

RECOMMANDATION
INTERNATIONALE

OIML R 100

Edition 1991 (F)

Spectromètres d'absorption atomique pour la mesure
des polluants métalliques dans l'eau

Atomic absorption spectrometers for measuring metal pollutants in water



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:

- 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;
- 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.

La présente publication – référence OIML R 100 (F), édition 1991 – placée sous la responsabilité du TC 16/SC 2 *Pollution de l'eau*, a été approuvée par le Comité International de Métrologie Légale en 1990 pour publication définitive et sanctionnée par la Conférence Internationale de Métrologie Légale en 1992.

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 (0)1 48 78 12 82 et 42 85 27 11
Fax: 33 (0)1 42 82 17 27
E-mail: biml@oiml.org
Internet: www.oiml.org

SPECTROMETRES d'ABSORPTION ATOMIQUE
pour la MESURE des POLLUANTS METALLIQUES dans l'EAU

1 Objet

- 1.1 La présente Recommandation fixe les exigences sur la définition, l'essai et la vérification des performances des spectromètres d'absorption atomique (systèmes SAA) lorsque ces instruments sont utilisés pour la mesure légale des polluants métalliques dans l'eau. Elle n'a pas pour objet d'exclure tout autre moyen d'analyse équivalent. Un système SAA peut être utilisé de manière simple et rapide pour détecter une grande variété de métaux dans les eaux potables, de surface et salines ainsi que dans les rejets industriels et ménagers [1-5]. Les méthodes de mesure ne font pas l'objet de la présente Recommandation; toutefois, on trouvera en Annexe A des références à certaines de ces méthodes.
- 1.2 La présente Recommandation couvre principalement les sources d'atomisation (atomiseurs) à flamme et électrothermiques (à four). Elle décrit aussi brièvement les techniques à génération d'hydrures et à vapeur froide. Les conditions de fonctionnement décrites pour chaque type d'atomiseur concernent les applications à l'analyse des traces.
- 1.3 Il se peut que les performances d'un instrument dépassent les critères minimaux établis dans la présente Recommandation pour ces applications. On peut améliorer l'exactitude et la reproductibilité des mesures en veillant à optimiser les performances de chacun des composants de l'instrument. Le succès de l'opération peut alors dépendre aussi des connaissances de la personne chargée de l'analyse et de son expérience.

2 Application

- 2.1 La présente Recommandation s'applique aux systèmes SAA utilisés pour mesurer les polluants métalliques dans l'eau lors de l'évaluation de la qualité de l'eau et pour vérifier l'efficacité des programmes de contrôle contre la pollution fixés par les lois et les règlements de chaque pays. Ces programmes de contrôle sont généralement conçus de manière à inclure les polluants toxiques et non toxiques des eaux potables, souterraines, de surface et de rejet, afin de vérifier si les niveaux de métaux sont en dessous des limites fixées.
- 2.2 Normalement, un système SAA peut analyser directement une eau exempte de particules après une simple acidification. Toutefois, avant analyse, les rejets industriels et ménagers exigent un traitement pour dissoudre les matières en suspension. On peut aussi, après un prétraitement approprié, analyser des échantillons de boues, de sédiments et autres types de produits solides.

3 Terminologie

Note: Les références [6] et [7] donnent les définitions de termes utilisés dans la présente Recommandation. Cependant, les définitions de certains termes ont été modifiées pour une meilleure adaptation à la présente application.

3.1 Absorbance

Logarithme du rapport entre lumière incidente et lumière transmise; elle est fonction du parcours optique et de la concentration de la substance absorbante.

Note: Le principe de mesure de l'absorbance par l'instrument est la loi de Beer-Lambert.

3.2 Atomiseur

Dispositif qui transforme l'élément à doser en une vapeur atomique.

3.3 Solution à blanc

3.3.1 Solution de référence (d'étalonnage) à blanc

Solution employée pour la mise au zéro d'absorbance du spectromètre; elle consiste normalement en un milieu de dilution pur, tel que de l'eau déminéralisée.

3.3.2 Solution d'essai à blanc

Solution qui contient tous les constituants chimiques, à l'exception de l'élément à doser, dans une concentration identique à celle requise pour la préparation d'une solution étalon de référence de cet élément.

3.4 Solution étalon de référence

Solution qui contient une concentration connue avec exactitude du ou des éléments de dosage intéressants et qui est utilisée pour essayer et étalonner l'instrument.

3.5 Concentration caractéristique/masse caractéristique

Concentration/masse de l'élément à doser nécessaire pour donner un signal d'absorbance de 0,0044, équivalent à une diminution de 1 % de la radiation transmise.

Note: Le terme "sensibilité" est aussi traditionnellement utilisé.

