquences doit être de  $\pm 0,5$  % pour l'étendue de puissances de 0,5 kW à 2 kW. Il doit fonctionner à une fréquence comprise entre 1 MHz et 60 MHz.

Note: Des générateurs fonctionnant à des fréquences de 27,12 MHz et 40,68 MHz sont, dans certains pays, des étalons commerciaux.

## 6 Exigences techniques

6.1 Des dispositifs de régulation du débit de gaz doivent être disponibles pour contrôler les débits de gaz porteur, auxiliaire et de refroidissement. Les consignes d'utilisation données par les constructeurs d'instruments doivent spécifier les valeurs nominales de débit assurant des conditions appropriées de mesurage et de fonctionnement.

6.2 Un dispositif approprié pour l'introduction de l'échantillon doit être utilisé pour satisfaire aux exigences de 5.1.

Note: Le dispositif d'introduction de l'échantillon le plus souvent utilisé est un nébuliseur pneumatique. On peut en général utiliser divers types de nébuliseur appropriés; cependant, un modèle spécial peut être nécessaire pour traiter des échantillons visqueux ou contenant des matières en suspension ou à forte proportion de corps solides dissous. On peut utiliser une pompe péristaltique pour régler le débit de l'échantillon vers le nébuliseur.

6.3 La hauteur relative du dispositif de la torche par rapport à la fente d'entrée du spectromètre, doit être réglable.

Note: Certains instruments peuvent permettre un réglage programmable de la zone d'observation.

6.4 Le spectromètre doit être conçu pour fonctionner dans le mode simultané ou séquentiel ou les deux.

6.5 Le(s) détecteur(s) utilisé(s) doit (doivent) être choisi(s) de façon que la réponse spectrale soit adaptée aux longueurs d'onde des éléments à déterminer.

6.6 Le spectromètre doit incorporer un dispositif permettant la mesure du signal lumineux en bruit de fond d'un côté ou des deux côtés d'un pic de longueur d'onde afin de pouvoir opérer les corrections nécessaires.

6.7 Le système de traitement des données doit pouvoir fournir un relevé correct et accessible des mesures. Il doit être aussi utilisé pour afficher, enregistrer et mémoriser les signaux de sortie du système ICP et pour le traitement des données et peut être utilisé pour contrôler l'efficacité et l'exactitude des mesurages effectués par un instrument. Pour la connexion à des calculateurs externes, il doit être possible d'extraire des données par l'intermédiaire d'un câble de communication normalisé tel que EIA RS-232C [8] ou IEEE-488 [9].

6.8 Tous les éléments principaux du système ICP doivent porter de manière visible les informations suivantes:

- nom du constructeur
- modèle d'instrument, numéro de série et date (mois et année) de la fabrication
- exigences relatives au courant électrique (tension, fréquence, intensité).

Note: Conformément aux réglementations nationales, il convient de fournir les étiquettes ou avis relatifs à la sécurité du personnel et à l'émission d'interférences en radio-fréquences.

## 7 Instructions pratiques

7.1 En fonctionnement normal, un spectromètre à émission atomique de plasma couplé inductivement exige une haute tension et produit des températures élevées et des gaz toxiques et/ou corrosifs. Des étiquettes d'avertissement doivent être placées de manière bien visible sur l'instrument afin d'alerter l'utilisateur sur les risques potentiels. L'installation de l'instrument et son fonctionnement doivent être conformes aux réglementations nationales de sécurité, surtout en ce qui concerne la dissipation thermique et l'évacuation des gaz corrosifs et/ou toxiques.

7.2 Les constructeurs d'un système ICP doivent fournir un manuel qui décrit les exigences propres à son installation, son fonctionnement et à la maintenance de routine.

Note: Les constructeurs peuvent aussi fournir des manuels de service et des manuels de méthodes d'analyse.

7.3 Avant l'installation d'un système ICP, tous les facteurs d'environnement du laboratoire doivent être envisagés. Les constructeurs doivent fournir les spécifications relatives à la consommation électrique normale, y compris les variations tolérées par rapport aux tensions et fréquences nominales de secteur. Les spécifications doivent aussi inclure la dissipation thermique nominale et les conditions normales d'utilisation pour la température ambiante, l'humidité et l'évacuation des gaz d'échappement.

