



SOP/TRA/ANA/02 Vnr : 13 Datum/Date : 04/02/14 Pg 1/21
Titel/Titre : Het bepalen van arseen (As), cadmium (Cd), koper (Cu), lood (Pb) en zink (Zn) / Dosage de l'arsenic (As), du cadmium (Cd), du cuivre (Cu), du plomb (Pb) et du zinc (Zn).

Doel / Objet :

Deze instructie heeft tot doel het bepalen van arseen (As), cadmium (Cd), koper (Cu), lood (Pb) en zink (Zn) in voedingsstoffen.

Cette instruction a pour objet le dosage de l'arsenic (As), du cadmium (Cd), du cuivre (Cu), du plomb (Pb) et du zinc (Zn) dans les denrées alimentaires.

Toepassingsgebied / Domaine d'application :

Deze instructie is van toepassing voor voedingsstoffen in het algemeen.

Cette instruction s'applique aux denrées alimentaires en général.

**Bestemmingen / Destinataires : zie distributielijst /
Voir liste de distribution**

Aantal copies in omloop / Copies en circulation : 5

Historiek / Historique

Vnr	Datum vrijgave Date d'application	Reden(en) wijziging / Motif(s) de changement
01	28/10/05	Eerste editie / Première édition
02	11/01/06	Na opmerkingen interne audit / Suite aux remarques audit interne
03	04/10/06	Na opmerkingen toezicht audit Belac Suite aux remarques de l'audit de contrôle Belac
04	12/09/08	Na opmerkingen toezicht audit Belac Suite aux remarques de l'audit de contrôle Belac
05	04/09/09	Na opmerkingen interne audit / Suite aux remarques audit interne
06	09/02/10	Na opmerkingen interne audit / Suite aux remarques audit interne
07	15/02/11	Uitbreiding koper, zink en VARIAN ICP-MS / Extension cuivre, zinc et ICP-MS VARIAN
08	05/08/11	Na opmerkingen audit Belac / Suite aux remarques de l'audit Belac
09	13/08/12	Na opmerkingen interne audit / Suite aux remarques audit interne
10	22/02/13	Na opmerkingen interne audit / Suite aux remarques audit interne
11	24/04/13	Uitbreiding voor de bepaling van Pb in melk/ Extension au dosage du Pb dans le lait
12	26/11/13	Wijziging van tabel 1 / Changement du tableau 1
13	04/02/14	Na opmerkingen audit Belac (overeenstemming FR en NL en taalfouten) Suite aux remarques de l'audit Belac (cohérence FR et NL et fautes de langage)

	Auteur	Kwaliteitsverantwoordelijke Responsable Qualité	Technisch verantwoordelijke Responsable technique
Naam / Nom	Ruttens A.	Knapen K.	Ruttens A.



1. DOEL

Deze instructie heeft tot doel het bepalen van arseen (As), cadmium (Cd), koper (Cu), lood (Pb) en zink (Zn) in voedingsstoffen.

2. TOEPASSINGSGBIED

Deze instructie is van toepassing voor voedingsstoffen in het algemeen.

3. DEFINITIES, AFKORTINGEN, REFERENTIES EN NORMEN

3.1. Afkortingen

As: arseen

Cd: cadmium

Cu: koper

Pb: lood

Zn: zink

ICP-MS: Inductief gekoppeld plasma gekoppeld aan een massaspectrometer

RBS 25: detergent voor laboratoria

L: liter

mL: mililiter

μ L: microliter

kg: kilogram

g: gram

μ g: microgram

HNO₃ : salpeterzuur

CRM: gecertificeerd referentiemateriaal

Ar : argon

CRI gas : H₂ = waterstof of He = helium; gassen voor de "collision-reaction interface"

Solution VAR TS : multi-element tuning solution

3.2. Referenties

Directive 2002/657/EC van 12/08/2002 (publicatie datum : 17/08/2002), betreffende de performantie van analytische methoden en de interpretatie van resultaten, ter implementatie van Council Directive 96/23/EC. Official Journal of the European Communities L221/8 (2002).

SOP/TRA/PRE/01 : Voorbereiding van de stalen voor de bepaling van spoorelementen

PRO/5.5/01 : interne controles

4. PRINCIPE

4.1 Voorbereiding

De voorbereiding en homogenisering van de stalen maakt deel uit van de SOP/TRA/PRE/01.

Het gehomogeniseerde staal wordt in de mineralisatiereciënten gebracht. Na toevoeging van salpeterzuur worden deze hermetisch gesloten en in de houder van een mineralisatieapparaat met microgolffverwarming geplaatst. De ontsluiting van de stalen wordt verzekerd door de toepassing van een doeltreffend opwarmingsprogramma en het synergetisch effect van temperatuur en druk in de reciënten. Na de ontsluiting worden de oplossingen verdund volgens de vereisten van de analyse.

4.2 Meting

De blanco's, de ijkstandaarden en de oplossingen van de gemineraliseerde stalen worden in de houders van een monsterwisselaar geplaatst. Het geheel van het systeem ICP-MS en van de analyse zelf worden gestuurd door een programma onder Windows (Plasmalab of ICP-MS expert), dat toelaat de functies van de monsterwisselaar en het meetapparaat te sturen evenals de interpretatie, behandeling en archivering van de ruwe resultaten.



1. OBJET

Cette instruction a pour objet le dosage de l'arsenic (As), du cadmium (Cd), du cuivre (Cu), du plomb (Pb) et du zinc (Zn) dans les denrées alimentaires.

2. DOMAINE D'APPLICATION

Cette instruction s'applique aux denrées alimentaires en général.

3. DEFINITIONS, ABBREVIATIONS, REFERENCES ET NORMES.

3.1. Abréviations

As: arsenic

Cd: cadmium

Cu: cuivre

Pb: plomb

Zn: zinc

ICP-MS : spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif

RBS 25 : détergent professionnel

L : litre

mL : millilitre

µL : microlitre

kg : kilogramme

g : gramme

µg : microgramme

HNO₃ : acide nitrique

MRC : matériau de référence certifié

Ar : argon

Gaz CRI : H₂ = hydrogène ou He = hélium, gaz pour le « collision reaction interface »

Solution VAR TS : multi-element tuning solution

3.2. Références

Directive 2002/657/EC de 12/08/2002 (date de publication: 17/08/2002), concernant la performance des méthodes analytique et l'interprétation des résultats, implémentant la directive 96/23/EC. Official Journal of the European Communities L221/8 (2002).

SOP/TRA/PRE/01 : Préparation des échantillons pour le dosage des éléments traces.

PRO/5.5/01 : contrôles internes

4. PRINCIPE

4.1. Préparation

La préparation et l'homogénéisation sont décrites dans la SOP/TRA/PRE/01.

Après homogénéisation les échantillons sont introduits dans des récipients de minéralisation. Après ajout d'acide nitrique, ces derniers sont hermétiquement fermés et placés dans l'enceinte d'un minéralisateur avec chauffage micro-ondes. L'application d'un programme de chauffe adéquat assure ensuite la digestion des échantillons grâce à l'effet synergique de la température et des pressions développées dans les récipients. Après digestion et refroidissement, les échantillons en solution sont dilués en fonction des besoins de l'analyse.

4.2 Mesure

Les blancs, les étalons et les solutions d'échantillons sont placés dans les racks d'un passeur d'échantillons. L'ensemble du système ICP-MS et l'analyse elle-même sont gérés par un programme sous Windows (Plasmalab ou ICP-MS expert) qui permet de piloter et de contrôler toutes les fonctions du passeur d'échantillon et de l'appareil de mesure ainsi que l'interprétation, le traitement et l'archivage des résultats bruts.



5. VALIDATIEPARAMETERS

Zie validatiedossier

6. GOEDEREN

6.1. Klein laboratoriummateriaal

Mineralisatierecipiënten (maken deel uit van het mineralisatieapparaat, zie Uitrusting)

Analysebuisjes

Conische buisjes

Maatkolven

Micropipetten + tips

Latex handschoenen

Spatel

Mes

6.2. Specifieke reagentia

RBS 25. Bewaren bij omgevingstemperatuur ($20 \pm 5^\circ\text{C}$)

Salpeterzuur HNO_3 (65%), kwaliteit extra pur. Bewaren bij omgevingstemperatuur ($20 \pm 5^\circ\text{C}$)

Tuning oplossing VAR TS, Varian, multi-element oplossing à $10 \mu\text{g/mL}$. Bewaren bij omgevingstemperatuur ($20 \pm 5^\circ\text{C}$)

6.3. Referentiematerialen

CRM: gelyofiliseerde voedingsstoffen (melk, dierlijke producten, plantaardige producten) en water. Bewaren bij omgevingstemperatuur ($20 \pm 5^\circ\text{C}$) of in de koelkast ($5^\circ \pm 3^\circ\text{C}$).

Multi-element stock oplossing A: Aquous calibration solution containing As, Cd, Pb, Cu, Zn,....($100 \pm 0.2 \text{ mg/L}$)

7. UITRUSTINGEN

- Analytische balans
- Microgolfoven
- Mixer
- ICP-MS
- Koelkast ($5 \pm 3^\circ\text{C}$)
- Diepvries ($< -16^\circ\text{C}$)

8. WERKWIJZE

8.1 Reiniging

- *Recipiënten voor mineralisatie:* toevoegen van 10 mL HNO_3 25 %, de buizen sluiten en in de mineralisator plaatsen. Het normale verwarmingsprogramma maten lopen (zie verder).
Na afkoelen worden de recipiënten en de stoppen 2 maal gespoeld met gedistilleerd water, de recipiënten worden gesloten waarna ze terug klaar zijn voor een nieuwe mineralisatie. In het geval er vetten neergeslagen zijn na mineralisatie van bepaalde types stalen, worden de buizen eerst gereinigd met aceton alvorens de hier beschreven reinigingscyclus uit te voeren.
- *Analysebuisjes 100x16* (voor de monsterwisselaar): 3 spoelingen met de te meten oplossing
- *Conische buisjes 50 mL* (voor de monsterwisselaar, plaatsen voor de ijkstandaarden): 3 spoelingen met de te meten oplossing.
- *Maatkolven voor het bereiden van de standaarden:* dezelfde maatkolven gebruiken bij elke bereiding. Deze moeten gevuld blijven met water tussen twee bereidingen. Voor het gebruik, 3 maal spoelen met water.
- *Punten van micropipetten:* spoelen met de oplossing die moet gepipeteerd worden.