3.6 Limite de détection

Concentration d'un élément qui donne un signal égal à trois fois l'écart-type du bruit de fond, tel qu'il a été déterminé sur une base statistique. C'est la quantité minimale mesurée pour que l'on puisse conclure qu'un élément a effectivement été détecté.

Note: Dans la présente Recommandation, ce terme est relatif à la détermination d'un élément dans une solution de référence sans interférents (perturbations). On établit le bruit de fond en mesurant le signal de sortie pour plusieurs portions d'une solution d'essai à blanc.

3.7 Etendue (domaine) de mesure

Etendue des concentrations d'un élément intéressant en solution, que l'on peut mesurer avec une répétabilité respectant des limites spécifiées.

Note: Une dilution ou une concentration d'une solution de dosage peut être nécessaire pour amener l'élément intéressant dans l'étendue de mesure. L'absorbance du spectromètre est ajustée à zéro en utilisant une solution de référence à blanc.

3.8 Nébuliseur

Dispositif qui transforme un échantillon liquide en aérosol.

3.9 Répétabilité

Etroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages successifs d'une même grandeur mesurée en utilisant le même instrument et dans les mêmes conditions définies, et sur une période de temps relativement courte.

3.10 Programmation de la température

Moyen de contrôle automatique du régime et du temps de montée de la température d'un système SAA à four.

4 Description de l'instrument

4.1 Généralités

Un SAA est basé sur l'absorption par un atome, à son niveau fondamental, de radiations de résonance caractéristiques produites par des atomes du même élément contenus dans une source lumineuse. La lumière absorbée par l'échantillon atomisé est mesurée et reliée à la concentration de l'élément dans l'échantillon. Dans le cas d'atomisation par flamme, on mesure normalement un signal d'absorption dans un état stable et dans le cas d'atomisation par four, on mesure soit la hauteur du pic, soit l'aire du pic d'un signal transitoire. Il peut se produire des perturbations physiques et chimiques de la lumière absorbée par l'élément qui n'ont aucun rapport avec la concentration de l'élément. Il existe un certain nombre de techniques qui éliminent ou minimisent ces perturbations.

4.2 Système SAA à flamme

La Figure 1 illustre les principaux éléments de l'instrument. Les éléments importants sont la source de lumière (A) qui émet le spectre caractéristique à raies étroites de l'élément concerné; la flamme (B) dans laquelle la solution de dosage à analyser est aspirée par le nébuliseur (C) et où les molécules contenant l'élément à doser sont ensuite transformées en atomes par dissociation moléculaire thermique; un monochromateur (D) pour la dispersion de la lumière en longueurs d'onde spectrales spécifiques que l'on peut sélectionner pour l'analyse avec des fentes de largeurs réglables; un photomultiplicateur ou tout autre détecteur approprié (E) qui transforme les photons en un signal électrique; un amplificateur avec système de lecture (F) pour l'affichage ou la mise en mémoire du signal de sortie et le traitement ultérieur des données. Une correction automatique de bruit de fond peut être nécessaire dans le cas d'un système SAA à flamme, surtout pour des longueurs d'onde au-dessous de 300 nm.

4.3 Système SAA à four

L'instrument se compose essentiellement des mêmes éléments de base que le système SAA à flamme, sauf qu'un four, généralement à tube de graphite, remplace la flamme. Un échantillon en solution est déposé dans le four soit directement sur les parois du tube soit sur une plaque de graphite. Dans certains cas il peut être nécessaire de modifier la matrice. La température du four est progressivement élevée de manière programmée pour sécher l'échantillon, carboniser (ou réduire en cendres) le matériau de la matrice et atomiser l'élément. Etant donné que cette méthode est sujette à une absorption non-spécifique, une correction automatique de bruit de fond est nécessaire. On obtient une répétabilité optimale des résultats obtenus en utilisant un dispositif d'introduction automatique de l'échantillon.

Note: La limite de détection d'un système SAA à four est plus petite que celle d'un système à flamme d'un facteur de 10 à 10^3 ; toutefois, la répétabilité des résultats obtenus avec un système SAA à flamme est en générale meilleure que celle obtenue avec un système SAA à four. L'analyse par flamme est plus rapide que l'analyse par four et est moins dépendante de la matrice. Les performances de mesure peuvent diminuer avec le nombre de chauffes (vieillessement). Les changements peuvent dépendre de la nature du tube de graphite.

