

RESOLUTION OIV/OENO 344/2010

ANALYSE MULTI-ÉLÉMENTAIRE PAR ICP-MS

L'ASSEMBLÉE GÉNÉRALE,

VU l'article 2, paragraphe 2 de l'Accord du 3 avril 2001 portant création de l'Organisation Internationale de la Vigne et du vin.

SUR PROPOSITION de la Sous-commission « Méthodes d'analyse »,

DÉCIDE de compléter l'annexe A du *Recueil international des méthodes d'analyse* par la méthode de type II suivante :

| Titre | Type de méthode |
|--------------------------------------|-----------------|
| Analyse multi-élémentaire par ICP-MS | II |

1. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode peut être appliquée à l'analyse des éléments de la liste suivante qui sont présents dans les vins dans la fourchette indiquée :

- Aluminium entre 0,25 et 5,0 mg/l
- Bore entre 10 et 40 mg/l
- Brome entre 0,20 et 2,5 mg/l
- Cadmium entre 0,001 et 0,040 mg/l
- Cobalt entre 0,002 et 0,050 mg/l
- Cuivre entre 0,10 et 2,0 mg/l
- Strontium entre 0,30 et 1,0 mg/l
- Fer entre 0,80 et 5,0 mg/l
- Lithium entre 0,010 et 0,050 mg/l
- Magnésium entre 50 et 300 mg/l

- Manganèse entre 0,50 et 1,5 mg/l
- Nickel entre 0,010 et 0,20 mg/l
- Plomb entre 0,010 et 0,20 mg/l
- Rubidium entre 0,50 et 1,2 mg/l
- Sodium entre 5 et 30 mg/l
- Vanadium entre 0,003 et 0,20 mg/l
- Zinc entre 0,30 et 1,0 mg/l

Cette technique permet également d'analyser d'autres éléments.

Il s'avère parfois nécessaire de minéraliser l'échantillon. C'est le cas, par exemple, des vins avec plus de 100 g/L de sucre où il peut être nécessaire de réaliser avant, une minéralisation de l'échantillon. Dans ce cas, il est recommandé de réaliser une digestion avec l'acide nitrique dans un microonde.

La technique peut être appliquée également aux moûts, après la minéralisation.

2. PRINCIPE

Détermination quantitative multi-élémentaire par spectrométrie de masse à plasma couplé inductivement ou ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*).

Injection et nébulisation de l'échantillon dans un plasma formé par un courant à haute fréquence. Le plasma provoque la désolvatation, l'atomisation et l'ionisation des éléments présents dans l'échantillon. Extraction des ions à travers un système de vide doté de lentilles ioniques. Séparation des ions en fonction du rapport masse/charge dans un spectromètre de masse, par exemple un quadripôle. Détection et quantification des ions à travers un système multiplicateur d'électrons.

3. RÉACTIFS ET SOLUTIONS

3.1. Eau déminéralisée, ultra pure avec une résistivité ($\geq 18 \text{ M}\Omega$), conformément à la norme ISO 3696.

3.2. Solution(s) certifiée(s) (par exemple 100 mg/l) contenant les métaux qui vont être analysés. Des solutions multi-élémentaires ou mono-élémentaires peuvent être utilisées.

3.3. Solution d'indium et/ou de rhodium comme étalon interne (normalement 1 g/l).

3.4. Acide nitrique ≥ 60 % (impuretés métalliques $\leq 0,1$ $\mu\text{g/l}$).

3.5. Argon avec une pureté minimale de 99,999 %

3.6. Azote (teneur maximale en impuretés : $\text{H}_2\text{O} \leq 3$ mg/l , $\text{O}_2 \leq 2$ mg/l et $\text{CnHm} \leq 0,5$ mg/l).

La concentration des solutions, ainsi que les étalons internes, sont donnés à titre d'exemple.

Préparation des solutions étalons :

La concentration d'acide dans les étalons et dans la dilution finale des échantillons de vin doit être identique et ne pas dépasser 5 %. Celle indiquée ci-après est donnée à titre d'exemple.

3.7. Solution mère (5 mg/L).

Dans un tube de 10 ml (4.5), mettre 0,5 ml de la solution (3.2) et ajouter 0,1 ml d'acide nitrique (3.4). Compléter à 10 ml avec de l'eau déminéralisée (3.1), et homogénéiser.

Durée de conservation : 1 mois

3.8. Solution étalon interne (1 mg/L).

À l'aide des micropipettes (4.4), mettre 50 μl de la solution d'indium et/ou de rhodium (3.3) et 0,5 ml d'acide nitrique (3.4) dans un tube de 50 ml (4.6). Compléter à 50 ml avec de l'eau déminéralisée (3.1), et homogénéiser.

Durée de conservation : 1 mois

3.9. Solutions étalon de la courbe d'étalonnage.

Adapter la fourchette de la série d'étalons en fonction de la dilution effectuée sur l'échantillon ou l'équipement utilisé.

Utiliser les pipettes de 1 000 μl et 100 μl (4.4).

Durée de conservation des solutions étalons : 1 jour

Ces solutions étalon peuvent également être préparées de manière gravimétrique.

Ajouter un étalon interne avec la même concentration que pour les échantillons.

3.10. Vin avec contrôle interne des concentrations connues (matériau de référence certifié, matériau de référence externe, matériau de référence interne, etc.).

4. MATÉRIEL ET ÉQUIPEMENTS

4.1. Spectromètre de masse à plasma couplé inductivement avec ou sans cellule de réaction/collision.

4.2. Ordinateur avec logiciel de traitement de données et imprimante.

4.3. Échantillonneur automatique (en option)

4.4. Micropipettes de 1 000 µl et 100 µl.

4.5. Tubes à essai avec bouchon de 10 ml, en plastique, gradués ou fioles jaugées en verre.

4.6 Tubes à essai avec bouchon de 50 ml, en plastique, gradués ou fioles jaugées en verre.

Tout le matériel volumétrique (micropipettes et tubes à essai) doit être dûment étalonné.