## 8 Contrôles métrologiques

### 8.1 Approbation de modèle

8.1.1 L'essai de modèle doit fournir les moyens nécessaires pour attester qu'un ou plusieurs exemplaires d'un modèle ou type d'instrument sont conformes aux exigences de la présente Recommandation.

8.1.2 Le constructeur doit fournir à l'organisme national responsable le nombre requis d'instruments et un manuel d'utilisation. De plus, le constructeur peut fournir les données d'essai, les étalonnages réalisés par lui et toute autre information pertinente permettant de déterminer si le modèle d'instrument satisfait aux exigences de la présente Recommandation.

8.1.3 Le manuel d'utilisation des instruments doit être examiné pour s'assurer que les instructions sont complètes et claires.

8.1.4 L'organisme national responsable doit inspecter visuellement l'instrument en même temps qu'il examine le manuel d'utilisation pour déterminer si les exigences suivantes sont satisfaites:

- spécification relative à la pureté du gaz (5.5)
- dispositifs pour le contrôle du débit d'argon (6.1)
- générateur r.f. (5.6)
- hauteur réglable de la torche (6.3)
- correction des bruits de fond (6.6)
- système de traitement des données (6.7)
- marquages (6.8).

8.1.5 L'organisme national responsable doit effectuer des essais ou peut accepter les données d'essai du constructeur attestant de la conformité aux exigences de performance suivantes:

- répétabilité (5.2 et C.5)
- étendue de la longueur d'onde (5.3, Tableau 1, et C.5)
- limite de détection (5.1, Tableau 1, et C.6)
- limite supérieure de concentration (5.1, Tableau 1, et C.7)
- linéarité et étendue de fonctionnement (5.4, Tableau 1, et C.7).

8.1.6 Les procédures pour un essai global de performance d'un système ICP sont données en Annexe C.

8.1.7 Les résultats des essais indiqués en 8.1.5 doivent inclure au minimum les éléments (information) conformément au format spécifié en Annexe D. Un format spécifique de rapport peut être développé selon les préférences nationales. Toute information spécifique ou commentaire concernant les défaillances doit être donné au constructeur.

## 8.2 Vérifications primitive et ultérieure

8.2.1 Il est possible qu'on ne puisse pas appliquer les contrôles traditionnels de métrologie légale, c'est-à-dire les vérifications primitive et ultérieure, à tous les instruments mis en service. Toutefois, il convient que l'organisme national responsable envisage la possibilité d'adopter les procédures de contrôle spécifiées en 8.3 comme moyen de maintenir d'une manière continue l'intégrité métrologique d'un système ICP.

8.2.2 Ces procédures de contrôle peuvent être établies dans le cadre de méthodes d'analyse spécifique et peuvent comporter un moyen permettant l'évaluation de laboratoires utilisant des systèmes ICP. Les procédures appropriées pour l'évaluation peuvent comprendre: l'accréditation du laboratoire utilisateur, l'auto-certification par le laboratoire utilisateur, et les contrôles d'aptitude en comparant entre eux les mesurages effectués par les laboratoires utilisateurs.

## 8.3 Essais par l'utilisateur et leur enregistrement

8.3.1 Un essai initial du système ICP doit être effectué conformément aux instructions du constructeur. Les résultats de cet essai doivent être conformes aux spécifications fournies par le constructeur.

8.3.2 Des essais de routine doivent être effectués fréquemment (par exemple, une fois par période d'utilisation) pour déterminer et maintenir des conditions optimales de fonctionnement de l'instrument pour une certaine méthode d'analyse. La description de ce type d'essai est donnée en Annexe E.

8.3.3 Il convient d'effectuer occasionnellement un essai global du système ICP complet en utilisant des solutions étalons de référence appropriées à la méthode d'analyse pour la classe des composants de l'échantillon. Les échantillons de référence peuvent être utilisés chaque jour ainsi que les diagrammes de contrôle de qualité afin de vérifier l'étendue de fonctionnement de l'instrument, et certaines des procédures pour l'essai global de performance d'un système ICP, décrites en Annexe C, peuvent être appropriées pour les essais de routine. Des matériaux de référence et des matériaux de référence certifiés appropriés peuvent être obtenus comme indiqué dans les références [10–12].