5. PARAMETRES DE VALIDATION

Voir dossier de validation.

6. FOURNITURES

6.1. Petit matériel de laboratoire

Récipients de minéralisation (faisant partie du minéralisateur, voir Equipement)

Tubes d'analyses

Tubes coniques

Ballons jaugés

Micropipettes + tips

Gants en latex

Spatule

Couteau

6.2. Réactifs spécifiques

RBS 25. Conservation à température ambiante ($20 \pm 5^\circ\text{C}$)

Acide nitrique HNO_3 (65%), qualité extra pur. Conservation à température ambiante ($20 \pm 5^\circ\text{C}$)

Solution de tuning VAR TS, Varian, solution multi-élément à $10 \mu\text{g}/\text{mL}$. Conservation à température ambiante ($20 \pm 5^\circ\text{C}$)

6.3. Matériaux de référence

CRM : produits alimentaires lyophilisés (lait, produits animaux, produits végétaux) et eau. Conservation à température ambiante ($20 \pm 5^\circ\text{C}$) ou dans le frigo ($5^\circ \pm 3^\circ\text{C}$)

Solution mère multi-éléments A: Aqueous calibration solution containing As, Cd, Pb, Cu, Zn,....($100 \pm 0.2 \text{ mg}/\text{L}$)

7. EQUIPEMENTS

- Balance analytique
- Four à micro-ondes
- Mixeur
- ICP-MS
- Frigo ($5 \pm 3^\circ\text{C}$)
- Congélateur ($< -16^\circ\text{C}$)

8. INSTRUCTION.

8.1. Nettoyage

- *Récipients de minéralisation* : ajouter 10 mL d' HNO_3 à 25%, fermer les tubes, les placer dans le minéralisateur. Appliquer le programme habituel de chauffe (voir plus loin). Après refroidissement, rincer 2x les récipients et les bouchons à l'eau, fermer les récipients qui sont ainsi prêt à la minéralisation. En cas de dépôt graisseux après la minéralisation de certains types d'échantillons, nettoyer l'intérieur des récipients à l'acétone avant de procéder au nettoyage décrit.
- *Tubes d'analyse 100x16* (pour échantillonneur) : 3 rinçages à la solution qu'ils doivent contenir.
- *Tubes coniques 50 mL* (pour échantillonneur, emplacement des étalons) : 3 rinçages à la solution qu'ils doivent contenir.
- *Ballons jaugés pour la préparation des étalons* : utilisation des mêmes ballons à chaque préparation. Ceux-ci doivent être en permanence remplis d'eau entre les préparations. Avant emploi, 3 rinçages à l'eau.
- *Pointes pour micropipettes* : rinçage avec la solution qu'elles doivent transférer.



- *Mixer*: spoelen van de recipiënt met leidingwater om vaste deeltjes te verwijderen. RBS 2 % toevoegen tot het niveau van de messen. Het recipiënt goed sluiten en de mixer gedurende 20 seconden laten werken. Het recipiënt spoelen met leidingwater tot de verwijdering van het schuim van het detergent. De behandeling twee maal herhalen met dubbel gedistilleerd water.

8.2. Voorbereiding van de stalen

- In het mineralisatierecipiënt wordt een bepaalde hoeveelheid gehomogeniseerd staal gebracht. De af te wegen hoeveelheid varieert in functie van het type staal; de aanwijzingen hieromtrent zijn terug te vinden in het validatiedossier. Het juiste gewicht wordt genoteerd in een EXCEL-file waarin tevens de verdunningsfactor (VF) van het staal berekend wordt (cfr infra). Deze file bevindt zich in een folder op de server 71/.../'jaar' en heeft als naam 'analyses ac+ nummer van de maand', vb. 'Analyses ac01' voor de analyses uitgevoerd in de maand januari).
- Na toevoeging van 4,00 mL (=5,6g want $d=1,4$) geconcentreerd 67-69% HNO_3 en 4,00 mL (=4,00g) water worden de recipiënten afgesloten met een elektrisch aangedreven apparaat en in de carrousel geplaatst. De procedure blanco's (doorgaans in 3 herhalingen) worden op dezelfde manier behandeld (opwarmingscyclus met 4 mL HNO_3 + 4 mL water).
- De carrousel met de recipiënten worden in de microgolfoven geplaatst (De recipiënten worden in de carrousel geplaatst in aantallen van 16, 24 of 40 ten einde een goede spreiding te bekomen van de temperatuurmeting van de IR meetcellen). De deur van de mineralisator sluiten en het opwarmingsprogramma opstarten dat voorafgaand ontwikkeld en gevalideerd werd (Op dit ogenblik: Een stijging van de temperatuur tot 180 °C in 15 minuten, gevolgd door 30 minuten op 180 ±10°C.)
- Na afkoelen worden de recipiënten geopend met het elektrisch aangedreven apparaat dat ook voor de sluiting werd gebruikt. De gemineraliseerde oplossingen van zowel de blanco's, de CRM, als de stalen worden vervolgens verder verdund door met een lange micropipet 0,80 mL over te brengen in een nieuw analysebuisje 100 x 16 en vervolgens met behulp van een micropipet 9,00 mL water (= 9,00g) toe te voegen. Voor de berekening van deze verdunning wordt rekening gehouden met de dichtheid van de gemineraliseerde oplossing ($d=1.2$) waardoor een verdunningsfactor van deze oplossing van 10.375 wordt bekomen $\{(0.8*1.2)+9/(0.8*1.2)= 10.375\}$. Het analysebuisje wordt dan afgesloten met een parafilm in afwachting van de analyse.
- De totale verdunningsfactor van het staal (VF tot), in geval van afweging van ±0,25 g staal is ± 400, zoals aangegeven in onderstaande berekening:
Stap 1 : $x \text{ g staal } (\pm 0,25\text{g}) + 5,6\text{g HNO}_3 + 4,00\text{g water} = (9,6 + x)\text{g}$
Stap 2 : bemonstering van 0.8 ml en toevoeging van 9,00 g water: verdunning 10.375 x (cfr. supra)
Stap 3: uiteindelijke verdunningsfactor : $10.375 (9,64 + x) / x$

In het geval dat Pb dient bepaald te worden in melk op VARIAN ICP-MS dient bijkomend aan de verdunningen, vertrekkend van de 3 geconcentreerde oplossingen van elk staal (3 replica's), en vertrekkend van de 3 geconcentreerde oplossingen van de CRM (3 replica's), een nieuw staal gemaakt te worden, dat respectievelijk de naam 'nummer van het staal_{mix}' of 'CRM_{mix}' krijgt, en dat zal dienen voor de aanmaak van de calibratiereeks in het staal (zie paragraaf 8.3.B). Deze 'mix' stalen worden gemaakt door m.b.v. een micropipet, 3.5 ml te pipetteren uit elk van de 3 geconcentreerde replica's van het betrokken staal en de 3x3.5 mL samen te voegen in een nieuw analysebuisje dat de naam krijgt van de mix oplossing ('nummer van het staal_{mix}' of 'CRM_{mix}').

8.3. Ijking, standaarden en procedure blanco's

ICP-MS is een vergelijkende spectroscopische techniek. Bij elke analyse is een ijking noodzakelijk om kwantificatie van de analyten mogelijk te maken. De ijking kan een externe calibratie zijn die doorgaans wordt verzekerd door een serie van standaarden in waterig milieu, of er kan een calibratie gebeuren in de matrix via de methode van standaardadditie. Met uitzondering van de meting van Pb in melk op VARIAN-ICP-MS gebeuren alle metingen via een externe calibratie (zie paragraaf 8.3.1 A). In het geval dat Pb dient bepaald te worden in melk op VARIAN ICP-MS is een calibratie in de matrix noodzakelijk omdat de meting van Pb in melk op dit toestel onderhevig is aan matrix-effecten.

Voor de aanmaak van de ijkstandaarden (zowel in het geval van externe calibratie als in het geval van calibratie in de matrix) dient de multi-element stockoplossing A (100 µg/mL) voorafgaand verdund te worden tot 250 µg/L (oplossing B; SolB). Hiertoe wordt in een maatkolf van 100 mL 250 µL stockoplossing A gebracht, 1 mL geconcentreerd salpeterzuur en aangelengd tot de merkstreep met water.

In alle gevallen zorgen de procedureblanco's voor een controle van het geheel van de voorbereidingsstappen van het staal. Ze omvatten aldus alle behandelingen, het reinigen en de gebruikte reactieven tijdens de gehele procedure, zonder dat het staal verstoringen veroorzaakt.



- *Mixer* : laver les pièces à l'eau de ville pour éliminer les particules solides. Ajouter une solution de RBS 25 à 2% jusqu'au niveau des lames. Bien refermer le bol et faire tourner le mixer pendant 20 secondes. Rincer le bol avec de l'eau de ville jusqu'à élimination de la mousse du détergent. Répéter deux fois l'opération avec l'eau bidistillée.