Note : le matériel qui va être en contact avec l'échantillon comme, par exemple, les tubes et les pointes, doit rester, au moins pendant 24 heures, dans une solution d'acide nitrique (3.4) à une concentration de 10 %, et doit ensuite être rincé plusieurs fois avec de l'eau (3.1).

5. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Les échantillons de vin mousseux doivent faire l'objet d'un dégazage. Ce dernier peut être réalisé par barbotage d'azote (3.6) pendant 10 minutes ou en utilisant un bain d'ultrasons.

Éviter que le vin soit contaminé en retirant le bouchon avec précaution. Le goulot de la bouteille doit être lavé avec une solution acide (HNO_3 à 2 %). Les échantillons de vin doivent être prélevés directement de la bouteille.

Dans un tube de 10 ml (3.5), introduire avec une micropipette (4.4), 0,5 ml de vin, de 0,1 à 0,5 ml d'acide nitrique (3.4) et 100 µl de la solution étalon interne (3.8). Compléter avec de l'eau (3.1) et homogénéiser.

Pour certains éléments, il peut être nécessaire d'effectuer une dilution plus importante en raison de la teneur naturelle élevée desdits éléments dans l'échantillon.

L'élément Br présente un potentiel d'ionisation élevé et, compte tenu de la présence de concentrations importantes d'autres éléments dans les vins avec un faible potentiel d'ionisation, son ionisation dans le plasma peut être incomplète, donnant lieu à une quantification erronée de l'élément, c'est pourquoi il est recommandé d'effectuer une dilution 1/50 pour éviter cet effet (dans le cas où une autre dilution serait utilisée, examiner les résultats, en vérifiant la récupération obtenue après avoir effectué un ajout).

Dans le cas où les étalons seraient préparés de manière gravimétrique, la dilution finale de l'échantillon doit également être obtenue de manière gravimétrique.

6. PROCÉDURE

Mettre l'appareil en marche (pompe en fonctionnement et plasma allumé).

Nettoyer le système pendant 20 minutes avec de l'acide nitrique (3.4) à 2 %.

S'assurer que l'appareil fonctionne correctement.

Analyser un blanc et la série de solutions étalon dans l'ordre croissant des concentrations, à la suite d'une solution étalon (ex. n° 2 de la série 3.9) pour vérifier que l'étalonnage est correct et enfin le blanc pour s'assurer de l'absence d'effet-mémoire. Lire les échantillons en double. Utiliser comme contrôle interne un vin dont les concentrations sont connues (3.10) pour s'assurer que les résultats sont cohérents.

| Élément | m/z (rapport masse/charge) * |
|-----------|------------------------------|
| Aluminium | 27 |
| Bore | 11 |
| Brome | 79 |
| Cadmium | 114 |
| Cobalt | 59 |
| Cuivre | 63 |
| Strontium | 88 |
| Fer | 56/57 |
| Lithium | 7 |
| Magnésium | 24 |
| Manganèse | 55 |
| Nickel | 60 |

| Élément | m/z (rapport masse/charge) * |
|----------|------------------------------|
| Plomb | moyenne de 206, 207 et 208 |
| Rubidium | 85 |
| Sodium | 23 |
| Vanadium | 51 |
| Zinc | 64 |

* Le tableau ci-dessus est donné à titre d'exemple. En fonction de l'équipement, il peut être nécessaire d'utiliser d'autres isotopes.

Dans le cas d'équipements sans cellule de réaction/collision, il est nécessaire d'avoir recours à des équations de correction dans certains éléments.

7. RÉSULTATS

Le logiciel peut calculer directement les résultats.

Les concentrations des éléments sont exprimées en mg/l avec deux chiffres significatifs.

Obtenir en interpolant dans la courbe d'étalonnage la concentration des éléments dans les échantillons dilués. Calculer la concentration des éléments dans l'échantillon en utilisant l'équation suivante :

$$C = \frac{C_m \times V_t}{V_m}$$

Où :

C = Concentration de l'élément dans l'échantillon

C_m = Concentration des éléments dans l'échantillon dilué

V_t = Volume final de la solution de mesure, en ml.

V_m = Volume de l'aliquote de vin, en ml.

8. CONTRÔLE QUALITÉ

Assurer la traçabilité grâce à l'utilisation d'étalons certifiés.

Dans chaque série analytique, utiliser comme contrôle interne un MRC (matériau de référence certifié) de vin ou un vin utilisé comme matériau de référence provenant d'un programme d'intercomparaison entre laboratoires.

Il est recommandé d'élaborer des graphiques de contrôle à partir des résultats obtenus lors de l'analyse des contrôles qualité.

Participation à des programmes d'intercomparaison entre laboratoires.

9. FIDÉLITÉ

Les résultats des paramètres statistiques de l'essai collaboratif sont présentés dans l'annexe A.

9.1. Répétabilité (r)

Différence entre deux résultats indépendants, obtenus avec la même méthode, pour le même échantillon, dans le même laboratoire, avec le même analyste, en utilisant le même équipement dans un court intervalle de temps. Les résultats de r sont présentés dans les tableaux 1 à 17 de l'annexe A.

9.2. Reproductibilité (R)

Différence entre deux résultats, obtenus avec la même méthode, pour le même échantillon, dans des laboratoires différents, avec un analyste différent et avec des équipements différents. Les résultats de R sont présentés dans les tableaux 1 à 17 de l'annexe A.