8.3.4 Il convient que les procédures publiées par l'organisme national responsable spécifient les essais de performance, les procédures d'étalonnage et les essais de routine pour les systèmes ICP qui s'appliquent aux méthodes d'analyse des polluants spécifiques. Il convient que l'intervalle de temps entre de tels essais soit spécifié, comme approprié.

8.3.5 Des enregistrements d'essai doivent être conservés pour chaque système ICP et contenir les renseignements suivants classés par ordre chronologique:

- résultats des essais initiaux et de performance globale
- résultats des essais de routine
- identification de l'échantillon de référence, du dispositif d'introduction de l'échantillon, conditions d'utilisation de l'instrument, mode de fonctionnement, détecteurs et système de traitement des données utilisés pour l'essai de contrôle de qualité
- identification de l'opérateur
- description des défaillances et des actions correctives
- étendue des travaux de maintenance et de réparation.

## RÉFÉRENCES

- [1] Thompson, Michael and Walsh, J. Nicholas, *A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, Blackie, Glasgow and London (1983), 2nd Ed. 1989 ISBN 0-412-00371-6
- [2] Gabarino, J.R. and Taylor, H.E. *Recent Developments and Applications of Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy to Trace Elemental Analysis of Water*, Trace Analysis, Volume 4, J.F. Lawrence, Ed., Academic Press, Inc., pp 186-237 (1985) ISBN 0-12-682104-6
- [3] Boumans, P.W.J.M. ed., *Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry Part 2: Application and Fundamentals*, John Wiley and Sons (1987) ISBN 0-471-85378-X
- [4] DIN 38 406, Part 22, *German Standard Method for the Examination of Water, Waste Water, and Sludge*, Beuth Verlag GmbH, Postfach 11 45, D-1000 Berlin, Germany (1988)
- [5] Australian Standard AS 3641.2-1990, *Recommended Practice for Atomic Emission Analysis, Part 2: Inductively Coupled Plasma Excitation*
- [6] Joint Working Group of BIPM, IEC, ISO, and OIML, *International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology*, ISO (1993)
- [7] International Organization for Standardization, ISO 6955, *Analytical Spectroscopic Methods - Flame Emission, Atomic Absorption, and Atomic Fluorescence - Vocabulary*, First edition 1982-07-15
- [8] EIA RS-232D-86, *Interface Between Data Terminal Equipment and Data Communication Equipment Employing Serial Binary Data Interchange* (Including Bulletin No. 9, Application Notes, R1981) Electronic Industries Association, Washington D.C., U.S.A
- [9] IEEE 488-1.87 *Standard Digital Interface for Programmable Instrumentation*, Institute of Electrical and Electronic Engineers, New York, NY, U.S.A
- [10] International Organization for Standardization, *ISO Directory of Certified Reference Materials*, Geneva, Switzerland
- [11] United States National Institute of Standards and Technology, *NBS Standards Reference Materials Catalogue*, Gaithersburg, MD 20899, U.S.A (NBS SP260, GPO)
- [12] United States Environmental Protection Agency, *EPA Analytical Reference Standards and Supplement PB 85-143766 Pesticides*, 81-172744 Pesticides



## ANNEXE A

### RÉFÉRENCES A DES MÉTHODES D'ANALYSE

- A.1 Joint Editorial Board, American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Pollution Control Federation, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th Edition 1992 ISBN 0-87553-207-1
- A.2 U.S. Environmental Protection Agency, *Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes*, EPA-600/4-79-020 (1983) PB-84- 128677
- A.3 M.W. Skougstad, et al., Editors, U.S. Geological Survey, *Methods for Determination of Inorganic Substances in Water and Fluvial Sediments*, USGS-TWSI Book 5, Chapter A1 (1979)
- A.4 Association of Official Analytical Chemists, *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, Methods Manual, 15th Edition. ISBN 0-935584-42-0
- A.5 U.K. Standing committee of Analysts, *Methods for the Examination of Waters and Associated Materials* (in series), HMSO, London
- A.6 ASTM, Annual Book of Standards on Water. Vol. 11.01, 11.02, 11.03, 11.04 (1993), 1916 Race Street, Philadelphia, PA 19103- 1187
- A.7 International Organization for Standardization (ISO) Standards of ISO/TC 147 on "Water Quality", Latest Issues
- A.8 U. S. Environmental Protection Agency, *Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled-Atomic Emission Spectrometry*, Method 200.7 Revision 3.3, 4/91 pp 31-82, as found in *Methods for the Determination of Metals in Environmental Samples*, EPA/600-4-91/010, 6/91 PB91-231498

