

NORME INTERNATIONALE

ISO
10697-1

Première édition
1992-02-15

Aciers — Dosage du calcium par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme —

Partie 1:

Dosage du calcium soluble dans l'acide (standards.iteh.ai)

*Steel — Determination of calcium content by flame atomic absorption
spectrometry —*

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/aaf74a2a-b6f6-4eda-bc47-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/aaf74a2a-b6f6-4eda-bc47-7d6529c6a930/iso-10697-1-1992)

Part 1: Determination of acid-soluble calcium content



Numéro de référence
ISO 10697-1:1992(F)

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 10697-1 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 17, *Acier*, sous-comité SC 1, *Méthodes de détermination de la composition chimique*.

L'ISO 10697 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Aciers — Dosage du calcium par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme*:

- *Partie 1: Dosage du calcium soluble dans l'acide*
- *Partie 2: Dosage du calcium total*

L'annexe A fait partie intégrante de la présente partie de l'ISO 10697. Les annexes B et C sont données uniquement à titre d'information.

© ISO 1992

Droits de reproduction réservés. Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

Aciers — Dosage du calcium par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme —

Partie 1:

Dosage du calcium soluble dans l'acide

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 10697 prescrit une méthode de dosage par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme du calcium soluble dans l'acide dans les aciers.

La méthode est applicable aux teneurs en calcium soluble dans l'acide comprises entre 0,000 5 % (m/m) et 0,003 % (m/m).

2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente partie de l'ISO 10697. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente partie de l'ISO 10697 sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 377-2:1989, *Prélèvement et préparation des échantillons et éprouvettes en aciers corroyés — Partie 2: Échantillons pour la détermination de la composition chimique.*

ISO 385-1:1984, *Verrerie de laboratoire — Burettes — Partie 1: Spécifications générales.*

ISO 648:1977, *Verrerie de laboratoire — Pipettes à un trait.*

ISO 1042:1983, *Verrerie de laboratoire — Fioles jaugées à un trait.*

ISO 3696:1987, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai.*

ISO 5725:1986, *Fidélité des méthodes d'essai — Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode d'essai normalisée par essais inter-laboratoires.*

3 Définition

Pour les besoins de la présente partie de l'ISO 10697, la définition suivante s'applique.

3.1 Calcium soluble dans l'acide: Calcium mis en solution dans l'acide prescrit en 8.3.1.

4 Principe

Mise en solution d'une prise d'essai dans les acides chlorhydrique et nitrique.

Addition d'une solution de chlorure de potassium et de nitrate de lanthane comme tampon spectrochimique.

Nébulisation de la solution dans une flamme monoxyde de diazote et d'acétylène.

Mesure spectrométrique de l'absorption à la longueur d'onde de 422,7 nm de la raie spectrale émise par la lampe à cathode creuse au calcium.

5 Réactifs

Au cours de l'analyse, sauf indication contraire, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue ayant une concentration en calcium très

faible et de l'eau de qualité 2 présentée dans l'ISO 3696.

5.1 Fer pur, à teneur en calcium inférieure à 0,000 1% (m/m).

5.2 Solvant convenable, par exemple, acétone ou dichlorométhane.

5.3 Acide chlorhydrique, ρ 1,19 g/ml environ, dilué 1 + 1.

5.4 Acide chlorhydrique, ρ 1,19 g/ml environ, dilué 1 + 2.

5.5 Acide nitrique, ρ 1,40 g/ml environ.

5.6 Chlorure de potassium/nitrate de lanthane, solution.

Dissoudre 95,34 g de chlorure de potassium (KCl) et 62,35 g de nitrate de lanthane hexahydraté [La(NO₃)₃·6H₂O] dans de l'eau, diluer à 1 000 ml avec de l'eau et mélanger.

5.7 Calcium, solutions étalons.

5.7.1 Solution mère, correspondant à 100 mg de Ca par litre.

Sécher plusieurs grammes de carbonate de calcium [pureté \geq 99,5 % (m/m)] dans un four à air à 100 °C pendant au moins 1 h et refroidir à température ambiante dans un dessiccateur. Peser 0,249 7 g de produit sec dans un bécher de 400 ml, couvrir avec un verre de montre et ajouter 5 ml d'acide chlorhydrique (5.3) pour dissoudre. Refroidir et transvaser la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution contient 100 µg de Ca.