8.2. Préparation des échantillons

- Peser une quantité de l'échantillon homogénéisé dans le récipient de minéralisation. Le poids à peser est dépendant de la nature de l'échantillon; les indications concernées se trouvent dans le dossier de validation. Le poids pesé de chaque échantillon est noté dans un fichier Excel contenant également le calcul du facteur de dilution de l'échantillon (cfr. infra). Ce fichier Excel se trouve dans un folder sur le serveur 71/.../'Année' et porte le nom 'analyses ac+ le numéro du mois' ex : 'analyses ac 01' pour les analyses du mois de janvier.
- Après ajout de 4,00 mL (= 5,6g car $d=1,4$) d' HNO_3 concentré à 67-69% et de 4,00 mL d'eau (=4,00g), fermer les récipients à l'aide de l'accessoire motorisé de fermeture et les placer dans le carrousel. Préparer les blancs procédé (généralement en 3 répétitions) de la même manière (cycle de chauffe avec 4 mL d' HNO_3 + 4 mL d'eau).
- Introduire le carrousel avec les récipients dans le four à micro-ondes (les récipients sont placés dans le carrousel au nombre de 16, 24 ou 40 dans le souci d'assurer une mesure bien répartie de la température par les cellules IR de mesure). Fermer la porte du minéralisateur et enclencher le programme de chauffe préalablement développé et validé (actuellement 15 minutes de montée de température vers 180°C suivi de 30 minutes à $180\pm 10^\circ\text{C}$.)
- Après refroidissement, les récipients sont ouverts à l'aide de l'accessoire motorisé de fermeture et la solution minéralisée des blancs, le CRM et les échantillons sont ensuite diluées : avec une micropipette à corps long, transférer 0,80 mL de la solution dans un tube neuf 100x16 ; ensuite, ajouter 9,00 mL d'eau (=9,00g) à l'aide d'une micropipette. Le calcul de cette dilution tient compte de la densité de l'échantillon minéralisé ($d=1.2$) et est de 10.375 $\{(0.8*1.2)+9/(0.8*1.2)= 10.375\}$. Après dilution les tubes sont couverts avec du parafilm en attente de l'analyse.
- Pour un échantillon de $\pm 0,25$ g, le facteur de dilution total (VF tot) est de ± 400 , comme indiqué dans le calcul ci-dessous.
 - Etape 1 : x g échantillon ($\pm 0,25$ g) + 5,6 g HNO_3 + 4,00 g eau = $(9,6 + x)$ g
 - Etape 2 : prélèvement de 0.8 ml et ajout de 9,00 g d'eau : dilution de $10.375 \times$ (cfr. supra)
 - Etape 3 : facteur de dilution final : $10.375 (9,6 + x)/ x$

Au cas où le Pb doit être analysé dans le lait avec l'ICP-MS VARIAN, un nouvel échantillon doit être préparé, en complément aux dilutions, à partir des 3 solutions concentrées de chaque échantillon (3 répliques) et à partir des 3 solutions concentrées du CRM (3 répliques). Cet échantillon, avec respectivement le nom 'numéro de l'échantillon_{mix}' ou 'CRM_{mix}', sera utilisé pour la préparation d'une série d'étalonnage dans l'échantillon (cf. paragraphe 8.3.B). Ces échantillons 'mix' sont préparés en pipetant avec une micropipette, 3.5 ml de chaque réplique concentrée de l'échantillon concerné, et en assemblant ces 3x3.5 ml dans un nouveau tube qui reçoit le nom de la solution mix ('numéro de l'échantillon_{mix}' ou 'CRM_{mix}').

8.3. Etalonnage, étalons, « blancs procédé »

L'ICP-MS étant une technique spectroscopique comparative. A chaque analyse un étalonnage est nécessaire pour permettre la quantification des analytes. L'étalonnage peut être un étalonnage externe, qui est généralement assuré par une gamme d'étalons aqueux, ou l'étalonnage peut être fait dans la matrice avec la méthode des ajouts dosés. Toutes les mesures sont faites avec un étalonnage externe (cf. paragraphe 8.3.1.A), sauf la mesure du Pb dans le lait sur le VARIAN-ICP-MS. Dans ce dernier cas, un étalonnage dans la matrice est nécessaire car la mesure du Pb dans le lait sur cet appareil est sujet aux effets matrice.

Pour la production des standards d'étalonnage (dans le cas d'un étalonnage externe ainsi que dans le cas d'un étalonnage dans la matrice), la solution mère multi-éléments A ($100 \mu\text{g/mL}$) est préalablement diluée à $250 \mu\text{g/L}$ (solution B ; solB). Dans un ballon jaugé de 100 mL : transférer $250 \mu\text{L}$ de solution mère A et 1 mL d'acide nitrique concentré et compléter au volume avec de l'eau.

Dans tous les cas, les « blancs procédé » sont censés représenter l'ensemble des étapes de la préparation de l'échantillon. Ils comprennent donc toutes les manipulations, la vaisselle et les réactifs utilisés dans le processus sans que l'échantillon intervienne.



8.3.1. Bereiding van werkstandaarden ten behoeve van een externe calibratie m.b.v. een aangezuurde waterige oplossing (voor alle metingen uitgezonderd de bepaling van Pb in melk op VARIAN-ICP-MS)

Het gamma van werkstandaarden ten behoeve van een externe calibratie wordt bereid door opeenvolgende verdunningen van oplossing B (SolB) te maken in maatkolven van 50 mL à 200 mL (in functie van het te verwachten verbruik) met behulp van micropipetten met regelbaar volume met een toevoeging van HNO₃ voor het bekomen van een oplossing van 4 % HNO₃. Na aanvullen van de oplossingen tot de merkstreep, worden ze in conische buisjes van 50 ml gebracht die voorzien zijn voor de monsterwisselaar. De oplossingen die aldus aangezuurd werden blijven gedurende verschillende weken stabiel voor zover ze niet gecontamineerd werden tijdens de bewerkingen. Een gedetailleerde tabel met de verdunningen, zoals ze aangemaakt worden in maatkolven van 50 mL, volgt hieronder. Bij gebruik van grotere maatkolven dienen de hoeveelheden verhoudingsgewijs te worden aangepast.

Multi-element stockoplossing SolA (100 µg/mL)

Intermediaire verdunning (SolB) van 250 ng/mL (voor 100mL: 250 µL A + 4 mL geconcentreerd HNO₃)

Standaard 10.0 µg/L	2000 µL B + 2 mL HNO ₃ in 50 mL
Standaard 5.0 µg/L	1000 µL B + 2 mL HNO ₃ in 50 mL
Standaard 2.0 µg/L	400 µL B + 2 mL HNO ₃ in 50 mL
Standaard 1.0 µg/L	200 µL B + 2 mL HNO ₃ in 50 mL
Standaard 0.0 µg/L	2 mL HNO ₃ in 50 mL

8.3.2. Bereiding van werkstandaarden ten behoeve van een calibratie in het staal (voor meting van Pb in melk op VARIAN-ICP-MS)

In geval de concentratie van Pb in melk moet bepaald worden op VARIAN-ICP-MS, dient zowel voor de CRM als voor elk te onderzoeken staal een afzonderlijke standaardreeks aangemaakt te worden via standaardadditie in het overeenkomstige 'Mix' staal (voor de bereiding van deze 'Mix'-stalen zie paragraaf 8.2).

Hiertoe wordt vertrekkende van intermediaire oplossing SolB eerst een werkstandaard (spike-solution; Sol Spike) van 10 µg Pb/L aangemaakt in 2% zuur (bereiding: 2000 µL SolB + 1 mL HNO₃ in 50 mL H₂O bidi), en tevens een oplossing van 2% HNO₃ (bereiding: 1 mL HNO₃ conc in 50 mL H₂O bidi).

Vervolgens worden op basis van elk van de 'Mix' stalen een standaardreeks bereid met toenemende Pb concentraties, zoals beschreven in tabel 1. De toevoegingen van HNO₃ 2% dienen om de zuurconcentratie gelijk te houden in de met Pb aangerijkte en niet aangerijkte oplossingen.

	ml 'Mix'-oplossing van het betrokken staal	ml standaard Pb in 2%	ml HNO ₃ 2%	ml H ₂ O bidi
Unspiked Mix	0.8	0	1	8
Mix Spike 1 (0.1 µg/L)	0.8	0.1	0.9	8
Mix Spike 2 (0.2 µg/L)	0.8	0.2	0.8	8
Mix Spike 3 (0.5 µg/L)	0.8	0.5	0.5	8
Mix Spike 4 (1 µg/L)	0.8	1	0	8

Tabel 1.

De oplossingen vermeld in Tabel 1 dienen dus voor het opstellen van de calibratiecurve, die toelaat om rekening te houden met het matrix-effect van melk bij de meting van Pb in deze matrix op VARIAN ICP-MS.



8.3.1 Préparation des étalons de travail pour un étalonnage externe avec une solution aqueuse acidifiée (pour toutes les mesures sauf la mesure de Pb dans le lait sur le VARIAN-ICP-MS)

La gamme d'étalons de travail, pour une un étalonnage externe, est préparée par dilutions successives de la solution B (SolB) dans des ballons jaugés de 50 mL à 200 mL, dépendant des besoins, à l'aide de micropipettes à volumes réglables avec un ajout d' HNO_3 pour obtenir sa concentration finale de 4%. Après avoir porté les solutions au trait, celles-ci sont transvasées dans des tubes coniques de 50 ml adaptés au passeur d'échantillon. Ainsi acidifiées, les solutions restent stables plusieurs semaines pour autant qu'elles ne soient pas contaminées lors des manipulations.

Le tableau détaillé concernant les dilutions est repris ci-dessous, pour des ballons jaugés de 50 mL. Si des ballons plus grands sont utilisés, les quantités doivent être ajustées proportionnellement ;

Solution mère multi-éléments SolA (100 $\mu\text{g/mL}$)

Dilution intermédiaire (SolB) à 250 ng/mL (pour 100 mL : 250 μL A + 4 mL HNO_3 concentré)

Etalon 10.0 $\mu\text{g/L}$	2000 μL B + 2 mL HNO_3 dans 50 mL
Etalon 5.0 $\mu\text{g/L}$	1000 μL B + 2 mL HNO_3 dans 50 mL
Etalon 2.0 $\mu\text{g/L}$	400 μL B + 2 mL HNO_3 dans 50 mL
Etalon 1.0 $\mu\text{g/L}$	200 μL B + 2 mL HNO_3 dans 50 mL
Etalon 0.0 $\mu\text{g/L}$	2 mL HNO_3 dans 50 mL

8.3.2 Préparation des étalons de travail pour un étalonnage dans l'échantillon (pour la mesure de Pb dans le lait sur le VARIAN-ICP-MS)

Au cas où la concentration du Pb dans le lait doit être analysée sur le VARIAN-ICP-MS, une gamme d'étalons particuliers doit être préparée dans l'échantillon 'mix' pour le CRM ainsi que pour chaque échantillon à analyser, avec la méthode d'ajouts dosés (préparation des échantillons 'mix' : cf. paragraphe 8.2).