Le tableau 1 représente les pourcentages d'écart type de répétabilité relatif et de reproductibilité relatif ($RSD_r\%$ et $RSD_R\%$) de la méthode

Tableau 1 : Ecart type relatifs en conditions de répétabilité et de reproductibilité

(*) C = Concentration

| Element | Concentration | $RSD_r\%$ | $RSD_R\%$ |
|-----------|-----------------|-----------|-----------|
| Aluminium | 0,25 – 5,0 mg/l | 4 | 10 |

| | | | |
|-----------|----------------------|--------------|------|
| Bore | 10 - 40 mg/l | 3,8 | 6,3 |
| Brome | 0,20- 1,0 mg/l | 4,1 | 16,3 |
| | ≥ 1,0 - 2,5 mg/l | 2,1 | 8,0 |
| Cadmium | 0,001 - 0,020 mg/l | 0,06 C*+0,18 | 10 |
| | ≥ 0,020 - 0,040 mg/l | 1,5 | 10 |
| Cobalt | 0,002 - 0,050 mg/l | 3,2 | 13,2 |
| Cuivre | 0,10 - 0,50 mg/l | 3,8 | 11,4 |
| | ≥ 0,50 - 2,0 mg/l | 2,0 | 11,4 |
| Strontium | 0,30 - 1,0 mg/l | 2,5 | 7,5 |
| Fer | 0,80- 1,0 mg/l | 4,2 | 15,7 |
| | ≥ 1,0-5,0 mg/l | 4,2 | 7,8 |
| Lithium | 0,010 - 0,050 mg/l | 7 | 12 |
| Magnesium | 50 - 300 mg/l | 2 | 6 |
| Manganèse | 0,50-1,5 mg/l | 3 | 7 |
| Nickel | 0,010 - 0,20 mg/l | 5 | 8 |
| Plomb | 0,010 - 0,050 mg/l | 8 | 7 |
| | ≥ 0,050 - 0,20 mg/l | 2 | 7 |
| Rubidium | 0,50 - 1,2 mg/l | 3 | 6 |

| | | | |
|----------|---------------------|------------|----|
| Sodium | 5 - 10 mg/l | 2 | 10 |
| | ≥ 10 - 30 mg/l | 0,3 C*-2,5 | 10 |
| Vanadium | 0,003 - 0,010 mg/l | 8 | 10 |
| | ≥ 0,010 - 0,20 mg/l | 3 | 10 |
| Zinc | 0,30 - 1,0 mg/l | 5 | 12 |

10. BIBLIOGRAPHIE

1. ISO 5725:1994, Precision of test methods-Determination of repeatability and reproducibility for a Standard test method by interlaboratory test.
2. Norme ISO 17294:2004.
3. ALMEIDA M. R, VASCONCELOS T, BARBASTE M. y MEDINA B. (2002), Anal. Bioanal Chem., 374, 314-322.
4. CASTIÑEIRA et al. (2001), Fresenius J. Anal. Chem., 370, 553-558.
5. DEL MAR CASTIÑEIRA GOMEZ et al. (2004), J. Agric Food Chem., 52, 2962-2974.
6. MARISA C., ALMEIDA M. et VASCONCELOS T. (2003), J. Agric. Food Chem., 51, 3012-3023.
7. MARISA et al., (2003), J. Agric Food Chem., 51, 4788-4798.
8. PÉREZ-JORDAN M. Y., SOLDEVILLA J., SALVADOR A., PASTOR A y de la GURDIA M. (1998), J. Anat. At. Spectrom., 13, 33-39.
9. PEREZ-TRUJILLO J.-P., BARBASTE M. y MEDINA B. (2003), Anal. Lett., 36(3), 679-697.
10. TAYLOR et al. (2003), J. Agric Food Chem., 51, 856-860.
11. THIEL et al. (2004), Anal. Bioanal. Chem, 378, 1630-1636.

ANNEXE A

Résultats des essais collaboratifs

La méthode a été vérifiée au moyen de deux essais collaboratifs, en évaluant la fidélité conformément à l'ISO 5725. L'exactitude de la méthode a été obtenue par le biais d'études de récupérations.

1^{er} essai collaboratif

Huit échantillons ont été utilisés (A, B, C, D, E, F, MH1 et MH2), dont l'origine était :

- Trois échantillons de vin rouge, avec et sans ajout.
- Trois échantillons de vin blanc, avec et sans ajout.
- Deux échantillons de mélange hydroalcoolique synthétiques, préparés avec de l'éthanol et de l'eau.

L'échantillon hydroalcoolique MH1 a présenté des problèmes d'instabilité pendant l'essai et ses résultats n'ont pas été pris en compte.

| | MH2 | A | B | C | D | E | F |
|--------------|-------------------------|------------|------------|------------|------------|-------------------|-------------------|
| Métal (mg/L) | Mélange hydroalcoolique | VT2 | VT3 | VB2 | VB3 | Vin rouge naturel | Vin blanc naturel |
| Aluminium | 5 | 0,5 | 2 | 2 | 1 | Sans ajout | Sans ajout |
| Cadmium | 0,001 | 0,005 | 0,02 | 0,05 | 0,01 | Sans ajout | Sans ajout |
| Strontium | 0,300 | Sans ajout | Sans ajout |
| Lithium | 0,020 | 0,01 | 0,02 | 0,04 | 0,01 | Sans ajout | Sans ajout |

| | | | | | | | |
|-----------|-------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Magnésium | 50 | 100 | 200 | 50 | 25 | Sans ajout | Sans ajout |
| Manganèse | 0,500 | 0,5 | 1 | 1 | 0,5 | Sans ajout | Sans ajout |
| Nickel | 0,070 | 0,025 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | Sans ajout | Sans ajout |
| Plomb | 0,010 | 0,05 | 0,1 | 0,15 | 0,05 | Sans ajout | Sans ajout |
| Rubidium | 1,0 | Sans ajout |
| Sodium | 20 | 10 | 10 | 20 | 5 | Sans ajout | Sans ajout |
| Vanadium | 0,010 | 0,05 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | Sans ajout | Sans ajout |
| Zinc | 0,500 | 0,1 | 1 | 0,5 | 0,5 | Sans ajout | Sans ajout |

2^e essai collaboratif

16 échantillons ont été utilisés (A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P), dont l'origine était :

- Quatre échantillons de vin rouge, avec et sans ajout.
- Quatre échantillons de porto, avec et sans ajout.
- Six échantillons de vin blanc, avec et sans ajout.
- Deux échantillons de champagne.