5.7.2 Solution étalon, correspondant à 10 mg de Ca par litre.

Prélever 10,0 ml de la solution mère (5.7.1), les introduire dans une fiole jaugée de 100 ml et ajouter 5 ml d'acide chlorhydrique (ρ 1,19 g/ml environ, dilué 1 + 10). Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Préparer cette solution étalon au moment de l'emploi.

1 ml de cette solution contient 10 µg de Ca.

6 Appareillage

Toute la verrerie jaugée doit être de qualité A, conformément à l'ISO 385-1, l'ISO 648 ou à l'ISO 1042, selon le cas.

Matériel courant de laboratoire, et

6.1 Filtre à texture moyenne, en acétate de cellulose de 0,22 µm de porosité et 47 mm de diamètre.

6.2 Appareillage de filtration, c'est-à-dire une fiole vide et propre, placée entre l'appareil d'aspiration et la fiole de filtration pour prévenir tout retour d'aspiration et toute contamination.

6.3 Spectromètre d'absorption atomique, muni d'une lampe à cathode creuse au calcium et alimenté en monoxyde de diazote et acétylène suffisamment pur pour obtenir une flamme en plume rouge, stable et claire, exempte d'eau et d'huile et exempte de calcium.

Le spectromètre d'absorption atomique utilisé conviendra si, après optimisation conformément à 8.3.5, la limite de détection et la concentration caractéristique coïncident raisonnablement avec les valeurs indiquées par le fabricant, et s'il répond aux critères de fidélité donnés de 6.3.1 à 6.3.3.

Il est également souhaitable que l'instrument soit conforme aux exigences techniques complémentaires données en 6.3.4.

6.3.1 Fidélité minimale (voir A.1)

Calculer l'écart-type de 10 mesures de l'absorbance de la solution d'étalonnage la plus concentrée. L'écart-type ne doit pas dépasser 1,5 % de l'absorbance moyenne.

Calculer l'écart-type de 10 mesures de l'absorbance de la solution d'étalonnage la moins concentrée (excepté la solution d'étalonnage correspondant au terme zéro). L'écart-type ne doit pas dépasser 0,5 % de l'absorbance moyenne de la solution d'étalonnage la plus concentrée.

6.3.2 Limite de détection (voir A.2)

Elle est définie comme le double de l'écart-type de 10 mesures de l'absorbance de la solution contenant l'élément approprié au niveau de concentration choisi afin de donner une absorbance juste au-dessus du terme zéro.

La limite de détection du calcium dans la matrice similaire à la solution de la prise d'essai finale doit être meilleure que 0,02 µg de Ca par millilitre.

6.3.3 Linéarité de la courbe (voir A.3)

La pente de la courbe d'étalonnage correspondant aux 20 % supérieurs du domaine de concentration (exprimée en variation d'absorbance) ne doit pas être inférieure à 0,7 fois la valeur de la pente correspondant aux 20 % inférieurs du domaine de concentration (exprimée en variation d'absorbance),

la détermination étant effectuée de la même manière.

Pour les instruments à étalonnage automatique employant deux ou plusieurs étalons, il faut que les exigences susmentionnées pour la linéarité de la courbe soient remplies avant une analyse à l'aide d'une lecture d'absorbance.

6.3.4 Concentration caractéristique (voir A.4)

La concentration caractéristique pour le calcium dans la matrice similaire à la solution de prise d'essai finale doit être meilleure que 0,05 µg de Ca par millilitre.

6.4 Appareil auxiliaire

Il est recommandé d'utiliser un enregistreur à bande ou un dispositif à lecture numérique, ou les deux, pour mesurer les critères présentés en 6.3 et pour toutes les autres mesures.

L'expansion d'échelle peut être utilisée jusqu'à ce que le bruit observé soit plus grand que l'erreur de la lecture et elle est recommandée dans tous les cas pour une absorbance inférieure à 0,1. Si l'expansion d'échelle doit être utilisée et que l'instrument ne peut pas donner la lecture de la valeur du coefficient de l'expansion d'échelle, la valeur peut être calculée par le mesurage de l'absorbance d'une solution appropriée avec ou sans expansion d'échelle et par la division simple du signal observé.