A partir de la solution intermédiaire SolB, un étalon de travail (spike-solution ; Sol Spike) de 10 $\mu\text{g Pb/L}$ est préparé dans 2% acide (préparation : 2000 μL SolB + 1 mL HNO_3 dans 50 mL H_2O bidi) et aussi une solution de 2% HNO_3 est préparée (préparation : 1 mL HNO_3 conc dans 50mL H_2O bidi).

Ensuite une gamme d'étalons est préparée avec chacun des échantillons 'mix'. Cette gamme d'étalons est préparée avec des concentrations de Pb cumulatifs, comme décrit dans le tableau 1. Les ajouts de HNO_3 2% sont nécessaires pour garder la concentration d'acide égale dans les solutions dopées et non-dopées au Pb.

Tableau 1.

	ml solution 'Mix'- de l'échantillon concerné	ml étalon Pb in 2%	ml HNO_3 2%	ml H_2O bidi
Unspiked Mix	0.8	0	1	8
Mix Spike 1 (0.1 $\mu\text{g/L}$)	0.8	0.1	0.9	8
Mix Spike 2 (0.2 $\mu\text{g/L}$)	0.8	0.2	0.8	8
Mix Spike 3 (0.5 $\mu\text{g/L}$)	0.8	0.5	0.5	8
Mix Spike 4 (1 $\mu\text{g/L}$)	0.8	1	0	8

Les solutions mentionnées dans le tableau 1 sont nécessaires à la mise en place d'une courbe d'étalonnage, qui permet de faire attention à l'effet de matrice du lait pendant la mesure de Pb dans cette matrice sur le VARIAN-ICP-MS.



Gezien de waarden normaal moeten afgetrokken worden van de waarden die voor de onbekenden bekomen werden moeten de procedure blanco's in drie herhalingen worden uitgevoerd om de werkelijke representativiteit van de procedure in kwestie te garanderen. Het probleem is relatief complex betreffende de keuze van de procedure blanco's die nooit perfect zijn wegens de extreem lage concentraties. De criteria van die keuze zijn hoofdzakelijk gesteund op de ervaring van de operator: de keuze van de "goede" waarde van de blanco die moet worden afgetrokken van de meetwaarden volgt op een onderzoek van "gekende" oplossingen van referentiestalen of controlestalen met de bedoeling de gecertificeerde waarden zo dicht mogelijk te benaderen.

8.4. Metingen en export van resultaten

8.4.1. Opstarten van de spectrometer

Omwille van de stabiliteit en voor het bewaren van het vacuüm in de ICP-MS wordt de spectrometer steeds onder stroom gehouden en blijven de vacuumpompen in werking.

A. ICP-MS Thermo : PQ ExCell

- Waterkoeler aanschakelen en op temperatuur laten komen (18°C)
- Micro-computer aanzetten, evenals de monsterwisselaar en het afzuigstelsel voor de verbrandingsgassen (afzuiging van de ruimte).
- De aanvoerkraan van het argongas volledig open zetten.
- Het programma PLASMALAB opstarten door op het icoon ICP-MS in het hoofdmenu van de computer te klikken.
- Clicken op het icoon ON in de bovenste balk van het hoofdmenu van het programma.
- Clicken op "YES" bij de vraag "SWITCH INSTRUMENT TO OPERATE STATE?"
- Openen van het venster "INSTRUMENT" (icoon op het hoofdmenu) en nagaan (icoon op taakbalk "CONTROL") dat alle controleparameters groen (OK) of geel gekleurd zijn (bezigt met wijzigen tijdens het opstarten).
- Plaats de ruiters van de slangen "staal" (geel-oranje) en "afvoer" (grijs-grijs) op de rotor van de peristaltische pomp die automatisch begint te werken vanaf het ogenblik dat het plasma aangestoken wordt;
- Na het ontsteking, 30 minuten wachten om op temperatuur te komen en de algemene stabilisatie van het apparaat toe te laten.
- Vervolgens kunnen de belangrijkste parameters getuned worden (bladzijde "INSTRUMENT" icoon op taakbalk: "TUNE"), over het algemeen bij een massa 115 met behulp van een indium-oplossing (2µg/L). In dat geval, een ondergeschikt programma (taakbalkicoon "AUTO" gevolgd door een selectie van « TORCH BOX THEN LENSES ») deze stappen automatisch uit, behalve de parameters van de vernevelaar en van het auxiliair gas van de plasma die manueel blijven (taakbalkicoon "MANUAL"). In beide gevallen (AUTO en MANUAL) betreft dit het bekomen van een zo sterk mogelijk signaal (met de huidige detector en vernevelaar wordt 200000 cps/2 µg In/L bereikt met onmiddellijk een goede stabiliteit (RSD% <5%). Deze twee parameters kunnen continu opgevolgd worden via de display van de bewuste pagina. De tuning moet dagelijks uitgevoerd worden en zeker na de afname van de prestaties (vb. na een reiniging van de "cones" (kegel) of een vervanging van een onderdeel van het instrument: vernevelaar, kamer, toorts,...). De nieuwe waarden van de tuning worden in het geheugen opgeslagen op de bladzijde "MANUAL" (druk "save". Om ze te activeren moeten ze vervolgens opgeroepen worden in de directory "EXPERIMENT" dat loopt, bladzijde "Instrument parameters, taakbalkicoon "CONFIGURATION EDITOR", paragraaf "INSTRUMENT SETTINGS" (laatste tuning aanklikken).

De ijking van de massa's van de spectrometer en het werkingsvoltage van de detector zijn twee belangrijke parameters die regelmatig geverifieerd en bijgewerkt moeten worden, over het algemeen na een technische ingreep op het toestel. De adequate bij-programma's ("MASS CALIBRATION" en "DETECTOR PLATEAU") zijn daartoe beschikbaar bij de "TEMPLATES". Hun gebruik maakt echter geen deel uit van deze SOP.

B. ICP-MS VARIAN 820

- Waterkoeler aanschakelen en op temperatuur laten komen (20°C).
- De aanvoer van gassen controleren: Ar: 7 bars (6.0-8.3), H₂ en He: 4 bars (2.75-4.8).
- De toestand van de leidingen op de peristaltische pomp nakijken en ze vervangen indien zichtbare slijtage wordt waargenomen (aanvoer: zwart-zwart; afvoer: blauw-blauw).
- Indien nodig fles met spoel-oplossing (2% HNO₃) bijvullen, en de fles met afvalvloeistof ledigen.
- De computer aanschakelen en het ICP-MS EXPERT programma lanceren



Etant donné qu'ils sont soustraits des valeurs obtenues pour les inconnues, les « blancs procédé » sont réalisés en trois répétitions afin d'assurer une réelle représentativité du procédé. Le problème est relativement complexe en ce qui concerne le choix parmi les valeurs des blancs procédé qui ne sont jamais parfaitement identiques en raison des teneurs extrêmement basses qu'ils contiennent. Les critères de ce choix sont basés essentiellement sur l'expérience de l'opérateur : la "bonne" valeur du blanc à déduire est choisie après consultation des résultats pour les solutions "connues", comme les matériaux de référence ou les échantillons de contrôle, toujours avec le but d'approcher au maximum les valeurs certifiées.

8.4. Mesures et exportation des résultats

8.4.1. Mise en route du spectromètre

Pour des raisons de stabilité et de conservation du vide dans les spectromètres ICP-MS, le spectromètre reste toujours sous tension, pompes à vide en fonction.

A. ICP-MS Thermo : PQ ExCell

- Mettre sous tension le refroidisseur et laisser venir à température (18°C).
- Mettre sous tension le micro-ordinateur, le passeur d'échantillons et le système d'évacuation des gaz brûlés (hotte d'aspiration de la pièce).
- Ouvrir à fond la vanne de l'arrivée d'argon.
- Lancer le programme PLASMALAB en cliquant sur l'icône ICP-MS dans le menu principal du micro-ordinateur.
- Cliquer sur l'icône « ON » dans la barre supérieure du menu principal du programme.
- Répondre « YES » à la question « SWITCH INSTRUMENT TO OPERATE STATE? »
- Ouvrir la page "INSTRUMENT" (icône du menu principal) et vérifier (onglet « CONTROL ») que tous les paramètres de contrôle soient de couleur verte (OK) ou jaunes (en cours de changement lors de l'allumage).
- Placer les cavaliers des tuyaux « échantillon » (jaune–orange) et « évacuation » (gris–gris) sur le rotor de la pompe péristaltique qui entre automatiquement en fonction dès l'allumage du plasma.
- Après allumage, attendre 30 minutes pour la mise en température et la stabilisation générale de l'appareil.
- Effectuer ensuite le tuning des paramètres les plus importants (page « INSTRUMENT », onglet « TUNE ») à la masse 115 à l'aide d'une solution à 2 µg/L d'indium. Dans ce cas, un sous-programme (onglet « AUTO », ensuite sélection « TORCH BOX THEN LENSES ») réalise cette étape automatiquement, excepté les paramètres du nébuliseur et du gaz auxiliaire du plasma qui seront à effectuer manuellement (onglet « MANUAL », ensuite optimiser sur « NEBULISER » puis sur « AUXILIARY »). Dans les deux cas (AUTO et MANUAL) il s'agit d'obtenir le signal le plus élevé possible (200000 cps/2 µg In/L) avec une bonne stabilité immédiate (RSD% <5%). Ces deux paramètres peuvent être suivis en continu sur le display de la page en question. Le tuning est réalisé quotidiennement et surtout après une dégradation des performances (p. ex. suite au nettoyage des cônes ou d'un changement instrumental quelconque : nébuliseur, chambre, torche...). Les nouvelles valeurs du tuning sont mises en mémoire dans la page « MANUAL » (cocher « SAVE »). Pour devenir effectives, elles devront être ensuite sélectionnées dans le fichier « EXPERIMENT » en cours, page « INSTRUMENT PARAMETERS », onglet « CONFIGURATION EDITOR », paragraphe « INSTRUMENT SETTINGS » (cocher le dernier tuning).