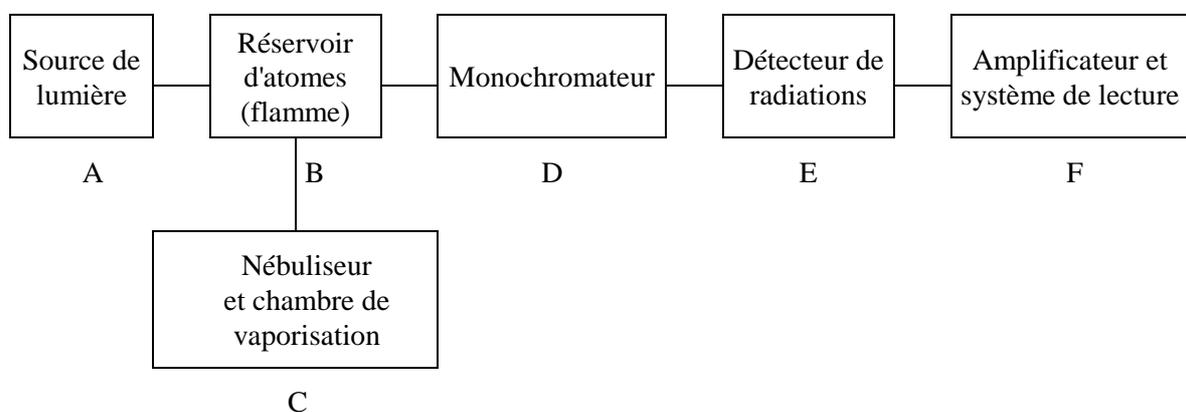


Figure 1 - Schéma d'un spectromètre d'absorption atomique à flamme

4.4 Autres techniques

4.4.1 Système SAA à hydrures

Cette technique est basée sur la génération d'hydrures volatils de l'élément intéressant dans la solution de dosage soumise à l'analyse. On fait réagir la solution de dosage, un acide et un agent réducteur soit sur un prélèvement soit en continu, et l'hydrures qui se dégage est transporté vers un atomiseur par un gaz inerte ou tout autre moyen. Cette technique a l'avantage, par rapport au SAA à flamme, de séparer et d'enrichir l'élément à déterminer et de faire nettement baisser la limite de détection en raison de l'efficacité plus grande de l'introduction de l'échantillon. Cette méthode peut être davantage sujette aux effets de perturbation que l'analyse faite par un système SAA à flamme.

4.4.2 Système SAA à vapeur froide

Ce type d'instrument ne s'applique qu'au mercure pouvant exister à l'état gazeux à température ambiante, à cause de sa pression de vapeur relativement élevée. Un agent réducteur, en général du chlorure d'étain ou du tétrahydrobromate de sodium, est mélangé à une solution acide d'échantillon contenant des traces de mercure ionisé, soit sur un prélèvement, soit en continu. La vapeur de mercure dégagée est alors transportée vers une cellule d'absorption par de l'air ou un gaz inerte. Cette technique de détermination du mercure est plus sensible que celle par système SAA à flamme.

5 Exigences métrologiques

5.1 Pour les éléments importants dans l'analyse des polluants de l'eau, les valeurs de concentration caractéristique (masse caractéristique), de limite de détection et d'étendue de mesure aux longueurs d'onde appropriées sont données pour les divers types de systèmes SAA dans les Tableaux suivants: Tableau I pour SAA à flamme, Tableau II pour SAA à four et Tableau III dans le cas de techniques à hydrures et à vapeur froide. Un système SAA doit atteindre ces exigences de performance minimales pour des éléments à déterminer dans des conditions de mesure optimales compatibles avec la conception de l'instrument et ses conditions assignées de fonctionnement. Des mesurages doivent en conséquence être réalisés pour confirmer ces valeurs en utilisant des solutions de référence à blanc et des solutions étalons de référence exemptes d'interférents.

Note: Dans le cas de solutions de dosage contenant des matériaux autres que l'élément intéressant, il se peut qu'on ne puisse pas obtenir les valeurs de concentration caractéristique, de limites de détection ou d'étendue de mesure données dans les Tableaux.

5.2 L'étendue de mesure d'un instrument est l'étendue d'absorbance dans laquelle la répétabilité des mesurages d'un SAA à flamme est de $\pm 2\%$ (écart-type relatif) et, pour les SAA à four ou autres techniques d'échantillonnage, de $\pm 5\%$ (écart-type relatif).

Note: L'étendue d'absorbance exigée pour la plupart des applications va de 0,05 à 0,5.