7 Échantillonnage

Effectuer l'échantillonnage conformément aux prescriptions de l'ISO 377-2 ou des normes nationales appropriées pour l'acier.

8 Mode opératoire

Toute la verrerie doit d'abord être lavée à l'acide chlorhydrique (5.3) puis à l'eau. La quantité de calcium présente dans la verrerie peut être vérifiée en mesurant l'absorption de l'eau introduite après lavage à l'acide.

Pour chaque série de blanc, d'étalonnage et d'échantillons, tous les réactifs, y compris l'eau, doivent provenir du même lot.

8.1 Prise d'essai

Laver l'échantillon au solvant convenable (5.2) et sécher.

Peser, à 0,001 g près, 2,0 g environ d'échantillon pour essai.

8.2 Essai à blanc

Effectuer, parallèlement au dosage et en suivant le même mode opératoire, un essai à blanc en employant les mêmes quantités de tous les réactifs utilisés pour la prise d'essai.

8.3 Dosage

8.3.1 Préparation de la solution d'essai

Placer la prise d'essai (8.1) dans un bécher de 250 ml. Ajouter 20 ml d'acide chlorhydrique (5.3), recouvrir le bécher d'un verre de montre et chauffer doucement jusqu'à cessation de réaction. Ajouter 2 ml d'acide nitrique (5.5). Faire frémir la solution pendant 5 min afin d'éliminer les oxydes d'azote.

8.3.2 Filtration de la solution d'essai

Après avoir mis un filtre (6.1) dans l'appareillage de filtration (6.2) et une fiole, laver plusieurs fois avec de l'acide chlorhydrique chaud (5.4) et après avec de l'eau chaude. Rejeter les produits de lavage de la fiole avant la filtration.

Filtrer la solution chaude (en dessous de 75 °C environ) à travers le filtre (6.1) en utilisant l'appareillage de filtration (6.2), en recueillant le filtrat dans une fiole propre. Rincer le bécher avec un peu d'eau. Retirer les particules adhérentes avec un agitateur muni d'un embout en caoutchouc et transférer à travers le filtre au moyen de petits rinçages. Laver le bécher et filtrer plusieurs fois avec un peu d'eau.

Refroidir et transvaser le filtrat à température ambiante dans une fiole jaugée à un trait de 100 ml. Ajouter 10,0 ml de solution de chlorure de potassium/nitrate de lanthane (5.6). Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

8.3.3 Préparation des solutions d'étalonnage

Introduire 2,00 g ± 0,01 g de fer pur (5.1) dans une série de sept béchers de 250 ml. Ajouter 20 ml d'acide chlorhydrique (5.3) dans chaque bécher, recouvrir les béchers d'un verre de montre et chauffer jusqu'à cessation de réaction. Ajouter 2 ml d'acide nitrique (5.5). Faire frémir pendant 5 min afin d'éliminer les oxydes d'azote.

À l'aide d'une burette, ajouter les volumes de la solution étalon de calcium (5.7.2) indiqués dans le tableau 1.

Procéder de la manière présentée en 8.3.2.

8.3.4 Réglage du spectromètre d'absorption atomique

Voir tableau 2.

Tableau 1

Volume de la solution étalon de calcium (5.7.2) ml	Concentration correspondante de calcium dans la solution d'essai finale µg/ml	Teneur correspondante de calcium soluble dans l'acide pour l'échantillon pour essai % (m/m)
0 ¹⁾	0	0
1,0	0,1	0,000 5
2,0	0,2	0,001 0
4,0	0,4	0,002 0
6,0	0,6	0,003 0
8,0	0,8	0,004 0
10,0	1,0	0,005 0