L'étalonnage en masses du spectromètre et le voltage de travail du détecteur représentent deux paramètres importants qui doivent être périodiquement vérifiés et remis à jour, généralement après une intervention technique dans l'appareil. Des sous-programmes adéquats (« MASS CALIBRATION » et « DETECTOR PLATEAU ») sont disponibles à cet effet dans les « TEMPLATES ». Leur utilisation ne fait cependant pas l'objet de cette procédure.

B. ICP-MS VARIAN 820

- Mettre sous tension le refroidisseur et laisser venir à température (20°C).
- Vérifier les alimentations en gaz : Ar : 7 bars (6,0-8,3), H₂ et He : 4 bars (2,75-4,8)
- Vérifier l'état des tuyaux de la pompe péristaltique et les changer en cas d'usure visible (tuyau d'arrivée noir-noir et de vidange bleu-bleu)
- Compléter si besoin le bidon de rinçage du passeur (HNO₃ 2%), et vider le bidon de récupération des déchets liquides.
- Lancer le système informatique et le logiciel ICP-MS Expert.



- Onder het icoon 'Instrument set-up', 'Status' aanklikken in het menu, om de toestand van het systeem te verifiëren
- Het plasma aanzetten (icoon aanklikken). In geval van problemen bij de ontsteking onmiddellijk de oranje knop vooraan aan het toestel indrukken.
- Indien nodig, de aanvoer van CRI gas verzekeren door 'Actions' - 'CRI gaz supply purge'-'Test' te klikken
- Een werkfile openen: ofwel die van de vorige dag (met analytische condities gelijkaardig aan degenen die nodig zijn voor de beoogde meting), ofwel de werkfile « System setup normal sensitivity » te vinden onder C :/program files/VARIAN/ ICP-MS expert/Run/ Karel (In geval CRI gassen worden gebruikt de file nemen onder C :/program files/VARIAN/ ICP-MS expert/Run/ KarelCRI).
- De sonde in een oplossing (water of aangezuurd water) plaatsen, aan- en afvoer van de oplossing controleren, en het apparaat gedurende ± 20 min laten opwarmen. Het icoon 'Instrument', en vervolgens de keuze 'Autosampler control' selecteren om de positie van de tube aan te duiden en het pompen te starten.
- Controleren of de staaltoevoer en afvoer correct verloopt (pompen)
- Na opwarming van het toestel de sonde in een verdunde VAR TS oplossing ($5 \mu\text{g/l}$) plaatsen en het inkomende signaal bekijken door op start te klikken in het blad 'Optimisation' in het 'Methode' menu . Eventueel de parameters in het menu aanpassen om het signaal te optimaliseren in functie van de elementen en de concentraties die bepaald dienen te worden. Er wordt algemeen aangeraden om minstens devolgende signalen te repecteren : minstens $1,5 \cdot 10^6$ c/s voor In 115 et Th 132, minstens $4 \cdot 10^4$ voor Be 9, met een fractie CeO en Ba++ kleiner dan $\pm 3\%$. Om de verdunde VAR TS oplossing van $5 \mu\text{g/L}$ te maken, dient de VAR TS moederstock (10mg/L) vooraf verdund te worden tot $250\mu\text{g/L}$. Hiertoe worden 1.25 mL moederstock en 2 ml HNO_3 conc in een maatkolf van 50 mL gebracht en aangelengd tot de volumestreek met bigedestilleerd water. Vervolgens worden 1 ml van deze intermediaire oplossing en 2 ml HNO_3 conc tevens in een maatkolf van 50 mL gebracht en aangelengd tot de volumestreek met bigedestilleerd water
- Na optimalisatie het systeem nog gedurende 30 min laten stabiliseren alvorens de metingen te starten

8.4.2. Voorbereiding van het werkprogramma en van de analyse

A. ICP-MS Thermo : PQ ExCell

- Kies onder de opties van het blad "EXPERIMENT" (icoon van het hoofdmenu): "CREATE EXPERIMENT FROM EXISTING EXPERIMENT".
- Kies in de file-lijst "*.VGE" die verschijnt (in ons geval steeds in de dossiers van het lopende jaar) een vorige analyse of een model-analyse.
- Bewaar of wijzig in alle bladzijden die daarmee verbonden zijn (knoppen "SETUP", INSTRUMENT PARAMETERS", "TIMINGS" en "CALIBRATION METHOD") de nodige parameters.
- Maak een keuze of een selectie van het analiet en van de te meten isotopen in "SETUP", knop "ANALYTE" . Valideer (click) in "INSTRUMENTAL PARAMETERS", knop "CONFIGURATION EDITOR" op de meest recente tuning in de paragraaf "INSTRUMENT SETTINGS". Ga na in het venster "TIMINGS" of de parameter "uptake" (spoeltijd van het system door het staal) 90 seconden bedraagt.
- Kies in "CALIBRATION METHOD" voor alle elementen "FULLY QUANT" behalve voor de interne standaard(en) ("none").

Bij routineanalyse blijven de parameters gelden van de ene naar de andere analyse en ze worden over het algemeen niet gewijzigd. Als gevolg van voorbereidend onderzoek dat uitgevoerd werd op de bestudeerde matrices, worden de metingen uitgevoerd, zich baserend op de volgende isotopen: ^{75}As , ^{111}Cd , ^{208}Pb . De interferentie $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$, veelal aangehaald als storing bij de enige isotoop voor arseen ($m/z = 75$) wordt in ons geval ondervangen door de mineralisatie met salpeterzuur waarbij het element chloor dat eventueel in het staal aanwezig is, verdreven wordt.

- Invullen van het werkblad (taakbalkicoon "SAMPLE LIST" waarin volgens een gewenste rangorde het gamma standaarden, blanco's en stalen gerangschikt worden evenals hun plaats op de monsterwisselaar, het gewenste aantal herhalingen, de verdunningsfactoren (vanaf het in oplossing brengen van het vaste staal). In de kolom "TYPE" kiest men de aard van de gemeten oplossing (de keuzemogelijkheden verschijnen door te klikken met de rechtermuisknop): "BLANK", "FULLY QUANT STAN" of "UNKNOWN". In the kolom "DILUTION" worden de verdunningsfactoren (VF) ingevoegd via een copy-paste operatie vanuit de EXCEL-file (cfr. paragraaf 8.2) waarin ze berekend werden. Ter bevestiging van de juistheid van deze copy-paste operatie dient een 'print screen' van het "SAMPLE LIST" venster toegevoegd te worden aan de EXCEL- file waarin de verdunningsfactoren berekend werden.
- Voor elk analiet worden de concentraties in de standaardoplossing ingevoerd via de "SAMPLE LIST" en dan in de tabel onder de taakbalkicoon "FULLY QUANTITATIVE CONCENTRATIONS".



- Vérifier l'état du système : onglet « Status » dans les paramètres 'instrument set-up'.
- Allumer le plasma (cocher l'icône). En cas d'allumage incorrect, appuyer sur le bouton orange d'arrêt d'urgence sur la face avant du spectromètre.
- Ouvrir, si besoin, l'arrivée des gaz CRI et purger le système en cliquant sur 'Actions' - 'CRI gaz supply purge' - 'Test'.
- Charger une feuille de travail du jour avant (contenant des conditions analytiques proches de celles que l'on veut utiliser), ou bien la feuille de travail « System setup normal sensitivity » à trouver sous C :/program files/VARIAN/ ICP-MS expert/Run/ Karel ou C :/program files/VARIAN/ ICP-MS expert/Run/ KarelCRI.
- Plonger la sonde dans une solution d'eau ou d'eau acidifiée, contrôler l'arrivée et la sortie de la solution. Laisser chauffer l'appareil pendant 20 min. Utiliser l'onglet 'Instrument' et ensuite 'Autosampler control' pour indiquer la position du tube et démarrer la pompe.
- Vérifier l'efficacité des pompes : arrivée et sortie.
- Après chauffage de l'appareil, placer la sonde dans la solution VAR TS (5 µg/l) et regarder le signal qui en découle en cliquant sur start dans la feuille 'Optimisation' dans le menu 'Methode'. Modifier éventuellement les paramètres du menu pour optimiser le signal en fonction des éléments et des concentrations qui seront à mesurer. Il est conseillé d'avoir au moins les valeurs suivantes pour le signal: $1,5 \cdot 10^6$ c/s pour In 115 et Th 132, au moins $4 \cdot 10^4$ pour Be 9, avec un rapport CeO et Ba++ inférieur à $\pm 3\%$. Pour préparer de la solution VAR TS à 5 µg/L, il faut préalablement diluer la solution mère VAR TS (10 mg/L) à 250 µg/L. Pour ce faire, placer 1,25 mL de solution mère et 2 ml HNO₃ conc dans un matras de 50 mL et compléter jusqu'au trait avec de l'eau bidistillée. Prélever ensuite 1 ml de cette solution intermédiaire avec 2 ml HNO₃ conc, les placer dans un matras de 50 mL et compléter à l'eau bidistillée
- Après optimisation du système, laisser encore l'appareil se stabiliser pendant 30 minutes avant de démarrer les analyses.