5.3 Le spectromètre doit pouvoir couvrir l'étendue de longueurs d'onde allant de 190 nm à 770 nm.

TABLEAU I

CARACTERISTIQUES METROLOGIQUES D'UN SYSTEME SAA A FLAMME

Eléments	Longueur d'onde (nm)	Type de flamme ^a	Concentration caractéristique ^b (mg/L)	Limite de détection (mg/L)	Etendue de mesure (mg/L)
Aluminium	309,3	NA	1,0	0,05	10 - 100
Antimoine	217,6	AA	0,4	0,08	4 - 40
Arsenic	193,7	AA ou NA	1,0	0,25	10 - 100
Baryum	553,6	NA	0,5	0,02	5 - 50
Béryllium	234,9	NA	0,03	0,002	0,3 - 3
Cadmium	228,8	AA	0,03	0,002	0,3 - 3
Calcium	422,7	AA ou NA	0,1	0,004	1 - 10
Chrome	357,9	AA ou NA	0,08	0,005	0,8 - 8
Cobalt	240,7	AA	0,12	0,008	1,2 - 12
Cuivre	324,7	AA	0,03	0,003	0,8 - 8
Fer	248,3	AA	0,1	0,006	1,0 - 10
Plomb	283,3	AA	0,5	0,05	5 - 50
Lithium	670,8	AA	0,04	0,002	0,4 - 4
Magnésium	285,2	AA	0,008	0,0005	0,08 - 0,8
Molybdène	313,3	NA	0,7	0,1	7 - 70
Nickel	232,0	AA	0,15	0,02	1,5 - 15
Sélénium	196,0	AA ou NA	0,6	0,2	6 - 60
Argent	328,1	AA	0,06	0,002	0,6 - 6
Sodium	589,0	AA	0,015	0,0008	0,15 - 1,5
Strontium	460,7	AA ou NA	0,16	0,012	1,6 - 16
Vanadium	318,4	NA	2,0	0,1	20 - 200
Zinc	213,9	AA	0,02	0,002	0,2 - 2

a. Les symboles AA et AN représentent les flammes air-acétylène et acétylène-proxyde d'azote.

b. Ce terme est traditionnellement appelé "sensibilité".

Note: Les éléments sont classés dans l'ordre alphabétique anglais.

TABLEAU II

CARACTERISTIQUES METROLOGIQUES D'UN SYSTEME SAA A FOUR

Eléments	Longueur d'onde (nm)	Masse / Concentration caractéristique		Limite de détection ^a (µg/L)	Etendue de mesure (µg/L)
		(pg)	(µg/L) ^a		
Aluminium	309,3	8	0,4	0,2	4 - 40
Antimoine	217,6	22	1,1	0,8	11 - 110
Arsenic	193,7	20	1	1	10 - 100
Baryum	553,6	8	0,4	0,2	4 - 40
Béryllium	234,9	2	0,1	0,03	1 - 10
Cadmium	228,8	0,4	0,02	0,03	0,2 - 2
Chrome	357,9	8	0,4	0,1	4 - 40
Cobalt	240,7	16	0,8	0,2	8 - 80
Cuivre	324,7	8	0,4	0,2	4 - 40
Fer	248,3	6	0,3	0,2	3 - 30
Plomb	283,3	24	1,2	0,3	12 - 120
Magnésium	285,2	0,2	0,01	0,004	0,1 - 1,0
Molybdène	313,3	24	1,2	0,45	12 - 120
Nickel	232,0	40	2	1	20 - 200
Sélénium	196,0	16	0,8	2,5	8 - 80
Argent	328,1	1	0,05	0,05	0,5 - 5
Vanadium	318,4	80	4	4	40 - 400
Zinc	213,9	0,6	0,03	0,03	0,3 - 3

a. Une solution de dosage type est de 10 à 20 µL. Les valeurs dans ce Tableau sont basées sur la masse absolue et la concentration pour une solution de dosage de 20 µL. Dans le cas de solutions de dosage de volumes différents, il faut ajuster les valeurs en conséquence.

Note: Les éléments sont classés dans l'ordre alphabétique anglais.

TABLEAU III

CARACTERISTIQUES METROLOGIQUES D'UN SYSTEME SAA UTILISANT
DES TECHNIQUES A HYDRURE ET A VAPEUR FROIDE^a

Eléments	Longueur d'onde (nm)	Concentration caractéristique (µg/L)	Limite de détection (µg/L)	Etendue de mesure (µg/L) ^b
Arsenic	193,7	0,04	0,15	0,4 - 4
Antimoine	217,6	0,08	0,24	0,8 - 80
Mercure	253,7	0,8	0,2	8 - 80
Sélénium	196,0	0,06	0,24	0,6 - 6
Etain	286,3	0,4	1,0	4 - 40

- a. Le mercure doit être déterminé par la technique à vapeur froide (voir référence 8). Les autres éléments énumérés doivent être déterminés par la technique à hydrures. Ce Tableau s'applique à la détermination d'éléments dans des solutions de dosage en utilisant des prélèvements; toutefois, des instruments fonctionnant en continu peuvent avoir des caractéristiques métrologiques légèrement différentes de celles données ici.
- b. Les valeurs données dans ce Tableau sont basées sur une quantité d'échantillon de 50 mL et sur la détermination des éléments dans les conditions optimales. Cependant, vu la grande sensibilité de la technique à hydrures, une solution de dosage de 50 mL est rarement nécessaire; en général, des solutions de dosage ayant de volumes de 1 mL ou moins suffisent pour permettre l'analyse dans l'étendue de mesure (voir référence 1).