Quantités ajoutées aux échantillons

| Échantillons | Code | Ajout | B | Co | Cu | Fe |
|----------------|------|------------|------|------|------|------|
| | | | mg/l | µg/l | mg/l | Mg/l |
| Vin blanc | F-N | Sans ajout | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | C-I | Ajout 1 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 1,0 |
| | A-O | Ajout 2 | 10,0 | 1,0 | 1,0 | 2,0 |
| Vin de liqueur | B-K | Sans ajout | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | E-L | Ajout 3 | 15,0 | 20,0 | 1,5 | 3,0 |
| Vin rouge | D-M | Sans ajout | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| | H-J | Ajout 4 | 20,0 | 50,0 | 2,0 | 5,0 |
| Vin mousseux | G-P | Sans ajout | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |

PARAMÈTRES DE FIDÉLITÉ (Tableaux du n°1 au n° 17) :

Les valeurs de Horrat_r et de Horrat_R ont été obtenues en utilisant l'équation de Horwitz en tenant compte de la modification de Thompson pour les concentrations inférieures à 120 µg/L

Tableau 1 : Aluminium (mg/l)

| ÉCHANTILLON | N° LABO. | Acceptés | Vréf | Sr | r | RSD _r (%) | Horwitz RSD _r (%) | Horrat _r | SR | R | RSD _R (%) | Horwitz RSD _R (%) | Horrat _R |
|-------------|----------|----------|------|----|---|----------------------|------------------------------|---------------------|----|---|----------------------|------------------------------|---------------------|
|-------------|----------|----------|------|----|---|----------------------|------------------------------|---------------------|----|---|----------------------|------------------------------|---------------------|

| | | | | | | | | | | | | | |
|------------|----|----|------|-------|------|-----|-----|------|-------|------|-----|----|------|
| A | 11 | 10 | 0,68 | 0,020 | 0,06 | 2,9 | 11 | 0,26 | 0,077 | 0,22 | 11 | 17 | 0,66 |
| B | 11 | 9 | 2,1 | 0,043 | 0,12 | 2,0 | 9,4 | 0,22 | 0,21 | 0,61 | 10 | 14 | 0,71 |
| C | 11 | 9 | 2,1 | 0,032 | 0,09 | 1,5 | 9,5 | 0,16 | 0,21 | 0,59 | 10 | 14 | 0,69 |
| D | 11 | 10 | 1,2 | 0,041 | 0,12 | 3,4 | 10 | 0,34 | 0,10 | 0,29 | 8,3 | 16 | 0,56 |
| E | 11 | 10 | 0,34 | 0,014 | 0,04 | 4,1 | 12 | 0,34 | 0,029 | 0,08 | 8,5 | 19 | 0,46 |
| F | 11 | 10 | 0,27 | 0,006 | 0,02 | 2,2 | 13 | 0,17 | 0,028 | 0,08 | 10 | 20 | 0,52 |
| MH2 | 11 | 8 | 5,2 | 0,26 | 0,73 | 5,0 | 8,2 | 0,60 | 0,56 | 1,6 | 11 | 13 | 0,86 |

Tableau 2 : Bore (mg/l)

| ÉCHANTILLON | N° LABO. | Acceptés | Vréf | Sr | r | RSD _r (%) | Horwitz RSD _r (%) | Horrat _r | SR | R | RSD _R (%) | Horwitz RSD _R (%) | Horrat _R |
|-------------|----------|----------|------|-------|------|----------------------|------------------------------|---------------------|------|------|----------------------|------------------------------|---------------------|
| A-O | 8 | 6 | 18 | 0,77 | 2,2 | 4,3 | 6,8 | 0,62 | 0,94 | 2,69 | 5,2 | 10 | 0,50 |
| B-K | 8 | 4 | 4,5 | 0,27 | 0,76 | 6,0 | 8,4 | 0,72 | 0,40 | 1,14 | 8,9 | 13 | 0,70 |
| C-I | 8 | 4 | 13 | 0,31 | 0,89 | 2,4 | 7,2 | 0,33 | 0,33 | 0,94 | 2,5 | 11 | 0,24 |
| D-M | 8 | 7 | 11 | 0,26 | 0,74 | 2,4 | 7,4 | 0,31 | 1,1 | 3,11 | 10 | 11 | 0,90 |
| E-L | 8 | 5 | 21 | 0,47 | 1,3 | 2,2 | 6,7 | 0,33 | 0,85 | 2,43 | 4,0 | 10 | 0,40 |
| F-N | 8 | 5 | 8,3 | 0,43 | 1,2 | 5,2 | 7,7 | 0,68 | 0,47 | 1,34 | 5,7 | 12 | 0,48 |
| G-P | 7 | 4 | 3,1 | 0,094 | 0,27 | 3,0 | 8,9 | 0,34 | 0,18 | 0,51 | 5,8 | 14 | 0,43 |
| H-J | 8 | 5 | 31 | 1,0 | 3,0 | 3,2 | 6,3 | 0,54 | 1,6 | 4,43 | 5,2 | 9,6 | 0,52 |

Tableau 3 : Brome (mg/l)

| ÉCHANTILLON | N° LABO | Acceptés | Vréf | Sr | r | RSD _r (%) | Horwitz RSD _r (%) | Horrat _r | SR | R | RSD _R (%) | Horwitz RSD _R (%) | Horrat _R |
|-------------|---------|----------|------|-------|------|----------------------|------------------------------|---------------------|--------|-------|----------------------|------------------------------|---------------------|
| A-O | 6 | 2 | 1,21 | 0,028 | 0,08 | 2,3 | 10,3 | 0,22 | 0,041 | 0,12 | 3,4 | 15,6 | 0,22 |
| B-K | 5 | 2 | 0,19 | 0,006 | 0,02 | 2,9 | 13,6 | 0,21 | 0,0043 | 0,012 | 2,3 | 20,5 | 0,11 |
| C-I | 6 | 3 | 0,81 | 0,017 | 0,05 | 2,1 | 10,9 | 0,19 | 0,062 | 0,18 | 7,7 | 16,5 | 0,47 |
| D-M | 6 | 4 | 0,38 | 0,017 | 0,05 | 4,5 | 12,2 | 0,37 | 0,066 | 0,19 | 17,4 | 18,5 | 0,94 |
| E-L | 6 | 3 | 1,72 | 0,030 | 0,09 | 1,7 | 9,7 | 0,17 | 0,22 | 0,62 | 12,8 | 14,8 | 0,86 |
| F-N | 6 | 3 | 0,22 | 0,014 | 0,04 | 6,4 | 13,3 | 0,48 | 0,046 | 0,13 | 20,9 | 20,1 | 1 |
| H-J | 6 | 2 | 2,30 | 0,061 | 0,17 | 2,7 | 9,3 | 0,28 | 0,092 | 0,26 | 4 | 14,1 | 0,28 |