8.4.2. Préparation du programme de travail et analyse

A. ICP-MS Thermo : PQ ExCell

- Dans page « EXPERIMENT » (icône du menu principal) parmi les options choisir « CREATE EXPERIMENT FROM EXISTING EXPERIMENT ».
- Dans la liste des fichiers .VGE qui apparaissent (dans notre cas toujours dans les dossiers de l'année en cours), choisir une analyse précédente ou une analyse modèle.
- Dans toutes les pages qui sont liées à celle-ci (onglets « SETUP », « INSTRUMENT PARAMETERS », « TIMINGS » et « CALIBRATION METHOD »), conserver ou changer les paramètres selon les besoins.
- Dans « SETUP », onglet « ANALYTE » faire le choix ou le tri des analytes et des isotopes à mesurer. Dans « INSTRUMENTAL PARAMETERS », onglet « CONFIGURATION EDITOR » valider (cliquer) sur le dernier tuning en date dans le paragraphe « INSTRUMENT SETTINGS ». Dans l'onglet « TIMINGS » vérifier que le paramètre « uptake » (temps de rinçage du système par l'échantillon) soit à 90 secondes.
- Dans « CALIBRATION METHOD », choisir pour tous les éléments « FULLY QUANT » » sauf pour les standards internes (« none »).

En analyse de routine, ces paramètres restent valables d'une analyse à l'autre. Les mesures seront réalisées en se basant sur les isotopes suivants ⁷⁵As, ¹¹¹Cd et ²⁰⁸Pb. L'interférence ⁴⁰Ar³⁵Cl souvent citée pour le seul isotope de l'arsenic (m/z=75) est évitée dans notre cas par la minéralisation nitrique durant laquelle tout chlore éventuellement présent dans l'échantillon est de toute façon chassé.

- Remplir la feuille de travail (onglet « SAMPLE LIST ») dans laquelle seront classés dans un ordre désiré la gamme d'étalons, les blancs et les échantillons ainsi que leur position dans le passeur, le nombre désiré de répétitions, les facteurs de dilution (réalisés lors de la mise en solution des solides). Dans la colonne « TYPE » on choisira le genre de solution mesurée (les choix apparaissent en cliquant sur le bouton droit de la souris) : « BLANK », « FULLY QUANT STAN » ou « UNKNOWN ». Dans la colonne « DILUTON », les facteurs de dilutions (VF) sont insérés, à partir du fichier EXCEL (cfr. paragraphe 8.2) où ils ont été calculés, à l'aide d'une opération copy-paste. Un 'print screen' de la fenêtre 'SAMPLE LIST' sera ajouté dans le fichier EXCEL contenant les calculs des VF afin de pouvoir vérifier que le copy-paste est correcte.
- Pour chaque analyte, les valeurs de concentration des solutions étalons seront introduites en passant par la « SAMPLE LIST » puis dans la table sous l'onglet « FULLY QUANTITATIVE CONCENTRATIONS ».



Als het apparaat gestabiliseerd is (minstens 30 minuten in werking) wordt het werkblad opgeroepen en geverifieerd, al de lijnen van het blad "SAMPLE LIST" (standaarden, blanco's, stalen,...) worden geselecteerd met behulp van de muis (rechterknop) en ingevoerd in een analysesequentie door te klikken op het icoon "QUEUE" van de bovenste balk. De computer vraagt de naam die moet gegeven worden aan het onderzoek en bewaart deze in een gekozen directory. Na bevestiging van de operator begint de analysecyclus automatisch. Bepaalde parameters kunnen door de operator gewijzigd worden in de loop van de analyse. Bij elke eventuele ingreep van die aard, vraagt de computer om het geheel van de lopende resultaten te herberekenen. Dit wordt gedaan via de knop "TOOLS", nadien "RECALCULATE", en vervolgens "ALL".

B. ICP-MS VARIAN 820

- Selecteer in het venster 'METHODE' (venster van het hoofdmenu), onder het 'Edit method' menu, de te analyseren elementen (massas). Voor routine-analysen worden de metingen gerealiseerd op de volgende isotopen : ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{75}As , ^{111}Cd en ^{208}Pb . De interferenties $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ die samenvalt met het enige isotoop van As ($m/z=75$) kan worden gecompenseerd door introductie van een CRI-gas (H_2). Het gasdebiet (optimale sigaal/ruis verhouding) werd vooraf geoptimaliseerd en bedraagt 90 ml/min.
- Selecteer in hetzelfde menu (venster 'METHODE') 'STANDARDS' om de concentraties aan te geven van de gebruikte standaarden, en selecteer 'SCAN SETTINGS' om de gewenste dwell time voor de meting in te geven (tussen 5000 en 30.000 μs).
- Vul in het venster 'SEQUENCE' (venster van het hoofdmenu) het werkblad in waarin de volgorde van de te meten stalen kan gespecificeerd worden, inclusief ijkstandaarden, blanco's,... met aanduiding van hun positie op de autosampler.

Na het verlopen van de stabilisatie periode kunnen de metingen gestart worden door het icoon 'RUN' of 'RUN ALL' (indien meerdere meettefiles moeten rennen) aan te klikken en de te analyseren meettefiles te selecteren. Na het aanklikken van 'Start' begint de analyse.

8.4.3 Einde van de analyse

A. ICP-MS Thermo : PQ ExCell

Op het einde van de analysecyclus wordt het plasma automatisch gedoofd voor zover de optie "VACUUM" (icoon "TECHNICIAN" van het hoofdmenu, vervolgens de knop "TECHNICIAN QUEUE") gekozen werd. De optie "NONE" die een standaardinstelling is, laat het plasma aan op het einde van de analyse en de operator moet deze manueel doven met behulp van het icoon "OFF" op de bovenste balk die in alle menu's zichtbaar is.

Na doven van het plasma:

- leidingen loskoppelen van de peristaltische pomp
- koeler en autosampler uitschakelen
- programma en computer uitschakelen

B. ICP-MS VARIAN 820

Op het einde van de analysecyclus wordt het plasma automatisch gedoofd indien de optie 'Plasma-turn off' werd gekozen bij de 'End of Sequence' specificaties die zichtbaar worden na aanklikken van het 'Run' of 'Run all' icoon. Indien deze keuze niet werd gemaakt dient het plasma manueel uitgeschakeld te worden m.b.v. het plasma icoon bovenaan het scherm (hetzelfde icoon dat gebruikt werd om het plasma te ontsteken).

Na doven van het plasma:

- aftelling van 120 sec die wordt gerealiseerd door het programma laten voltooien
- leidingen loskoppelen van de peristaltische pomp
- koeler en autosampler uitschakelen
- toevoer van H_2 of He sluiten indien relevant (nooit Ar toevoer afsluiten)
- programme en computer uitschakelen

8.4.4. Interpretatie en transfer van de resultaten naar een Excel file.

A. ICP-MS Thermo : PQ ExCell

Tijdens en na de analyse zijn de resultaten zichtbaar in het venster "RESULTS". Daarin heeft men toegang tot ijkingsparameters en kan men wijzigingen aanbrengen ("CALIBRATION DATA").



L'appareil étant stabilisé (30 minutes de fonctionnement au moins) et la feuille de travail établie et vérifiée, toutes les lignes de la page « SAMPLE LIST » (étalons, blancs, échantillons...) sont sélectionnées à l'aide de la souris (bouton gauche) et introduites dans une séquence d'analyse en cliquant sur l'icône « QUEUE » de la barre supérieure. Le logiciel demande le nom à donner à l'expérience et la sauvegarde dans un dossier choisi. Après confirmation de l'opérateur, le cycle de mesures commence automatiquement. Certains paramètres peuvent être changés par l'opérateur au cours de l'analyse. A chaque intervention éventuelle de ce genre, le logiciel demande à recalculer l'ensemble des résultats en cours. Ceci se fera par l'intermédiaire de l'onglet « TOOLS », puis « RECALCULATE », puis « ALL ».

B. ICP-MS VARIAN 820

- Dans la page 'METHODE' (icône du menu principal) sélectionner 'EDIT METHODE' pour choisir les éléments (masses) à mesurer. En analyse de routine des mesures seront réalisées en se basant sur les isotopes suivants ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{75}As , ^{111}Cd et ^{208}Pb . L'interférence $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ souvent citée pour le seul isotope de l'arsenic ($m/z=75$), sera compensées par l'utilisation d'un gaz CRI (H_2) introduit dans la zone de collision/réaction. Le débit optimal de H_2 a été optimisé avant et est de 90 ml/min.
- Dans la même page 'METHODE' sélectionner 'STANDARDS' pour définir les concentrations des standards utilisés, et sélectionner 'SCAN SETTINGS' pour définir le dwell time de la mesure (entre 5000 et 30.000 μs).
- Dans la page 'SEQUENCE' (icône du menu principal) remplir la feuille de travail dans laquelle seront classés dans un ordre désiré la gamme d'étalons et leur concentration, les blancs, les solutions de contrôle et les échantillons ainsi que leur position dans le passeur.

Après le délai d'attente de stabilisation de l'appareil, on peut commencer les analyses en cliquant sur l'icône 'RUN' ou 'RUN ALL' (si plusieurs fichiers d'analyses sont à mesurer) et en cliquant sur le nom des fichiers à analyser. Après le clic sur 'Start', les analyses démarrent.

8.4.3. Fin de l'analyse

A. ICP-MS Thermo : PQ ExCell

A la fin du cycle d'analyse, le plasma sera automatiquement éteint pour autant que l'option « VACUUM » ait été sélectionnée (icône « TECHNICIAN » du menu principal, ensuite onglet « TECHNICIAN QUEUE »). L'option « NONE » qui y figure par défaut laisse le plasma allumé en fin d'analyse et l'opérateur doit alors l'éteindre manuellement à l'aide de l'icône « OFF » de la barre supérieure visible dans tous les menus.