Note: Les éléments sont classés dans l'ordre alphabétique anglais.

6 Exigences techniques

6.1 Atomiseurs

6.1.1 L'atomiseur à flamme doit être du type nébuliseur/à prémélange, dans lequel l'échantillon liquide est vaporisé dans une chambre à mélange où l'échantillon, sous forme d'aérosol, et l'oxydant sont mélangés au combustible. Les analyses doivent être effectuées avec des flammes composées soit d'air et d'acétylène (pour des températures jusqu'à 2 300 °C), soit d'acétylène et de protoxyde d'azote (pour des températures jusqu'à 2 900 °C). Le Tableau I donne des recommandations pour déterminer les différents éléments. Il faut disposer d'air comprimé, d'acétylène et de protoxyde d'azote à une pression et à un taux de pureté suffisants. On doit utiliser de l'air comprimé sec; on ne doit pas se servir d'air comprimé respiratoire, ni de mélange d'azote et d'oxygène; on ne doit pas non plus employer des canalisations ou des raccords de cuivre comme conduites pour l'acétylène.

6.1.2 Un système SAA à four doit permettre d'atteindre les températures nécessaires pour atomiser l'élément intéressant dans l'échantillon. Il doit être possible de programmer plusieurs températures du four pour sécher les échantillons, éliminer les composants de la matrice par pyrolyse ou transformation en cendre, et atomiser l'élément intéressant. La programmation de la température du four doit permettre d'accroître celle-ci de manière continue à une vitesse variable ou pas à pas. Un moyen de correction automatique de bruit de fond doit être disponible au cours de l'analyse.

6.1.3 Dans la technique à hydrures, on devrait disposer d'un moyen pour atomiser les hydrures selon l'une des trois méthodes suivantes:

- (a) introduction directe dans une flamme froide (par exemple argon-hydrogène),
- (b) transport par l'argon dans un tube en silice à long parcours optique chauffé par une flamme d'air-acétylène, ou
- (c) transport similaire dans un tube en silice à long parcours optique chauffé électriquement [9].

6.1.4 Dans la technique à vapeur froide pour le mercure, les atomes produits devraient être transportés vers la cellule d'absorption par l'une des méthodes suivantes:

- (a) un circuit fermé dans lequel on pompe constamment de l'air qui passe par le récipient à réaction et la cellule d'absorption,
- (b) un procédé direct de bullage d'air ou d'un gaz inerte qui circule du récipient à réaction vers la cellule d'absorption,
- (c) un système d'écoulement continu dans lequel un gaz de transport inerte transporte les vapeurs de mercure vers la cellule d'absorption après séparation des produits gazeux du liquide de réaction par un séparateur gaz/liquide [8].

Note: Dans les systèmes à circuit fermé et à écoulement continu, le signal de sortie s'élève jusqu'à un plateau et y reste alors qu'avec le processus direct, le signal de sortie s'élève à un pic puis retombe à la ligne zéro.

6.2 Sources de lumière

6.2.1 La lampe utilisée pour déterminer un élément dans un échantillon doit être d'un des types suivants: à cathode creuse, à décharge par surtension ou à excitation (sans électrodes). On peut se servir de lampes à simple élément ou multi-éléments.

6.2.2 La lumière émise par la source doit être modulée soit électriquement soit mécaniquement avant d'interagir avec les atomes émanant de l'atomiseur. Le détecteur doit être accordé à la même fréquence de modulation.

6.3 Système optique

6.3.1 Le système optique utilisé peut être à faisceau simple ou double.

6.3.2 Le monochromateur doit être pourvu de fentes pouvant être présélectionnées ou réglées de manière à choisir la largeur de bande voulue pour la longueur d'onde de l'élément à déterminer afin de satisfaire aux exigences du point 5.1.

6.4 Le détecteur de lumière utilisé doit être choisi de manière à ce que sa réponse spectrale s'accorde à la gamme des longueurs d'onde des éléments à déterminer.

6.5 Systèmes d'affichage

6.5.1 On doit disposer d'un affichage numérique ou analogique de l'absorbance de l'élément à déterminer et de temps d'intégration variables. On devrait aussi disposer d'un moyen de compensation pour la relation non-linéaire entre absorbance et concentration.

Note: On peut aussi utiliser un tube cathodique pour l'affichage.