Tableau 4 : Cadmium (µg/l)

| ÉCHANTILLON | N° LABO. | Acceptés | Vréf | Sr | r | RSD _r (%) | Horwitz RSD _r (%) | Horrat _r | SR | R | RSD _R (%) | Horwitz RSD _R (%) | Horrat _R |
|-------------|----------|----------|------|------|-----|----------------------|------------------------------|---------------------|------|------|----------------------|------------------------------|---------------------|
| A | 12 | 11 | 6 | 0,2 | 0,6 | 3,3 | 15 | 0,22 | 1 | 3 | 17 | 22 | 0,77 |
| B | 12 | 11 | 16 | 0,4 | 1 | 2,5 | 15 | 0,17 | 2 | 6 | 13 | 22 | 0,59 |
| C | 12 | 9 | 40 | 0,4 | 1 | 1,0 | 15 | 0,07 | 3 | 8 | 7,5 | 22 | 0,34 |
| D | 12 | 10 | 10 | 0,3 | 0,8 | 3,0 | 15 | 0,20 | 0,9 | 3 | 9,0 | 22 | 0,41 |
| E | 8 | 7 | 0,3 | 0,20 | 0,6 | 67 | 15 | 4,47 | 0,20 | 0,67 | 67 | 22 | 3,05 |
| F | 8 | 6 | 0,3 | 0,04 | 0,1 | 13 | 15 | 0,87 | 0,20 | 0,45 | 67 | 22 | 3,05 |
| MH2 | 9 | 5 | 0,9 | 0,08 | 0,2 | 8,9 | 15 | 0,59 | 0,10 | 0,29 | 11 | 22 | 0,50 |

Tableau 5 : Cobalt (µg/l)

| ÉCHANTILLON | N° LABO. | Acceptés | Vréf | Sr | r | RSD _r (%) | Horwitz RSD _r (%) | Horrat _r | SR | R | RSD _R (%) | Horwitz RSD _R (%) | Horrat _R |
|-------------|----------|----------|------|------|-----|----------------------|------------------------------|---------------------|-----|-----|----------------------|------------------------------|---------------------|
| A-O | 10 | 6 | 22 | 0,5 | 1 | 2,3 | 15 | 0,15 | 2 | 6 | 9,1 | 22 | 0,41 |
| B-K | 10 | 6 | 8 | 0,3 | 0,9 | 3,8 | 15 | 0,25 | 1 | 4 | 13 | 22 | 0,59 |
| C-I | 10 | 8 | 19 | 0,4 | 1 | 2,1 | 15 | 0,14 | 3 | 7 | 16 | 22 | 0,73 |
| D-M | 10 | 3 | 3 | 0,07 | 0,2 | 2,3 | 15 | 0,15 | 0,1 | 0,3 | 3,3 | 22 | 0,15 |
| E-L | 10 | 8 | 27 | 1 | 3 | 3,7 | 15 | 0,25 | 3 | 9 | 11 | 22 | 0,50 |
| F-N | 10 | 7 | 12 | 0,5 | 2 | 4,2 | 15 | 0,28 | 1 | 4 | 8,3 | 22 | 0,38 |
| G-P | 9 | 5 | 2 | 0,2 | 0,5 | 10 | 15 | 0,67 | 0,3 | 0,8 | 15 | 22 | 0,68 |
| H-J | 10 | 6 | 49 | 0,5 | 1 | 2,3 | 15 | 0,15 | 6 | 18 | 12 | 22 | 0,55 |

Tableau 6 : Cuivre (mg/l)

| ÉCHANTILLON | N° LABO. | Acceptés | Vréf | Sr | r | RSD _r (%) | Horwitz RSD _r (%) | Horrat _r | SR | R | RSD _R (%) | Horwitz RSD _R (%) | Horrat _R |
|-------------|----------|----------|------|-------|-------|----------------------|------------------------------|---------------------|-------|-------|----------------------|------------------------------|---------------------|
| A-O | 10 | 8 | 1,1 | 0,013 | 0,040 | 1,2 | 10 | 0,12 | 0,11 | 0,32 | 10 | 16 | 0,63 |
| B-K | 10 | 8 | 0,21 | 0,006 | 0,020 | 2,9 | 13 | 0,22 | 0,021 | 0,060 | 10 | 20 | 0,50 |
| C-I | 10 | 7 | 0,74 | 0,009 | 0,030 | 1,2 | 10 | 0,12 | 0,046 | 0,13 | 6,2 | 17 | 0,36 |
| D-M | 10 | 8 | 0,14 | 0,007 | 0,020 | 5,0 | 14 | 0,36 | 0,015 | 0,043 | 11 | 22 | 0,50 |
| E-L | 10 | 9 | 1,7 | 0,061 | 0,17 | 3,6 | 7,8 | 0,5 | 0,16 | 0,46 | 9,0 | 15 | 0,60 |

| | | | | | | | | | | | | | |
|-----|----|---|-------|-------|-------|------|-----|------|-------|-------|----|----|------|
| F-N | 10 | 7 | 0,16 | 0,006 | 0,020 | 3,8 | 14 | 0,27 | 0,029 | 0,083 | 18 | 21 | 0,86 |
| G-P | 9 | 4 | 0,042 | 0,004 | 0,010 | 9,5 | 15 | 0,63 | 0,006 | 0,017 | 14 | 22 | 0,64 |
| H-J | 10 | 7 | 2,1 | 0,018 | 0,050 | 0,86 | 9,5 | 0,09 | 0,24 | 0,69 | 11 | 14 | 0,79 |