Après l'extinction du plasma:

- débrancher les tuyaux de la pompe péristaltique.
- éteindre le refroidisseur et le passeur d'échantillons.
- éteindre le programme et l'ordinateur.

B. ICP-MS VARIAN 820

A la fin de la séquence d'analyse, le plasma s'éteint automatiquement si l'option 'Plasma-turn off' a été sélectionnée dans la partie 'End of Sequence' qui s'affiche automatiquement en lançant l'analyse avec l'icône 'Run' ou 'Run All'. Si ce choix d'extinction automatique n'a pas été sélectionné, il est possible d'éteindre le plasma manuellement en cliquant sur l'icône plasma (identique à celui qui sert à allumer le plasma).

Après l'extinction du plasma:

- attendre la fin du compte à rebours de 120 secondes permettant le refroidissement complet des cônes
- relâcher les tuyaux de la pompe péristaltique
- éteindre l'autosampler et le cooler
- fermer les arrivées d' H_2 et d' He si relevant (ne jamais couper l'arrivée d' Ar)
- éteindre le programme et l'ordinateur

8.4.4. Exportation des résultats vers un fichier Excel

A. ICP-MS Thermo : PQ ExCell

Durant et après l'analyse, les résultats sont visibles dans l'onglet « RESULTS ». Ici on a accès aux paramètres de l'étalonnage et aux moyens d'y apporter des modifications (« CALIBRATION DATA »).



De bladzijde "NUMERICAL DATA" opent de toegang tot de resultaten, uitgedrukt in concentraties ("ANALYTE DILUTION CONCENTRATION") of onder onverwerkte vorm (aantal tellen/s "MASS UNCORRECTED ICPS").

De definitieve resultaten kunnen afgedrukt worden (knop "REPORTS") maar worden meestal geëxporteerd in een Excel file die dezelfde naam krijgt als de meetfile en die bewaard wordt op de server 71/ICP-MS-PQ/'jaar/'maand/'naam file' (selectie van het blad – "copy special" – Excel openen – "Paste special" – "Unicode text" – "OK") voor verdere verwerking en om een analyserapport op te maken. Gezien de verdunningsfactoren voorafgaand ingegeven werden in de "SAMPLE LIST", worden de uiteindelijke resultaten weergegeven in concentratie (doorgaans $\mu\text{g}/\text{kg}$) op het initiële vaste staal. Om later een vroegere analyse terug op te roepen, click op het icoon "EXPERIMENT" in het hoofdmenu, vervolgens op "OPEN AN EXISTING EXPERIMENT". De lijst met alle uitgevoerde analyses verschijnt en daarin kiest men de gewenste file waarin men eventueel wijzigingen in de berekening kan aanbrengen.

B. ICP-MS VARIAN 820

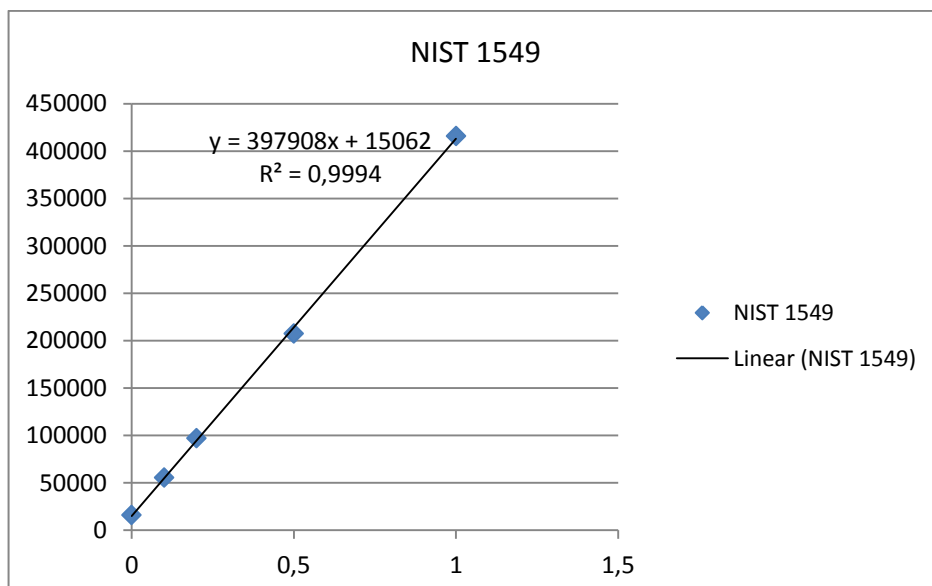
Tijdens en na de analyse zijn de resultaten zichtbaar in het venster "WORKSHEET" van het programma ICP-MS Expert. Door te klikken op 'View' in de menu-balk kan geopteerd worden voor een weergave van de resultaten in 'counts per seconds c/s' of als concentratie in de oplossing (ppb, ppm, $\mu\text{g}/\text{L}$ ect).

B.1. Voor alle metingen op ICP-MS VARIAN 820, UITGEZONDERD de meting van Pb in melk.

De resultaten **weergegeven als concentraties** worden geselecteerd en via een copy-paste operatie geëxporteerd naar een EXCEL file (die dezelfde naam krijgt als de meetfile en die bewaard wordt op de server 71/ICP-MS-VARIAN/'jaar/'maand/'naam file'). Na aftrek van het gemiddelde van de blanco's en vermenigvuldiging met de verdunningsfactor (voor de berekening hiervan zie paragraaf 8.2), wordt het resultaat bekomen, uitgedrukt als concentratie in het oorspronkelijke staal. Ter bevestiging van de juistheid van deze copy-paste operatie dient een 'print screen' van de WORKSHEET pagina (waarin concentraties van de oplossingen staan weergegeven) toegevoegd te worden aan de EXCEL file die hierboven wordt vermeld.

B.2. Voor metingen van Pb in melk op ICP-MS VARIAN 820

De resultaten **weergegeven als 'counts per seconde'** worden geselecteerd en via een copy-paste operatie geëxporteerd naar een EXCEL file (die dezelfde naam krijgt als de meetfile en die bewaard wordt op de server 71/ICP-MS-VARIAN/'jaar/'maand/'naam file'). Vervolgens wordt via een 'insert scatterplot' een grafiek opgesteld waarin -voor de oplossingen weergegeven in Tabel 1- de calibratieconcentraties worden weergegeven op de X-as en de gemeten responsen uitgedrukt in 'counts per seconde' op de Y-as (voorbeeld zie figuur 1). Door rechtsklikken op de grafiek kunnen de optie 'add trendline-linear' en 'display equation on chart' geselecteerd worden, waardoor de calibratievergelijking van de vorm $y=ax+b$ verschijnt, met a de richtingscoëfficiënt van de rechte en b het intercept. Volgens het principe van de calibratie via standaardadditie kan de concentratie van Pb in het Mix-staal berekend worden door deling van de waarde van het intercept (na aftrek van de gemiddelde waarden van de blanco's) door de waarde van de richtingscoëfficiënt van de rechte (bij $y=0$; $x=b/a$). Voor de berekening van het uiteindelijk resultaat wordt echter gewerkt met resultaten van de 3 individuele replica's en niet met het resultaat van het aangemaakte 'Mix' staal.





La page « NUMERICAL DATA » ouvre l'accès aux résultats en concentration (« ANALYTE DILUTION CONCENTRATION ») ou sous forme brute (nombre de coups/s, « MASS UNCORRECTED ICPS »).

Les résultats définitifs peuvent être imprimés (onglet « REPORTS ») mais sont le plus souvent transférés dans une feuille Excel qui porte le même nom que le fichier de mesure et qui est sauvee sur le serveur 71/ICP-MS-PQ/année/'mois'/'nom fichier' (sélection de la page – « Copy special » – ouverture Excel – « Paste special » – « Unicode text » – « OK ») pour traitement ultérieur et établissement d'un rapport d'analyse. Etant donné que les facteurs de dilution avaient été préalablement introduits dans le « SAMPLE LIST », les résultats finaux sont exprimés en concentration (généralement $\mu\text{g}/\text{kg}$) sur échantillon solide initial.

Pour revenir ultérieurement à une ancienne analyse, cliquer sur l'icône « EXPERIMENT » dans le menu principal, puis sur « OPEN AN EXISTING EXPERIMENT ». Apparaît alors la liste de toutes les analyses effectuées, dans laquelle on choisira celle qui nous intéresse ou à laquelle on désire éventuellement apporter des modifications de calcul.

B. ICP-MS VARIAN 820

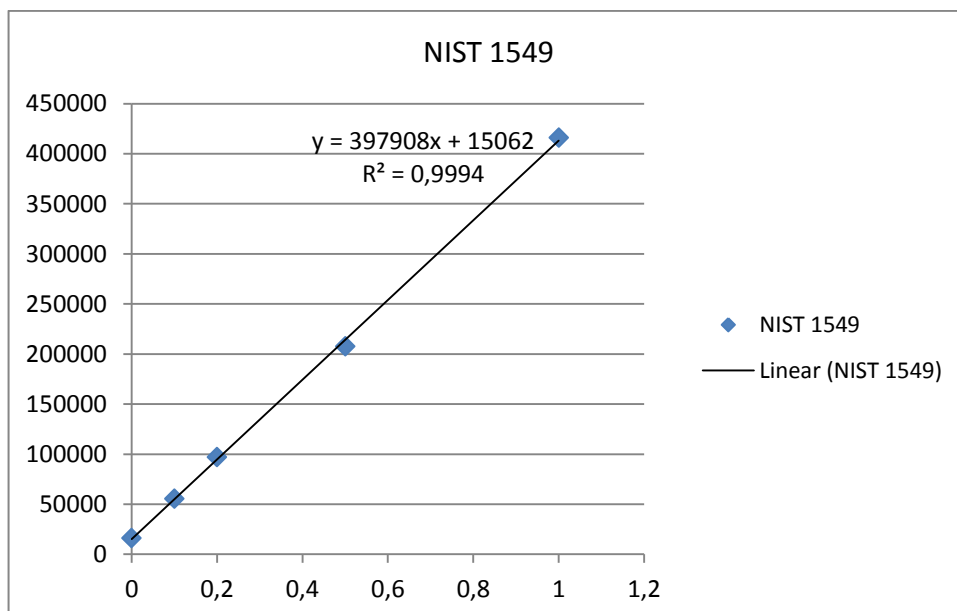
Pendant et durant l'analyse, les résultats sont visibles dans la fenêtre "WORKSHEET" du programme ICP-MS Expert. En cliquant sur 'View' dans la barre de menu, on peut opter pour voir les résultats exprimés en cps/sec ou en terme de concentration en solution (ppb, ppm, $\mu\text{g}/\text{L}$ ect).