6.5.2 Pour le raccordement à des systèmes informatisés externes, on devrait pouvoir sortir les données sur une voie standard de communication par exemple du type EIA RS-232C [9] ou IEEE-488 [10]. On peut utiliser un système informatisé pour le stockage et la visualisation des signaux de sortie du système SAA, le traitement des données et leur analyse ainsi que le contrôle des instruments.

6.6 Les indications suivantes doivent être attachées de façon visible à tous les composants importants d'un système SAA:

- nom du fabricant,
- modèle de l'instrument, numéro de série et date de fabrication (année et mois),
- exigences sur la tension, la fréquence et l'intensité.

Note: Des étiquettes ou déclarations relatives à la sécurité du personnel et aux émissions d'interférences en fréquences radio devraient être fournies conformément aux réglementations nationales.

7 Instructions pratiques

7.1 Les spectromètres à absorption atomique utilisent de hautes tensions et des températures élevées en fonctionnement normal. Des étiquettes d'avertissement doivent être placées bien en évidence sur l'instrument pour alerter l'utilisateur des dangers éventuels (voir 6.6). L'installation de l'instrument et son fonctionnement doivent être compatibles avec les réglementations nationales relatives à la sécurité, tout particulièrement en ce qui concerne les flammes et les gaz comprimés.

7.2 Les fabricants de systèmes SAA doivent fournir des manuels qui décrivent les conditions requises pour l'installation, le fonctionnement et la maintenance de routine. Des manuels de service doivent être disponibles à la demande.

Note: Les constructeurs peuvent aussi fournir des manuels de méthodes analytiques.

7.3 Avant l'installation d'un système SAA, tous les facteurs qui ont trait à l'environnement dans le laboratoire doivent être pris en considération. Les constructeurs doivent fournir les spécifications relatives à la consommation électrique, y compris les écarts tolérés sur la tension et la fréquence du secteur. L'information doit aussi comprendre les données sur la dissipation de chaleur et les conditions de fonctionnement pour la température et l'humidité ambiantes et pour l'évacuation des gaz.

8 Contrôles métrologiques

8.1 Considérations générales

8.1.1 Un spectromètre d'absorption atomique est un instrument complexe, qui comprend différents types d'atomiseurs, de sources lumineuses, de dispositifs optiques et de dispositifs de sortie. Les principaux éléments utilisés dépendent de la méthode jugée appropriée pour l'analyse d'un échantillon spécifique par l'organe national responsable du contrôle de pollution. En conséquence, les contrôles traditionnels de métrologie légale de vérifications primitives et ultérieures peuvent ne pas s'appliquer à ces instruments. Cependant, les organes nationaux responsables du contrôle de pollution devraient adopter au minimum les procédures de contrôle spécifiées au point 8.2, comme moyen d'assurer l'intégrité métrologique des systèmes SAA.

8.1.2 Des procédures de contrôle pour les méthodes particulières d'analyse devraient aussi être établies par l'organe national responsable du contrôle de pollution. Lorsque ces procédures de contrôle sont en place, l'organe national devrait envisager les moyens nécessaires pour reconnaître tous laboratoires qui utilisent un système SAA pour le mesurage des polluants. De tels moyens peuvent comprendre: accréditation du laboratoire utilisateur, auto-certification par le laboratoire utilisateur, essais d'aptitude par intercomparaisons de la qualité des mesurages parmi les laboratoires utilisateurs.

8.2 Procédures de contrôle

8.2.1 On doit conserver une fiche pour chaque système SAA contenant les informations suivantes, classées par ordre chronologique:

- résultats des essais de performance initiaux, de routine et globaux,
- identification de la solution étalon de référence, des conditions d'atomisation, des conditions de fonctionnement et de mesure et du système de données utilisés pour tous les essais,
- identification du ou des opérateur(s) de l'instrument lors des essais,
- description des défauts de fonctionnement et des remèdes apportés,
- étendue des opérations de maintenance et de réparation.

8.2.2 On doit faire un essai initial du système SAA au moment de son installation en suivant les instructions du constructeur. Les résultats de cet essai doivent se situer à l'intérieur des spécifications données par le constructeur.

8.2.3 Pour un essai de routine, on devrait utiliser quotidiennement une solution étalon de référence avec une fiche de contrôle de qualité pour vérifier l'étendue de mesure de l'instrument sur une période de temps prolongée.

8.2.4 Un essai global du système SAA complet devrait être fréquemment effectué, par exemple une fois pendant chaque période de travail, en utilisant des solutions étalons de référence adaptées à la méthode d'analyse du ou des éléments intéressants. L'Annexe B décrit un essai de performance approprié pour un système SAA complet.

Note: Des matériaux de référence et matériaux de référence certifiés appropriés peuvent être obtenus comme indiqué dans les références [12] et [13].