1) Terme zéro

Tableau 2

Élément	Caractéristique
Type de lampe	Cathode creuse au calcium
Longueur d'onde	422,7 nm
Flamme	Flamme en plume rouge de monoxyde de diazote et acétylène La hauteur de la flamme en plume rouge doit être comprise entre 10 mm et 20 mm, après réglage pour une réponse maximale de calcium (standards.iteh.ai)
Courant d'alimentation de la lampe	Suivre les recommandations du fabricant ISO 10697-1:1992
Largeur de la bande passante	Suivre les recommandations du fabricant. S'il n'y a aucune indication, il est recommandé que la largeur de la bande présentée soit comprise entre 0,3 nm et 1,0 nm
Correction des données de base	Si la solution d'étalonnage correspondant au terme zéro donne une absorbance comparable à la fidélité de la solution d'étalonnage la moins concentrée, la correction des données de base peut être exigée

AVERTISSEMENT — Les recommandations du fabricant doivent scrupuleusement être suivies et une attention particulière doit être portée aux points de sécurité suivants:

- la nature explosive de l'acétylène et le réglage concernant son utilisation;
- le besoin de protéger les yeux de l'opérateur contre les radiations ultraviolettes au moyen de lunettes teintées;
- le besoin de maintenir la tête du brûleur propre et exempte de dépôts; un brûleur encrassé peut produire des retours de flamme;
- le besoin de s'assurer que le siphon est rempli d'eau;
- nébuliser toujours de l'eau distillée entre les solutions d'essai, la solution à blanc et/ou les solutions d'étalonnage.

8.3.5 Optimisation des réglages du spectromètre d'absorption atomique

Suivre les instructions du fabricant pour préparer l'instrument en vue de son emploi.

Lorsque le courant électrique, la lampe, la longueur d'onde et le débit de gaz ont été réglés et que le brûleur a été allumé, nébuliser de l'eau jusqu'à ce que l'indication soit stabilisée.

Régler la valeur d'absorbance à zéro en employant de l'eau.

Régler l'amortissement ou le temps d'intégration, afin d'obtenir un signal suffisamment régulier pour satisfaire aux critères présentés de 6.3.1 à 6.3.3.

Ajuster la flamme pour être oxydante non lumineuse avec plume rouge de 10 mm à 20 mm. En nébulisant alternativement la solution du point haut de l'étalonnage et la solution d'étalonnage correspondant au terme zéro (voir tableau 1), ajuster le débit du gaz et la position du brûleur (horizontalement, verticalement et latéralement) jusqu'à ce que la différence d'absorbance entre les solutions d'étalonnage devienne maximale. Vérifier que le spectromètre est réglé avec précision à la longueur d'onde requise.

Mesurer les critères présentés de 6.3.1 à 6.3.3 et les exigences techniques complémentaires données en 6.3.4, afin de s'assurer que l'appareil est apte à l'emploi.

8.3.6 Mesurages spectrométriques

Ajuster l'expansion d'échelle de manière que le point le plus haut de la solution d'étalonnage corresponde presque au maximum de l'échelle. Nébuliser plusieurs fois les solutions d'étalonnage dans l'ordre croissant jusqu'à ce que chaque lecture corresponde à la fidélité présentée; de cette façon, l'instrument a atteint sa stabilité. Choisir deux solutions d'étalonnage, l'une ayant une absorbance juste inférieure à celle de la prise d'essai et l'autre juste supérieure. Nébuliser d'abord ces solutions dans l'ordre croissant, puis dans l'ordre décroissant, la solution d'essai étant considérée comme solution intermédiaire. Dans chaque cas, l'absorbance est mesurée par rapport à l'eau.

Nébuliser toute la gamme des solutions d'étalonnage, y compris la solution correspondant au terme zéro, de nouveau dans l'ordre croissant puis dans l'ordre décroissant. Les dernières séries en ordre croissant et décroissant des solutions d'étalonnage sont utilisées pour établir la courbe d'étalonnage.

Il est reconnu que cette manière d'opérer ne peut pas être respectée avec des instruments équipés de microprocesseurs qui permettent de travailler

avec seulement deux solutions d'étalonnage. Dans ce cas, il est recommandé que les deux solutions d'encadrement ne soient pas utilisées pour l'étalonnage primaire, mais le soient alternativement pour la solution d'essai.

Nébuliser les solutions d'étalonnage à intervalles fréquents lorsqu'il s'agit de mesurages sur une série de dosages. Nettoyer le brûleur, si les résultats montrent une perte de fidélité due à son bouchage.