 Tableau 7 : Strontium ($\mu\text{g/l}$)

| ÉCHANTILLON | N° LABO. | Acceptés | Vréf | Sr | r | RSD _r (%) | Horwitz RSD _r (%) | Horrat _r | SR | R | RSD _R (%) | Horwitz RSD _R (%) | Horrat _R |
|-------------|----------|----------|------|----|-----|----------------------|------------------------------|---------------------|----|-----|----------------------|------------------------------|---------------------|
| A | 12 | 11 | 1091 | 33 | 93 | 3,0 | 10 | 0,30 | 78 | 222 | 7,2 | 16 | 0,45 |
| B | 12 | 8 | 1139 | 66 | 188 | 5,8 | 10 | 0,58 | 69 | 195 | 6,1 | 16 | 0,38 |
| C | 12 | 9 | 328 | 6 | 18 | 1,8 | 13 | 0,14 | 19 | 54 | 5,8 | 19 | 0,31 |
| D | 12 | 10 | 313 | 7 | 20 | 2,2 | 13 | 0,17 | 22 | 61 | 7,0 | 19 | 0,37 |
| E | 12 | 10 | 1176 | 28 | 80 | 2,4 | 10 | 0,24 | 86 | 243 | 7,3 | 16 | 0,46 |
| F | 12 | 10 | 293 | 3 | 9 | 1,0 | 13 | 0,08 | 22 | 62 | 7,5 | 19 | 0,39 |
| MH2 | 12 | 9 | 352 | 7 | 19 | 2,0 | 12 | 0,17 | 24 | 69 | 6,8 | 19 | 0,36 |

 Tableau 8 : Fer (mg/l)

| ÉCHANTILLON | N° LABO. | Acceptés | Vréf | Sr | r | RSD _r (%) | Horwitz RSD _r (%) | Horrat _r | SR | R | RSD _R (%) | Horwitz RSD _R (%) | Horrat _R |
|-------------|----------|----------|------|-------|-------|----------------------|------------------------------|---------------------|------|------|----------------------|------------------------------|---------------------|
| A-O | 10 | 6 | 3,2 | 0,017 | 0,05 | 0,53 | 8,9 | 0,06 | 0,23 | 0,66 | 7,2 | 13 | 0,55 |
| B-K | 10 | 6 | 1,5 | 0,085 | 0,24 | 5,7 | 9,9 | 0,58 | 0,11 | 0,31 | 7,3 | 15 | 0,49 |
| C-I | 10 | 5 | 2,1 | 0,036 | 0,10 | 1,7 | 9,4 | 0,18 | 0,18 | 0,51 | 8,6 | 14 | 0,61 |
| D-M | 10 | 5 | 3,1 | 0,033 | 0,094 | 1,1 | 8,9 | 0,12 | 0,29 | 0,83 | 9,4 | 14 | 0,67 |
| E-L | 10 | 5 | 4,3 | 0,120 | 0,34 | 2,8 | 8,5 | 0,33 | 0,29 | 0,83 | 6,7 | 13 | 0,52 |
| F-N | 10 | 6 | 1,1 | 0,051 | 0,15 | 4,6 | 10 | 0,46 | 0,16 | 0,46 | 15 | 16 | 0,94 |
| G-P | 9 | 6 | 0,83 | 0,024 | 0,07 | 2,9 | 11 | 0,26 | 0,14 | 0,40 | 17 | 16 | 1,06 |
| H-J | 10 | 7 | 7,8 | 0,180 | 0,52 | 2,3 | 7,8 | 0,29 | 1,2 | 3,52 | 15 | 12 | 1,25 |

 Tableau 9 : Lithium ($\mu\text{g/l}$)

| ÉCHANTILLON | N° LABO | Acceptés | Vréf | Sr | r | RSD _r (%) | Horwitz RSD _r (%) | Horrat _r | SR | R | RSD _R (%) | Horwitz RSD _R (%) | Horrat _R |
|-------------|---------|----------|------|----|---|----------------------|------------------------------|---------------------|----|---|----------------------|------------------------------|---------------------|
| . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . | . |

| | | | | | | | | | | | | | |
|------------|----|----|----|-----|---|-----|----|------|-----|----|-----|----|------|
| A | 11 | 10 | 34 | 2 | 5 | 5,9 | 15 | 0,39 | 4 | 11 | 11 | 22 | 0,50 |
| B | 11 | 11 | 42 | 3 | 8 | 7,1 | 15 | 0,47 | 4 | 12 | 10 | 22 | 0,45 |
| C | 11 | 11 | 47 | 1 | 4 | 2,1 | 15 | 0,14 | 5 | 13 | 9,8 | 22 | 0,45 |
| D | 11 | 11 | 18 | 1 | 4 | 5,6 | 15 | 0,37 | 2 | 7 | 14 | 22 | 0,64 |
| E | 11 | 11 | 25 | 1 | 3 | 4,0 | 15 | 0,27 | 3 | 9 | 12 | 22 | 0,55 |
| F | 11 | 9 | 9 | 0,3 | 1 | 3,8 | 15 | 0,25 | 0,6 | 2 | 7,2 | 22 | 0,33 |
| MH2 | 11 | 7 | 22 | 1 | 3 | 4,6 | 15 | 0,31 | 1 | 3 | 5,3 | 22 | 0,24 |

Tableau 10 : Magnésium (mg/l)

| ÉCHANTILLON | N° LABO. | Acceptés | Vréf | Sr | r | RSD _r (%) | Horwitz RSD _r (%) | Horrat _r | SR | R | RSD _R (%) | Horwitz _R RSD _R (%) | Horrat _R |
|-------------|----------|----------|------|------|-----|----------------------|------------------------------|---------------------|-----|-------|----------------------|---|---------------------|
| A | 10 | 7 | 182 | 2,9 | 8,1 | 1,6 | 4,3 | 0,37 | 9,3 | 26 | 5,1 | 7,3 | 0,70 |
| B | 10 | 6 | 280 | 3,9 | 11 | 1,4 | 4,5 | 0,31 | 6,0 | 17 | 2,1 | 6,9 | 0,30 |
| C | 10 | 7 | 104 | 2,4 | 6,9 | 2,3 | 5,3 | 0,43 | 6,8 | 19,25 | 6,5 | 8,0 | 0,81 |
| D | 10 | 6 | 85 | 1,4 | 4,0 | 1,7 | 5,4 | 0,31 | 2,2 | 6,1 | 2,6 | 8,2 | 0,32 |
| E | 10 | 7 | 94 | 2,2 | 6,2 | 2,3 | 5,3 | 0,43 | 5,5 | 16 | 5,9 | 8,1 | 0,73 |
| F | 10 | 7 | 65 | 0,95 | 2,7 | 1,5 | 5,6 | 0,27 | 3,8 | 11 | 5,9 | 8,5 | 0,69 |
| MH2 | 10 | 7 | 51 | 0,90 | 2,5 | 1,8 | 5,8 | 0,31 | 2,4 | 6,9 | 4,7 | 8,9 | 0,53 |