8.2.5 L'organe national responsable devrait publier des procédures de contrôle spécifiant les essais de performance et les procédures d'étalonnage pour les systèmes SAA destinés aux méthodes d'analyse de polluants spécifiques. L'intervalle de temps entre les essais devrait également être spécifié selon les cas.

REFERENCES

- [1] Welz, Bernhard, *Atomic Absorption Spectrometry*, Second Edition, VCH Publishers, Weinheim, FRG and Deerfield Beach, FL USA (1985). ISBN-0-89573-418-4
- [2] Cattle, John Edward, Editor, *Atomic Absorption Spectrometry*, Elsevier, New York (1982). ISBN-0-444-42015-0
- [3] Standing Committee of Analysts, Department of the Environment, U.K., "Atomic Absorption Spectrophotometry, An Essay Review", Her Majesty's Stationary Office (1979).
- [4] Standing Committee of Analysts, "A General Introduction to Electrothermal Atomisation Atomic Absorption Spectrophotometry", Her Majesty's Stationary Office, London (1986).
- [5] ASTM D3919-80, Practice for "Measuring Trace Elements in Water by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry", Annual Book of Standards, Vol.11.01, ASTM, Philadelphia (1986). ISBN-0-8031-1140-1
- [6] Groupe mixte BIPM, CEI, ISO, et OIML, *Vocabulaire International des Termes Fondamentaux et Généraux de Métrologie*, ISO (1984).
- [7] ISO 6955:1982 *Méthodes d'analyse par spectroscopie - Emission de flamme, absorption atomique et fluorescence atomique - Vocabulaire*.
- [8] ASTM D3223-80, Test Method for "Total Mercury in Water", Annual Book of Standards, Vol. 11.01, ASTM Philadelphia (1986). ISBN-0-8031-1140-1
- [9] Standing Committee of Analysts, Department of the Environment, U.K., "A Note on the Use of Hydride Generator Kits", Her Majesty's Stationary Office, London (1987).
- [10] EIA RS-232-69, "Interface Between Data Terminal Equipment and Data Communication Equipment Employing Serial Binary Data Interchange" (Including Bulletin n° 9, Application Notes; R 1981) Electronic Industries Association, Washington, D.C. EIA-232-0-1986.
- [11] IEEE 488-78, "Digital Interface for Programmable Instrumentation" (and Supplement 488A-80), Institute of Electrical and Electronic Engineers, New York, NY.
- [12] ISO, *Répertoire des matériaux de référence certifiés*, Dernière édition, Genève, Suisse.
- [13] United States National Institute of Standards and Technology (NIST), *Standard Reference Material Catalogue*, Latest Edition, Gaithersburg, MD 20899, USA.

ANNEXE A

REFERENCES A DES METHODES D'ANALYSE

- A.1 Joint Editorial Board, American Public Health Association, American Water Works Administration, and Water Pollution Control Federation, *Standard Methods for Examination of Water and Waste Water*, Latest Edition. ISBN-0-87553-131-8
- A.2 U.S. Environmental Protection Agency, *Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes*, EPA-600/4-79-020 (1979). 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, Latest Edition. ISBN-0-935584-24-2
- A.5 U.K. Standing Committee of Analysts, *Methods of the Examination of Waters and Associated Materials* (in series), HMSO, London.
- A.6 ASTM, Annual Book of Standards on Water, Vol.11.01 (1986). ISBN-0-8031-1139-8
- A.7 ISO, Normes de ISO/TC 147 "Qualité de l'eau".

ANNEXE B
(Obligatoire)