Noter l'absorbance moyenne de chaque solution d'étalonnage.

Noter l'absorbance moyenne de la solution d'essai et l'absorbance moyenne de la solution à blanc.

8.4 Établissement de la courbe d'étalonnage

Il est nécessaire d'établir une nouvelle courbe d'étalonnage pour chaque série de dosages.

Si l'on a employé des métaux purs et des réactifs purs, l'essai à blanc et le terme zéro donneront des lectures de très petite absorbance avec une différence presque négligeable. Dans ce cas, préparer une courbe d'étalonnage par le tracé des valeurs moyennes d'absorbances des solutions d'étalonnage en fonction des microgrammes de calcium par millilitre.

Si toutefois le terme zéro a une absorbance significative, on doit utiliser un autre procédé. Dans ce cas, la concentration de calcium, $\rho_{Ca,z}$ dans le terme zéro peut être calculée à l'aide de l'équation

$$\rho_{Ca,z} = \rho_{Ca,c1} \times \frac{A_z}{A_{Ca,c1} - A_z}$$

où

$\rho_{Ca,c1}$ est la concentration de calcium, exprimée en microgrammes par millilitre, ajoutée à la première solution d'étalonnage;

A_z est l'absorbance du terme zéro;

$A_{Ca,c1}$ est l'absorbance de la première solution d'étalonnage.

La valeur introduite $\rho_{Ca,z}$ est donc ajoutée à chacune des concentrations d'étalonnage nominales afin d'obtenir la courbe d'étalonnage moyenne passant par l'origine.

Reporter l'absorbance nette des deux solutions d'étalonnage adjacentes sur la courbe. Si ces deux lectures d'étalonnage ne s'écartent pas de la courbe au-delà des critères de fidélité admissible, les lectures de la solution d'essai sont également acceptables.

9 Expression des résultats

9.1 Mode de calcul

Convertir l'absorbance de la solution d'essai et l'absorbance de la solution à blanc en microgrammes de calcium par millilitre à l'aide de la courbe d'étalonnage (8.4).

La teneur en calcium soluble dans l'acide w_{Ca} , exprimée en pourcentage en masse, est donnée par l'équation

$$w_{Ca} = \frac{(\rho_{Ca,1} - \rho_{Ca,0}) \times 100}{10^6} \times \frac{100}{m}$$

$$= \frac{\rho_{Ca,1} - \rho_{Ca,0}}{100m}$$

où

$\rho_{Ca,0}$ est la concentration de calcium, exprimée en microgrammes par millilitre, dans la solution d'essai à blanc (8.2);

$\rho_{Ca,1}$ est la concentration de calcium, exprimée en microgrammes par millilitre dans la solution d'essai (8.3.2);

m est la masse, exprimée en grammes, de la prise d'essai (8.1).

9.2 Fidélité

L'essai planifié de cette méthode a été effectué par 12 laboratoires. Tous les laboratoires effectuent trois dosages pour le calcium soluble dans l'acide de chaque échantillon pour essai (voir notes 1 et 2).

Les échantillons pour essai utilisés sont indiqués dans le tableau B.1.

Les résultats obtenus ont été traités statistiquement conformément à l'ISO 5725.

Les données obtenues ont défini la relation logarithmique entre la teneur en calcium soluble dans l'acide et la répétabilité (r) et les reproductibilités (R et R_w) des résultats d'essai (voir note 3) comme indiqué dans le tableau 3. La représentation graphique des données est indiquée à la figure C.1.

Tableau 3

Niveau de calcium soluble dans l'acide % (m/m)	Répétabilité r	Reproductibilité	
		R	R_w
0,000 5	0,000 18	0,000 23	0,000 20
0,001 0	0,000 21	0,000 31	0,000 30
0,002 0	0,000 25	0,000 43	0,000 45
0,003 0	0,000 28	0,000 52	0,000 55

NOTES

1 Deux de ces trois dosages ont été effectués selon les conditions de répétabilité définies dans l'ISO 5725, c'est-à-dire un opérateur, le même appareillage, des conditions opératoires identiques (le même étalonnage) et dans une période de temps minimal.