## ANNEXE B

### SOLUTIONS ÉTALONS DE RÉFÉRENCE

(Obligatoire)

#### B.1 Préparation des solutions étalons de référence

B.1.1 Une solution mère concentrée pour chaque élément concerné doit être achetée ou préparée à partir d'éléments de très haute pureté ou à partir de leurs sels. Ces solutions doivent être préparées en utilisant de l'acide chlorhydrique ou nitrique de très haute pureté, comme approprié, avec une concentration en acide suffisante pour produire une solution stable de l'élément concerné. L'eau utilisée dans la préparation des solutions mères étalons ainsi que pour les dilutions ultérieures doit avoir une conductivité électrique à 25 °C de moins de 0,1 mS/m (eau de qualité 2, conformément à ISO 3696).

Notes:(1) Les solutions étalons mères ont habituellement une concentration de l'élément ou des éléments concernés de 1 000 mg/L ou de 10 000 mg/L.

(2) Il convient que les solutions étalons mères soient préparées en se servant des méthodes normalisées telles que celles prescrites dans la Méthode 3120 des références A.1 ou A.8.

(3) Il convient que tous les sels utilisés comme source d'un élément soient séchés pendant une heure à 105 °C, sauf pour les carbonates qui doivent être séchés pendant une heure à 140 °C.

B.1.2 Les concentrations des solutions étalons de référence doivent être celles spécifiées au Tableau 2 et doivent être préparées par dilution appropriée des solutions mères étalons décrites en B.1.1. Le choix d'un acide et de sa concentration doit être fait en fonction de la compatibilité entre tous les étalons mélangés préparés.

B.1.3 Les solutions mères étalons doivent être contrôlées pour s'assurer de leur stabilité dans le temps.

#### B.2 Préparation des mélanges de solutions étalons de référence

B.2.1 Des mélanges de solutions étalons de référence (à éléments multiples) contenant divers éléments concernés dans la même solution doivent être préparés en utilisant des proportions et des dilutions appropriées des solutions mères étalons de manière à obtenir les concentrations recommandées dans le Tableau B.1. Avant de préparer les mélanges de solutions étalons, il faut procéder à l'analyse des solutions mères étalons utilisées pour identifier toute interférence spectrale éventuelle aux longueurs d'onde choisies pour l'analyse.

B.2.2 Les mélanges de solutions étalons de référence doivent contenir des éléments compatibles entre eux et stables après mélange. Il faut aussi tenir compte de la compatibilité des anions.

Note: Il convient que les acides utilisés comme agents de conservation soient compatibles avec les éléments sélectionnés.

TABLEAU 2  
CONCENTRATIONS RECOMMANDÉES  
POUR LES SOLUTIONS ÉTALONS DE RÉFÉRENCE

Élément	Concentration de la solution étalon de référence (mg/L)
Aluminium	10,0
Antimoine	10,0
Argent	2,0
Arsenic	10,0
Baryum	1,0
Béryllium	1,0
Bore	1,0
Cadmium	2,0
Calcium	10,0
Chrome	5,0
Cobalt	2,0
Cuivre	1,0
Fer	10,0
Lithium	5,0
Magnésium	10,0
Manganèse	2,0
Molybdène	10,0
Nickel	2,0
Plomb	10,0
Potassium	10,0
Sélénium	5,0
Silicium	10,0
Sodium	10,0
Strontium	1,0
Thallium	10,0
Vanadium	1,0
Zinc	5,0

B.2.3 On peut utiliser les solutions étalons de référence mélangées suivantes:

- Solution étalon de référence mélangée I: manganèse, béryllium, cadmium, plomb, sélénium et zinc
- Solution étalon de référence mélangée II: baryum, cuivre, fer, vanadium et cobalt
- Solution étalon de référence mélangée III: molybdène, silicium, arsenic, strontium et lithium
- Solution étalon de référence mélangée IV: calcium, sodium, potassium, aluminium, chrome et nickel
- Solution étalon de référence mélangée V: antimoine, bore, magnésium, argent et thallium.