ESSAI DE PERFORMANCE D'UN SYSTEME A SPECTROMETRE
D'ABSORPTION ATOMIQUE COMPLET

- B.1 Cette procédure d'essai consiste en la mesure d'une trace de cuivre dans une solution aqueuse.
- B.2 Le but de cet essai est de fournir un essai de performance pour l'ensemble d'un système SAA. Cela recouvre les exigences pour un système SAA qui utilise, pour atomiser l'échantillon, soit une flamme (B.3), soit un four (B.4). Les résultats de l'essai devraient correspondre aux exigences du point 5 de la présente Recommandation.
- B.3 Procédure d'essai pour atomisation par flamme
- B.3.1 Le matériel doit comprendre: (a) une lampe à cathode creuse en cuivre, (b) une solution étalon de référence de cuivre à 2 mg/L dans 0,1 % de HNO₃ et (c) une solution d'essai à blanc de 0,1 % de HNO₃.
- B.3.2 Vérification de la concentration caractéristique
- B.3.2.1 Procédure. Installer le système SAA pour la détermination du cuivre en se servant de la longueur d'onde de 324,7 nm et d'une flamme air-acétylène, et ajuster les paramètres de l'instrument comme le recommande le constructeur. Aspirer dans la flamme la solution d'essai à blanc et régler l'instrument à zéro. Aspirer la solution de référence de cuivre dans la flamme.
- B.3.2.2 Résultats admissibles. Le signal qui résulte de la solution étalon de référence de cuivre à 2 mg/L doit être au moins de 0,1 unité d'absorbance pour un système à brûleur à prémélange et dispositif de triage et de 0,2 unités d'absorbance pour un système à brûleur à prémélange et impact.
- B.3.3 Vérification de la répétabilité
- B.3.3.1 Procédure. Utiliser les mêmes conditions qu'en B.3.2 et fixer un temps d'intégration de 4 secondes pour le signal de sortie. Effectuer quatre séries de mesures de l'absorbance - chacune de 10 mesures, de la solution étalon de référence de cuivre à 2 mg/L. Calculer la moyenne et l'écart-type de l'absorbance pour chacune des quatre séries de données.
- B.3.3.2 Résultats admissibles. L'écart-type, exprimé en tant que coefficient de variation, pour chaque série de données, devrait être inférieur à 3,5 %.

B.3.4 Vérification de la limite de détection

B.3.4.1 Procédure. Utiliser les mêmes conditions qu'en B.3.2 et B.3.3 pour la mesure de la solution de référence à blanc avec 0,1 % de HNO₃. Mesurer l'absorbance ou étalonner l'instrument de manière à lire 2,000 quand on utilise la solution étalon de référence de cuivre à 2 mg/L. Prendre 4 séries de 10 lectures du signal de sortie pour la solution étalon de référence à blanc. Calculer la moyenne et l'écart-type de chacune des quatre séries de données.

B.3.4.2 Résultats admissibles. Multiplier par 3 l'écart-type de chacune des quatre séries de données. Chaque résultat, rapporté au signal de sortie pour la solution étalon de référence de cuivre de B.3.4.1, doit être inférieur ou égal à 0,003 mg/L.

B.4 Procédure d'essai pour atomisation par four

B.4.1 Le matériel doit comprendre: (a) une lampe à cathode creuse en cuivre, (b) des solutions étalon de référence de cuivre à 2 µg/L et 10 µg/L dans 0,1 % de HNO₃, (c) une solution étalon de référence à blanc de 0,1 % de HNO₃, (d) une micropipette de 20 µL ou un dispositif automatique pour échantillonnage capable de fournir 20 µL.

B.4.2 Vérification de la masse caractéristique

B.4.2.1 Procédure. Installer le système SAA en utilisant une longueur d'onde de 324,7 nm et ajuster les paramètres de l'instrument d'après les recommandations du constructeur. Utiliser dans le four un tube de graphite enduit pyrolytiquement ou un tube équivalent; ajuster les paramètres de fonctionnement du four comme recommandé par le constructeur et régler, selon nécessités, le dispositif de correction de bruit de fond. Pipeter 20 µL de la solution de référence de cuivre à 10 µg/L dans le four, atomiser cet échantillon et mesurer la hauteur ou l'aire du pic de sortie du signal en unités d'absorbance. De même, pipeter 20 µL de la solution de référence à blanc à 0,1 % de HNO₃ dans le four, atomiser et mesurer l'absorbance de sortie.

B.4.2.2 Résultats admissibles. La différence entre les signaux de sortie provenant de la solution étalon de référence de cuivre et ceux provenant de la solution de référence à blanc doit être d'au moins 0,08 unité d'absorbance.

B.4.3 Vérification de la limite de détection

B.4.3.1 Procédure. Utiliser les mêmes conditions qu'en B.4.2. Mesurer l'absorbance ou étalonner l'instrument de manière à lire 2,000 en utilisant 20 µL de la solution étalon de référence de cuivre à 2 µg/L. Prendre 10 lectures du signal de sortie provenant de l'atomisation de prélèvements de 20 µL de solution de référence à blanc à 0,1 % de HNO₃. Déterminer la moyenne et l'écart-type de cette série de données.

B.4.3.2 Résultats admissibles. Multiplier par 3 l'écart-type obtenu en B.4.3.1. Les résultats, rapportés au signal de sortie pour la solution étalon de référence de cuivre de B.4.3.1, doivent être inférieurs ou égaux à 0,2 µg/L pour le prélèvement de 20 µL.

TABLE des MATIERES

1	Objet	3
2	Application	3
3	Terminologie	4
4	Description de l'instrument.....	5
5	Exigences métrologiques.....	7
6	Exigences techniques	10
7	Instructions pratiques	12
8	Contrôles métrologiques.....	13
	Références.....	15
Annexe A	Références à des méthodes d'analyse	16
Annexe B	Essai de performance d'un système à spectromètre d'absorption atomique complet.....	17