Tableau 11 : Manganèse (mg/l)

| ÉCHANTILLON | N° LABO. | Acceptés | Vréf | Sr | r | RSD _r (%) | Horwitz RSD _r (%) | Horrat _r | SR | R | RSD _R (%) | Horwitz _R RSD _R (%) | Horrat _R |
|-------------|----------|----------|------|-------|-------|----------------------|------------------------------|---------------------|-------|-------|----------------------|---|---------------------|
| A | 11 | 10 | 1,3 | 0,014 | 0,040 | 1,1 | 10 | 0,11 | 0,13 | 0,37 | 10 | 15 | 0,67 |
| B | 11 | 9 | 1,8 | 0,14 | 0,40 | 7,8 | 9,7 | 0,80 | 0,20 | 0,56 | 11 | 15 | 0,73 |
| C | 11 | 8 | 1,5 | 0,028 | 0,080 | 1,9 | 9,9 | 0,19 | 0,084 | 0,24 | 5,6 | 15 | 0,37 |
| D | 11 | 8 | 1,0 | 0,035 | 0,10 | 3,5 | 11 | 0,32 | 0,049 | 0,14 | 4,9 | 16 | 0,31 |
| E | 11 | 9 | 0,84 | 0,019 | 0,050 | 2,3 | 11 | 0,21 | 0,057 | 0,16 | 6,8 | 16 | 0,43 |
| F | 11 | 9 | 0,59 | 0,015 | 0,040 | 2,5 | 11 | 0,23 | 0,031 | 0,090 | 5,3 | 17 | 0,31 |
| MH2 | 11 | 8 | 0,52 | 0,029 | 0,080 | 5,6 | 12 | 0,47 | 0,037 | 0,10 | 7,1 | 18 | 0,39 |

Tableau 12 : Nickel (µg/l)

| ÉCHANTILLON | N° LABO. | Acceptés | Vréf | Sr | r | RSD _r (%) | Horwitz RSD _r (%) | Horrat _r | SR | R | RSD _R (%) | Horwitz RSD _R (%) | Horrat _R |
|-------------|----------|----------|------|-----|----|----------------------|------------------------------|---------------------|----|-------|----------------------|------------------------------|---------------------|
| A | 11 | 10 | 40 | 2 | 6 | 5,0 | 15 | 0,33 | 5 | 13,90 | 13 | 22 | 0,59 |
| B | 12 | 10 | 194 | 7 | 20 | 3,6 | 14 | 0,26 | 17 | 48,96 | 8,8 | 21 | 0,42 |
| C | 12 | 8 | 148 | 4 | 10 | 2,7 | 14 | 0,19 | 5 | 15,12 | 3,4 | 21 | 0,16 |
| D | 12 | 8 | 157 | 4 | 12 | 2,6 | 14 | 0,19 | 8 | 23,10 | 5,1 | 21 | 0,24 |
| E | 11 | 8 | 15 | 0,6 | 2 | 4,0 | 15 | 0,27 | 1 | 3,33 | 6,7 | 22 | 0,30 |
| F | 12 | 9 | 66 | 1 | 4 | 1,5 | 15 | 0,10 | 4 | 10,58 | 6,1 | 22 | 0,28 |
| MH2 | 11 | 7 | 71 | 5 | 14 | 7,0 | 15 | 0,47 | 4 | 11,41 | 5,6 | 22 | 0,25 |

 Tableau 13 : Plomb ($\mu\text{g}/\text{l}$)

| ÉCHANTILLON | N° LABO | Acceptés | Vréf | Sr | r | RSD _r (%) | Horwitz RSD _r (%) | Horrat _r | SR | R | RSD _R (%) | Horwitz RSD _R (%) | Horrat _R |
|-------------|---------|----------|------|----|---|----------------------|------------------------------|---------------------|----|----|----------------------|------------------------------|---------------------|
| A | 12 | 9 | 59 | 1 | 4 | 1,7 | 15 | 0,11 | 3 | 9 | 5,1 | 22 | 0,23 |
| B | 12 | 10 | 109 | 2 | 6 | 1,8 | 15 | 0,12 | 8 | 23 | 7,3 | 22 | 0,33 |
| C | 12 | 9 | 136 | 3 | 9 | 2,2 | 14 | 0,16 | 13 | 37 | 9,6 | 22 | 0,44 |
| D | 12 | 9 | 119 | 2 | 6 | 1,7 | 15 | 0,11 | 5 | 13 | 4,2 | 22 | 0,19 |
| E | 12 | 10 | 13 | 1 | 3 | 7,7 | 15 | 0,51 | 1 | 4 | 7,7 | 22 | 0,35 |
| F | 12 | 9 | 92 | 1 | 4 | 1,1 | 15 | 0,07 | 4 | 11 | 4,4 | 22 | 0,20 |
| MH2 | 12 | 10 | 13 | 1 | 3 | 7,7 | 15 | 0,51 | 1 | 3 | 7,7 | 22 | 0,35 |