Note: Il faut utiliser des procédures spéciales pour s'assurer que l'argent ne se sépare pas par précipitation de la solution étalon mélangée V.

B.2.4 La stabilité des solutions étalons de référence mélangées doit être vérifiée périodiquement.

## ANNEXE C

### ESSAI GLOBAL DE PERFORMANCE D'UN SYSTÈME ICP (Obligatoire)

- C.1 Cette procédure d'essai a pour but de déterminer les quantités minimales de divers éléments dans plusieurs solutions étalons de référence dans l'étendue des longueurs d'onde de l'instrument.
- C.2 Choisir au moins cinq éléments dont le thallium et le potassium. Préparer pour ces éléments des solutions étalons de référence, soit en mélanges, soit individuels dans les concentrations recommandées au Tableau 2. On peut considérer les éléments suivants:

Tl	190,864 nm	Zn	213,856 nm
Mn	257,610 nm	Cu	324,754 nm
Ba	455,403 nm	Na	588,995 nm
Li	670,784 nm	K	766,491 nm

- C.3 Préparer une solution blanche d'essai associée à chacune des solutions préparées dans C.2.
- C.4 Procédures de mise en route
- C.4.1 Laisser chauffer l'instrument et procéder à tous les réglages nécessaires conformément aux spécifications du constructeur avant de commencer l'analyse.
- C.4.2 Étalonner l'instrument en utilisant les solutions blanches d'essai ainsi que les solutions étalons de référence, préparées conformément à C.2 et C.3.
- C.5 Vérification de la répétabilité et de l'étendue de longueurs d'onde
- C.5.1 Effectuer dix mesures répétées pour l'analyse de chaque solution étalon de référence sélectionnée en C.2 aux longueurs d'ondes appropriées conformément au Tableau 1.
- C.5.2 Calculer la moyenne et l'écart-type de la concentration de l'élément de l'échantillon de C.5.1 pour chaque longueur d'onde concernée.
- C.5.3 Les écarts-types relatifs de toutes les valeurs moyennes déterminées en 5.2 ne doivent pas dépasser 2 %.
- C.5.4 Les résultats pour le thallium (190 nm) et le potassium (766 nm) doivent satisfaire aux exigences de C.5.3 pour être conformes aux exigences relatives à l'étendue de longueurs d'ondes du système ICP.
- C.6 Vérification de la limite de détection de l'instrument
- C.6.1 Utiliser l'écart-type et la moyenne du résultat de C.5.2 tel que déterminé pour chaque longueur d'onde concernée.

C.6.2 Multiplier chaque écart-type obtenu dans C.5.3 par trois et comparer le résultat avec les limites de détection correspondantes du Tableau 1. Ces limites de détection déterminées expérimentalement doivent être inférieures ou égales à celles données au Tableau 1.

#### C.7 Vérification de la limite supérieure de concentration et de la linéarité

C.7.1 Pour chaque élément choisi selon C.2, préparer une solution de référence avec une concentration égale ou légèrement supérieure à la limite supérieure de concentration telle que celle spécifiée au Tableau 1. A partir de cette solution, préparer trois ou cinq solutions de référence supplémentaires par dilution à des concentrations différentes dont aucune ne doit être inférieure à 100 fois la limite de détection.

C.7.2 Effectuer au moins trois mesures répétées de chaque solution de référence préparée en C.7.1 et calculer les moyennes des valeurs mesurées.

C.7.3 La droite des moindres carrés s'accordant aux données reportées graphiquement obtenues en C.7.2 doit concorder à  $\pm 5\%$  près pour chaque élément sélectionné.

ANNEXE D  
FORMAT DU RAPPORT D'ESSAI

Note: La présente Annexe a un caractère informatif en ce qui concerne la mise en application de la présente Recommandation dans les réglementations nationales; cependant, l'utilisation du format de rapport d'essai est obligatoire pour l'application de cette Recommandation dans le cadre du Système de Certificats OIML.

Un rapport d'essai destiné à être utilisé dans le cadre du Système de Certificats OIML ou pour tout autre but doit inclure les renseignements suivants.