B.1. Pour toutes les mesures sur le ICP-MS VARIAN 820, sauf la mesure du Pb dans le lait

Les résultats **exprimés en concentration** peuvent alors être exportés vers un fichier EXCEL (qui porte le même nom que le fichier de mesure et qui est sauvee sur le serveur 71/ICP-MS-VARIAN/année/'mois'/'nom fichier') via une opération copy-paste. Le résultat sur échantillon réel est obtenu après retrait de la valeur moyenne des blancs et multiplication par le facteur de dilution (pour calculer le facteur de dilution, voir paragraphe 8.2). Afin de montrer que le copy-paste est correcte, un 'print screen' de la page 'WORKSHEET' (où les concentrations dans les solutions sont reprises) sera ajouté au fichier EXCEL cité ci-dessus.

B.2. Pour les mesures du Pb dans le lait sur le ICP-MS VARIAN 820

Les résultats **exprimés en 'counts par seconde'** peuvent alors être exportés via une opération copy-paste vers un fichier EXCEL (qui porte le même nom que le fichier de mesure et qui est sauvee sur le serveur 71/ICP-MS-VARIAN/année/'mois'/'nom fichier') . Ensuite via 'insert scatterplot' un graphique est réalisé dans lequel – pour les solutions mentionnées dans le tableau 1 – les concentrations d'étalonnage sont représentées sur l'axe X et les réponses mesurées et exprimées en 'counts par seconde' sur l'axe Y (cf. exemple dans figure 1). En cliquant à droite sur le graphique l'option 'add trendline-linear' et 'display equation on chart' peuvent être sélectionnées, apparaît alors une équation d'étalonnage sous forme de $y=ax+b$, avec a la pente de la droite et b l'intercept. Selon le principe de l'étalonnage par ajouts dosés, la concentration du Pb dans l'échantillon 'mix' peut être calculée en divisant la valeur de l'intercept (après soustraction de la valeur moyenne des blancs) par la valeur de la pente (lorsque $y=0$, $x=b/a$). Pour le calcul du résultat final on travaille quand même avec le résultat des 3 répliques individuelles et non pas avec l'échantillon 'mix'.





Voor elke individuele replica -uitgedrukt in 'counts per seconde'- kan na aftrek van de gemiddelde waarden van de blanco's, na deling door de richtingscoëfficiënt (α) van de ijkrechte, en na vermenigvuldiging met de verdunningsfactor, het finale resultaat worden bekomen -uitgedrukt als concentratie in het oorspronkelijke staal. Het gerapporteerde resultaat is het gemiddelde van de resultaten van de 3 individuele replica's.

Ter bevestiging van de juistheid van deze copy-paste operatie dient een 'print screen' van de "WORKSHEET" pagina (waarin concentraties van de oplossingen staan weergegeven) toegevoegd te worden aan de EXCEL file die hierboven wordt vermeld.

8.4.5 Technische moeilijkheden of defecten

A. ICP-MS Thermo : PQ ExCell

In dat geval klikt men op het icoon "TECHNICIAN", vervolgens op het icoon in de taakbalk "EVENT LOG". Een tabel verschijnt die de redenen aangeeft en/of de uitleg van de vastgestelde anomalieën of gebreken van het toestel.

B. ICP-MS VARIAN 820

Indien zich een probleem voordoet, wordt er rechtstreeks op het scherm van ICP-MS EXPERT een foutenboodschap getoond met meer details over de vastgestelde anomalie en mogelijke oplossingen.

9. SPECIFIEKE VEILIGHEIDSVOORSCHRIFTEN

- In de loop van de verschillende stappen van de voorbereiding van stalen moeten de laboranten handschoenen dragen die niet gepoederd zijn (nitril bv) voor de bescherming tegen inwerking van zuren en het minimaliseren van contaminaties. Het poeder dat op sommige types van handschoenen voorkomt kan inderdaad contaminatie van de stalen veroorzaken.
- Tijdens het gebruik van het microgolf mineralisatie-toestel moet de trekstaf functioneren (eventuele toxische dampen).
- Tijdens de metingen met ICP: de evacuatie van de gassen moet aangesloten zijn (toxische dampen en koeling van het systeem).

10. INTRERNE CONTROLE

Bij het begin van elke analysereeks wordt een CRM gemeten die als representatief wordt beschouwd voor de te analyseren stalen. Wanneer de resultaten van deze CRM buiten de limieten vallen die aangegeven worden in het bestand 'Accept CRM' (zie ook acceptatiecriteria in PRO/5.5/01/DOC2) dan dienen de metingen opnieuw opgestart te worden na het verifiëren en remediëren van mogelijke oorzaken van de afwijking (tubings, , tuning parameters, nebulizer, cones...).

Om de stabiliteit van de uitlezing van het apparaat te controleren is het nodig om tijdens de analyse, op geregelde tijdstippen (om de 20 tot 25 stalen) opnieuw een ijkstandaard te meten. Indien er een belangrijke systematische drift optreedt in de loop van een analysecyclus, dan worden de stalen opnieuw gemeten na tuning en stabilisatie van het systeem. Het criterium van een belangrijke drift werd arbitrair vastgelegd op 15 %. Als extra controle op de correctheid van het signaal wordt bij het begin van elke analysereeks tevens een controle standaardoplossing (LAB STD ICP-MS) gemeten waarvan de resultaten worden opgenomen in een control chart (multiQC).



Pour chaque réplique individuelle -exprimée en 'counts par seconde'- le résultat final – exprimé en concentration dans l'échantillon original- peut être obtenu après soustraction de la valeur moyenne des blancs, après division par la pente (a) de la droite d'étalonnage, et après multiplication avec le facteur de dilution. Le résultat rapporté est la moyenne des résultats de 3 répliques individuelles.

Pour confirmer qu'il n'y a pas eu d'erreur lors de l'opération copy-paste, un 'print screen' de la feuille « WORKSHEET » (contenant les concentrations des solutions) doit être ajouté au fichier EXCEL mentionné plus haut.

8.4.5. Difficultés techniques et/ou pannes

A. ICP-MS Thermo : PQ ExCell

Dans ces cas, cliquer sur l'icône « TECHNICIAN », puis onglet « EVENT LOG ». Un tableau apparaît en indiquant les raisons et/ou les explications des anomalies détectées et retenues par le système.

B. ICP-MS VARIAN 820

Si un problème survient, il est directement affiché sur l'écran ICP-MS EXPERT sous forme d'un message d'erreur contenant des détails sur l'anomalie identifiée et les solutions possibles.

9. MESURES SPECIFIQUES DE SECURITE

- Lors des étapes de préparation, les opérateurs doivent porter des gants non-poudrés (nitrile par exemple) pour des raisons de protection aux acides et minimisation des contaminations. En effet la poudre de certains types de gants peut entraîner des contaminations indésirables dans les échantillons.
- Lors de l'utilisation du minéralisateur à micro-ondes la hotte d'aspiration doit être en fonctionnement (vapeurs toxiques éventuelles).
- Lors des mesures en ICP : l'évacuation des gaz doit être branchée (vapeurs toxiques et refroidissement du système).

10. CONTROLE INTERNE

Au début de chaque série d'analyses, un CRM considéré comme représentatif du reste des échantillons est mesuré. Quand les résultats pour ce CRM sont en dehors des limites fixées dans le fichier 'Accept CRM' (voir également critères d'acceptation dans le PRO/5.5/01/DOC2/V03), les échantillons doivent être remesurés après avoir identifié et remédié aux problèmes éventuels (paramètres de tuning, nébuliseur, cônes,...).

Pour assurer le contrôle de la stabilité et de la réponse de l'appareil, toute séquence analytique comprendra un passage périodique (tous les 20 à 25 échantillons) d'une solution étalon. En cas d'une dérive systématique importante observée lors d'un cycle d'analyse, les mesures seront recommencées après un tuning et stabilisation du système. Le critère de "dérive importante" est arbitrairement fixé à 15%. Un contrôle 'extra' sur la justesse du signal est réalisé chaque début d'analyse avec une solution de contrôle (LAB STD ICP-MS) dont les résultats sont répertoriés dans une charte de control (MultiQC).



11. RAPPORTERING

Het intern rapport dient minimum de volgende gegevens te bevatten:

- dossiernummer
- het gebruikte ICP-MS toestel
- naam van de file waarin de resultaten van de ICP-MS zijn opgelsagen
- het gebruikte gecertificeerde referentiemateriaal en de bekomen waarden
- de meetresultaten van de 3 replica's van de betrokken stalen
- de LOQ van de geanalyseerde elementen, rekening houdend met de verdunningsfactor van het staal
- de paraaf (handtekening) van de analyst

12. BIJLAGEN

Niet van toepassing



11. RAPPORT INTERNE

Le rapport interne doit inclure au minimum les données suivantes:

- le numéro du dossier
- l'appareil ICP-MS utilisé
- le nom du fichier qui contient les résultats de l'analyse ICP-MS
- le matériel de référence certifié utilisé et les valeurs obtenues
- les résultats des 3 répliques des échantillons concernés
- le LOQ des éléments analysés, tenant compte du facteur de dilution
- le paraphe (signature) de l'analyste

12. ANNEXES

Pas d'application.