 Tableau 14 : Rubidium ($\mu\text{g}/\text{l}$)

| ÉCHANTILLON | N° LABO. | Acceptés | Vréf | Sr | r | RSD _r (%) | Horwitz RSD _r (%) | Horrat _r | SR | R | RSD _R (%) | Horwitz RSD _R (%) | Horrat _R |
|-------------|----------|----------|------|----|----|----------------------|------------------------------|---------------------|----|-----|----------------------|------------------------------|---------------------|
| A | 11 | 6 | 717 | 14 | 41 | 2,0 | 11 | 0,18 | 13 | 36 | 1,8 | 17 | 0,11 |
| B | 11 | 7 | 799 | 25 | 70 | 3,1 | 11 | 0,28 | 30 | 86 | 3,8 | 17 | 0,22 |
| C | 11 | 8 | 677 | 10 | 27 | 1,5 | 11 | 0,14 | 34 | 96 | 5,0 | 17 | 0,29 |
| D | 11 | 7 | 612 | 18 | 51 | 2,9 | 11 | 0,26 | 18 | 50 | 2,9 | 17 | 0,17 |
| E | 11 | 9 | 741 | 19 | 53 | 2,6 | 11 | 0,24 | 66 | 187 | 8,9 | 17 | 0,52 |

| | | | | | | | | | | | | | |
|------------|----|---|------|----|----|------|----|------|----|-----|-----|----|------|
| F | 11 | 9 | 617 | 10 | 28 | 1,6 | 11 | 0,15 | 43 | 123 | 7,0 | 17 | 0,41 |
| MH2 | 11 | 7 | 1128 | 10 | 28 | 0,89 | 10 | 0,09 | 64 | 181 | 5,7 | 16 | 0,36 |

Tableau 15 : Sodium (mg/l)

| ÉCHANTILLON | N° LABO. | Acceptés | Vréf | Sr | r | RSD _r (%) | Horwitz RSD _r (%) | Horrat _r | SR | R | RSD _R (%) | Horwitz RSD _R (%) | Horrat _R |
|-------------|----------|----------|------|-------|------|----------------------|------------------------------|---------------------|------|-----|----------------------|------------------------------|---------------------|
| A | 10 | 9 | 19 | 0,59 | 1,7 | 3,1 | 6,8 | 0,46 | 2,2 | 5,7 | 12 | 10 | 1,20 |
| B | 10 | 9 | 20 | 1,3 | 3,6 | 6,5 | 6,7 | 0,97 | 2,2 | 6,3 | 11 | 10 | 1,10 |
| C | 10 | 7 | 28 | 0,33 | 0,93 | 1,2 | 6,4 | 0,19 | 1,9 | 5,4 | 6,8 | 9,7 | 0,70 |
| D | 10 | 8 | 11 | 0,24 | 0,68 | 2,2 | 7,4 | 0,30 | 1,1 | 3,0 | 10 | 11 | 0,91 |
| E | 10 | 8 | 9,8 | 0,19 | 0,53 | 1,9 | 7,5 | 0,25 | 0,89 | 2,5 | 9,1 | 11 | 0,83 |
| F | 10 | 8 | 6,1 | 0,093 | 0,26 | 1,5 | 8,1 | 0,19 | 0,74 | 2,1 | 12 | 12 | 1,00 |
| MH2 | 10 | 8 | 24 | 1,8 | 5,0 | 7,5 | 6,6 | 1,14 | 2,6 | 7,2 | 11 | 9,9 | 1,11 |

Tableau 16 : Vanadium (µg/l)

| ÉCHANTILLON | N° LABO. | Acceptés | Vréf | Sr | r | RSD _r (%) | Horwitz RSD _r (%) | Horrat _r | SR | R | RSD _R (%) | Horwitz RSD _R (%) | Horrat _R |
|-------------|----------|----------|------|-----|-----|----------------------|------------------------------|---------------------|-----|-----|----------------------|------------------------------|---------------------|
| A | 12 | 11 | 46 | 1 | 3 | 2,2 | 15 | 0,15 | 5 | 13 | 11 | 22 | 0,50 |
| B | 12 | 11 | 167 | 5 | 15 | 3,0 | 14 | 0,21 | 19 | 54 | 11 | 21 | 0,52 |
| C | 12 | 11 | 93 | 3 | 8 | 3,2 | 15 | 0,21 | 12 | 33 | 13 | 22 | 0,59 |
| D | 12 | 9 | 96 | 3 | 8 | 3,1 | 15 | 0,21 | 8 | 22 | 8,3 | 22 | 0,38 |
| E | 10 | 7 | 3 | 0,2 | 0,7 | 6,7 | 15 | 0,45 | 0,3 | 0,9 | 10 | 22 | 0,45 |
| F | 10 | 8 | 3 | 0,2 | 0,6 | 6,7 | 15 | 0,45 | 0,2 | 0,7 | 6,7 | 22 | 0,30 |
| MH2 | 12 | 9 | 11 | 0,3 | 1 | 2,7 | 15 | 0,18 | 0,9 | 3 | 8,2 | 22 | 0,37 |

Tableau 17 : Zinc (µg/l)

| ÉCHANTILLON | N° LABO | Acceptés | Vréf | Sr | r | RSD _r (%) | Horwitz RSD _r (%) | Horrat _r | SR | R | RSD _R (%) | Horwitz RSD _R (%) | Horrat _R |
|-------------|---------|----------|------|----|-----|----------------------|------------------------------|---------------------|-----|-----|----------------------|------------------------------|---------------------|
| A | 11 | 8 | 405 | 22 | 61 | 5,4 | 12 | 0,45 | 45 | 128 | 11 | 18 | 0,61 |
| B | 11 | 9 | 1327 | 49 | 138 | 3,7 | 10 | 0,37 | 152 | 429 | 11 | 15 | 0,73 |

| | | | | | | | | | | | | | |
|------------|----|---|------|----|-----|-----|----|------|-----|-----|-----|----|------|
| C | 11 | 9 | 990 | 14 | 41 | 1,4 | 11 | 0,13 | 86 | 243 | 8,7 | 16 | 0,54 |
| D | 11 | 9 | 1002 | 28 | 79 | 2,8 | 11 | 0,25 | 110 | 310 | 11 | 16 | 0,69 |
| E | 11 | 9 | 328 | 13 | 37 | 4,0 | 13 | 0,31 | 79 | 224 | 24 | 19 | 1,26 |
| F | 11 | 9 | 539 | 15 | 42 | 2,8 | 12 | 0,23 | 61 | 172 | 11 | 18 | 0,61 |
| MH2 | 11 | 8 | 604 | 72 | 204 | 12 | 11 | 1,09 | 89 | 251 | 15 | 17 | 0,88 |