2 Le troisième dosage a été effectué à un moment différent (un jour différent) par le même opérateur décrit ci-dessus, en utilisant le même appareillage avec un nouvel étalonnage.

3 À partir des valeurs obtenues le 1^{er} jour, la répétabilité (r) et la reproductibilité (R) ont été calculées conformément aux prescriptions de l'ISO 5725. À partir de la première valeur obtenue le 1^{er} jour et de la valeur obtenue le 2^{ème} jour, la reproductibilité (R_w) intralaboratoire a été calculée.

10 Rapport d'essai

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/aaf74a2a-b6f6-4eda-bc47-7d1f85c29eba5/iso-10697-1-1992>

7d1f85c29eba5/iso-10697-1-1992

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes:

- tous les renseignements nécessaires à l'identification de l'échantillon, le laboratoire et la date de l'analyse;
- la méthode employée, par référence à la présente partie de l'ISO 10697;
- les résultats obtenus, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- le compte rendu de tout détail particulier éventuellement relevé au cours de dosage;
- le compte rendu de toute opération non prévue dans la présente partie de l'ISO 10697, ou de toute opération facultative ayant pu avoir une influence sur le résultat.

Annexe A (normative)

Modes opératoires de détermination des critères instrumentaux

Pour préparer des méthodes normalisées d'analyse par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme, le groupe de travail, chargé des résultats d'essais interlaboratoires, doit décider des valeurs de critères instrumentaux.

A.1 Détermination de la fidélité minimale

Nébuliser la solution d'étalonnage la plus concentrée 10 fois pour obtenir 10 valeurs isolées d'absorbance A_{Ai} et calculer la valeur moyenne \bar{A}_A .

Nébuliser la solution d'étalonnage la moins concentrée (à l'exclusion du terme zéro) 10 fois pour obtenir 10 valeurs isolées d'absorbance A_{Bi} et calculer la valeur moyenne \bar{A}_B .

Calculer l'écart-type s_A et s_B des solutions d'étalonnage respectivement la plus et la moins concentrée, soit:

$$s_A = \sqrt{\frac{\sum(A_{Ai} - \bar{A}_A)^2}{9}}$$

$$s_B = \sqrt{\frac{\sum(A_{Bi} - \bar{A}_B)^2}{9}}$$

Les fidélités minimales des solutions d'étalonnage la plus et la moins concentrée sont obtenues, respectivement, par $s_A \times 100/\bar{A}_A$ et $s_B \times 100/\bar{A}_A$.

A.2 Détermination de la limite de détection, $\rho_{Ca,min}$

Préparer deux solutions contenant chacune la même concentration de matrice que la solution d'essai, mais en présence de l'élément à doser aux concentrations connues suivantes:

- ρ'_{Ca} $\mu\text{g/ml}$ correspondant à une absorbance A' d'environ 0,01;

- l'essai à blanc sur la matrice correspondant à une absorbance A_0 .

Nébuliser les solutions ρ'_{Ca} et la solution d'essai à blanc 10 fois en enregistrant chaque mesurage pendant 10 s avec une échelle suffisamment élargie pour faire apparaître de façon très visible les fluctuations du signal.

Calculer les absorbances moyennes \bar{A}' et \bar{A}_0 .

Calculer l'écart-type $s_{A'}$ par l'équation

$$s_{A'} = \sqrt{\frac{\sum(A'_i - \bar{A}')^2}{9}}$$

où A'_i est la valeur de chaque mesure d'absorbance;

\bar{A}' est la valeur moyenne des A'_i .

La limite de détection $\rho_{Ca,min}$ est donnée par l'équation 1-1992

$$\rho_{Ca,min} = \frac{\rho'_{Ca} \times s_{A'} \times k}{\bar{A}' - \bar{A}_0}$$

($k = 2$ normalement)

A.3 Critère de linéarité de la courbe

Une fois tracée la courbe d'étalonnage (voir figure A.1) et avant de lisser la courbe, chercher la valeur d'absorbance nette A_A correspondant aux 20 % supérieurs de la plage de concentration, et la valeur d'absorbance nette A_B correspondant aux 20 % inférieurs de cette plage. Calculer A_A/A_B . Le résultat ne doit pas être inférieur à 0,7.