Rapport No. \_\_\_\_\_

Recommandation OIML No. \_\_\_\_\_, Année d'édition \_\_\_\_\_

D.1 Nom et adresse du (des) laboratoire(s) d'essai

---

---

---

D.2 Lieu où ont été effectués les essais si différent de celui indiqué en D.1

---

---

---

D.3 Nom et adresse du constructeur

---

---

---

D.4 Nom et adresse du demandeur si différent du constructeur

---

---

---

D.5 Identification de l'instrument (modèle) essayé

- nom déposé \_\_\_\_\_
- numéro de modèle \_\_\_\_\_
- numéro de série \_\_\_\_\_
- date de fabrication \_\_\_\_\_
- exigences de tension \_\_\_\_\_, fréquence \_\_\_\_\_, intensité \_\_\_\_\_

D.6 Examen du manuel d'utilisation: acceptable....., insuffisant....

Commentaires: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

D.7 Résumé de l'examen visuel et des informations contenues dans le manuel d'utilisation

D.7.1 Spécification de pureté du gaz: valeur \_\_\_\_\_

succès \_\_\_\_\_, échec \_\_\_\_\_

Commentaires: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

D.7.2 Dispositif de contrôle du flux d'argon et instructions:  
succès \_\_\_\_\_, échec \_\_\_\_\_  
Commentaires: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

D.7.3 Générateur r.f.: étendue de puissance: \_\_\_ kW à \_\_\_ kW; stabilité \_\_\_\_\_  
succès \_\_\_\_\_, échec \_\_\_\_\_  
Commentaires: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

D.7.4 Hauteur ajustable de la torche: oui \_\_\_\_, non \_\_\_\_  
Commentaires: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

D.7.5 Corrections pour émission de fond: oui \_\_\_\_, non \_\_\_\_  
Commentaires: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

D.7.6 Marquages: succès \_\_\_\_, échec \_\_\_\_  
Commentaires: \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

D.8 Résumé des résultats des essais effectués conformément à 8.1.5

D.8.1 Conditions d'essai:

- température ambiante \_\_\_\_\_
- humidité \_\_\_\_\_
- pureté de l'argon \_\_\_\_\_
- réglages des dispositifs de contrôle des flux:  
porteur \_\_\_\_\_; auxiliaire \_\_\_\_\_; de refroidissement \_\_\_\_\_
- réglages du générateur r.f.: fréquence \_\_\_\_\_, puissance \_\_\_\_\_
- type de nébuliseur \_\_\_\_\_
- hauteur de torche \_\_\_\_\_
- type de spectromètre \_\_\_\_\_
- type de détecteur(s) \_\_\_\_\_
- correction du fond: manuelle \_\_\_\_\_, automatique \_\_\_\_\_
- système de traitement des données: pour affichage en sortie \_\_\_\_\_ réduction  
des valeurs \_\_\_\_\_, contrôle des autres paramètres de l'instrument (énumérer)

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

D.8.2 Détermination de la répétabilité et de la limite de détection de l'instrument

Éléments →	1.	2.	3.	4.	5.
Longueur d'onde →					
Concentrations →					
Répétition ↓					
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
Moyenne					
$\sigma_t$					
L.D.					

Écart-type relatif ( $\sigma_t$ ): succès \_\_\_\_\_, échec \_\_\_\_\_

Limite de détection (L.D.): succès \_\_\_\_\_, échec \_\_\_\_\_

Commentaires: \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

D.8.3 Étendue de longueurs d'onde (190 nm - 770 nm):  
 succès \_\_\_\_\_, échec \_\_\_\_\_



D.8.4 Détermination de la linéarité

Élément 1 _____					
Concentrations →					
Répétition ↓					
1					
2					
3					
4					
5					
Moyenne					

Écart de linéarité: valeur \_\_\_\_\_, succès \_\_\_\_\_, échec \_\_\_\_\_

Commentaires: \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

Élément 2 _____					
Concentrations →					
Répétition ↓					
1					
2					
3					
4					
5					
Moyenne					

Écart de linéarité: valeur \_\_\_\_\_, succès \_\_\_\_\_, échec \_\_\_\_\_

Commentaires: \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

Élément 3 _____					
Concentrations →					
Répétition ↓					
1					
2					
3					
4					
5					
Moyenne					

Écart de linéarité: valeur \_\_\_\_\_, succès \_\_\_\_\_, échec \_\_\_\_\_

Commentaires: \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

Élément 4 _____					
Concentrations →					
Répétition ↓					
1					
2					
3					
4					
5					
Moyenne					

Écart de linéarité: valeur \_\_\_\_\_, succès \_\_\_\_\_, échec \_\_\_\_\_

Commentaires: \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

Élément 5 _____					
Concentrations →					
Répétition ↓					
1					
2					
3					
4					
5					
Moyenne					

Écart de linéarité: valeur \_\_\_\_\_, succès \_\_\_\_\_, échec \_\_\_\_\_

Commentaires: \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

D.9 Bref exposé des conclusions concernant la conformité de l'instrument essayé aux exigences de la présente Recommandation

\_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

D.10 Personne(s) responsable(s) de l'essai:

Signature(s) et fonction(s) \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

Date: \_\_\_\_\_

ANNEXE E  
ESSAIS DE ROUTINE D'UN INSTRUMENT  
(Informative)

E.1 La procédure appliquée dans cet essai de routine est utilisée pour le remplacement à une zone d'observation présélectionnée du plasma d'un système polychromateur par un réglage du débit du gaz porteur de l'échantillon qui entre dans le plasma, avant étalonnage et utilisation pour les analyses.

E.2 Cette procédure doit être effectuée avec un dispositif de contrôle du flux de gaz exact et sensible, qui maintient le débit dans des conditions de pression variées.

E.3 Les conditions optimales de fonctionnement de l'instrument pour l'analyse doivent être sélectionnées avant l'essai. Ces conditions peuvent inclure les réglages de la puissance de sortie du générateur radio-fréquences, les débits des gaz porteur, auxiliaire et de refroidissement, le débit d'injection de l'échantillon, et la hauteur d'observation de la torche.

Note: Les conditions optimales sont celles qui donnent les plus faibles limites de détection fiables.

E.4 Établissement des critères d'essai

E.4.1 Laisser chauffer l'instrument après l'avoir allumé en suivant les instructions du constructeur et régler l'instrument pour les conditions optimales de fonctionnement sélectionnées.

E.4.2 Aligner convenablement la fente d'entrée avec les fentes de sortie afin d'obtenir une réponse maximale du signal.

E.4.3 Choisir une solution de référence de l'étalon contenant uniquement du cuivre (Cu) et du manganèse (Mn) avec une concentration égale (dans une étendue de 1 mg/L à 10 mg/L) de chacun des éléments.

E.4.4 Introduire la solution de référence de l'étalon Cu-Mn dans l'instrument par l'intermédiaire du nébuliseur.

E.4.5 Effectuer et enregistrer dix mesurages répétés du signal de sortie du cuivre et du manganèse à leurs longueurs d'onde choisies selon le Tableau 1.

E.4.6 Pour chaque ensemble de mesurages répétés, déterminer le rapport entre le signal de sortie pour Cu et le signal pour Mn (Cu/Mn) ainsi que l'écart-type et la valeur moyenne des rapports.

E.4.7 Tout changement dans les conditions sélectionnées pour le fonctionnement de l'instrument (E.3) ou tout remplacement des éléments de l'instrument entraîne obligatoirement un nouvel établissement des critères pour les essais.

E.5 Remplacement de la zone d'émission du plasma

E.5.1 Commencer chaque phase de l'analyse en suivant les étapes E.4.1 à E.4.5.

E.5.2 En se basant sur les dix mesurages répétés, calculer la valeur moyenne et le rapport pour Cu et Mn (Cu/Mn). Comparer les résultats avec ceux établis en E.4.6.

E.5.3 Si le rapport déterminé en E.5.2 ne s'écarte pas de plus de deux écarts-types de la valeur moyenne déterminée en E.4.6, le plasma est dans des limites acceptables et le réglage n'est pas obligatoire. L'instrument est alors prêt pour l'étalonnage et l'analyse.

E.5.4 Si le rapport déterminé en E.5.2 dépasse de plus de deux écarts-types la valeur moyenne déterminée en E.4.6, il convient alors de prendre des mesures correctives. Régler le débit du gaz porteur de l'échantillon de l'aérosol jusqu'à ce que l'exigence de E.5.3 soit satisfaite. Si on diminue le débit du gaz porteur, on réduit le rapport, alors qu'un débit accru augmente le rapport.