

Méthode analytique

Dosage du cadmium, cobalt, chrome et nickel urinaire par ICP-MS

Responsable technique de la méthode

Sébastien Gagné, M. Sc., chimiste toxicologue

Personne(s) ayant contribué à la présente version de
cette méthode

Eric Langlois, technicien de laboratoire

MA-361





Avis de non-responsabilité

L'IRSST ne donne aucune garantie relative à l'exactitude, la fiabilité ou le caractère exhaustif de l'information contenue dans ce document. En aucun cas l'IRSST ne saurait être tenu responsable pour tout dommage corporel, moral ou matériel résultant de l'utilisation de cette information. Notez que les contenus des documents sont protégés par les législations canadiennes applicables en matière de propriété intellectuelle. Les méthodes d'analyses ou d'étalonnages sont celles mises au point ou retenues par l'IRSST pour l'exécution de ses différents mandats. Elles peuvent requérir l'utilisation de matériels, d'opérations ou d'équipements dangereux. Ces méthodes n'ont pas pour but de mentionner tous les problèmes de sécurité associés avec leur utilisation. C'est la responsabilité de l'utilisatrice et de l'utilisateur d'établir les pratiques de santé et de sécurité appropriées. L'utilisation des données incluses dans ces méthodes se fera aux seuls risques de l'utilisatrice et de l'utilisateur : l'IRSST se dégage de toute responsabilité relative aux erreurs ou aux dommages qui découleraient de telle utilisation et de telle application. Les hyperliens qui apparaissent dans ce document ont été validés au moment de la publication.

Cette publication est disponible en version PDF sur PhareSST, le dépôt institutionnel de l'IRSST.

Dépôt légal

Bibliothèque et Archives nationales du Québec, 2025

ISBN : 978-2-89797-327-8 (2^{ème} édition)

ISBN : 978-2-89631-984-8 (1^{ère} édition)

DOI : <https://doi.org/10.70010/EEJQ6556>



SUIVI DES MODIFICATIONS

PAGE	NATURE DE LA MODIFICATION
Toute	Mise à jour pour le chrome urinaire



BIOMARQUEUR	VALEUR RECOMMANDÉE (IBE ¹)
Cadmium urinaire	5 nmol/mmol cr.
Cobalt urinaire	255 nmol/L
Chrome urinaire	Non disponible au temps de la publication
Nickel urinaire	Aucune

¹ IBE (Indice Biologique d'Exposition)

APPLICABILITÉ

Métaux urinaires

Domaine : De 0,2 à 5,0 µg/L pour le Co urinaire, de 0,1 à 2,0 µg/L pour le Cd urinaire, de 0,02 à 10,0 µg/L pour le Cr urinaire et de 0,2 à 10 µg/L pour le Ni urinaire.

Coefficient de détermination (R^2) > 0,995

LIMITATIONS ET INTERFÉRENCES

On distingue deux types d'interférences : les interférences spectrales et non spectrales.

Les interférences non spectrales, généralement appelées effets de matrice, peuvent trouver leur origine dans trois processus ou lieux différents : dans le processus de nébulisation, dans le plasma ou dans la zone de l'interface et du déflecteur. Ce type d'interférences inclut également l'obturation du nébuliseur, du tube injecteur de la torche et des cônes (échantillonneur et écrêteur) en raison des concentrations élevées en sels dissous.

Les interférences spectrales les plus communes sont les **interférences polyatomiques** (ou moléculaires) produites par la combinaison de deux ou plus ions atomiques qui ont le même rapport masse/charge nominal que l'isotope d'intérêt. Ces ions sont généralement formés dans le plasma ou le système d'interface à partir des gaz vecteurs ou des constituants de l'échantillon. Les **interférences isobariques** quant à elles sont provoquées par des isotopes de différents éléments qui forment des ions à charge unique ou double ayant le même rapport masse/charge nominal.

Plusieurs stratégies permettent d'éliminer et/ou de diminuer ces interférences. Les stratégies principales utilisées dans cette méthode d'analyse pour diminuer ou éliminer les interférences sont :

- L'utilisation d'une cellule à collision (mode KED) et/ou à réaction (mode DRC);
- L'ajout d'un standard interne aux solutions d'étalonnage et aux échantillons de même que l'appariement de la composition (matrice) des solutions d'étalonnage et celle des solutions d'échantillon;
- L'optimisation des conditions d'analyse afin de maximiser le rapport entre le signal analytique et le signal d'interférence (puissance du plasma, débit du gaz vecteur d'échantillonnage, débit de prélèvement de l'échantillon, distance entre la torche et le sommet du cône échantillonneur, temps de rinçage entre deux solutions, etc.).

Il peut s'avérer qu'une interférence soit impossible à résoudre, causant une sous-estimation ou une surestimation du résultat. Une note au rapport est alors émise à cet effet. Il est important que les responsables de l'échantillonnage signalent au laboratoire tout élément pertinent sur le prélèvement afin de cibler les interférences le plus efficacement possible avant le traitement de l'échantillon.



PRÉLÈVEMENT

1) Contenant et quantité

Contenant	Bouteille en polyéthylène Nalgène de 125 mL
Quantité	20 mL d'urine minimum, mais de 50 mL à 100 mL préférablement

2) Conditions de prélèvement recommandées

Moment : Cd = un moment discrétionnaire
Co = fin du dernier quart de travail de la semaine
Cr = fin du quart de travail de la semaine
Ni = fin du dernier quart de travail de la semaine

3) Durée de conservation testée et validée

Non évaluée à l'IRSST (Référence : NMS Labs)

4) Entreposage

Au réfrigérateur ($\approx 4\text{ }^{\circ}\text{C}$)
Durée maximale : 30 jours

5) Détails

Prévenir les risques de contamination externe de l'échantillon lors du prélèvement.

Le personnel médical doit prendre les dispositions nécessaires afin qu'il n'y ait pas contamination du liquide biologique lors du prélèvement.

Les travailleurs doivent être informés au besoin des précautions à prendre lors de la cueillette d'échantillons urinaires et ce, en fonction des commodités disponibles sur les lieux de travail (lavage des mains, douche, changement de vêtements, etc.).

Tous les échantillons biologiques doivent être conservés au réfrigérateur ($\approx 4\text{ }^{\circ}\text{C}$) en attendant leur envoi au laboratoire.

Remarque : Ils ne doivent pas être congelés.

RÉACTIFS ET ÉTALONS

- Acide nitrique (HNO_3) concentré de grade Optima
- Triton-X concentré
- Solution stock de Cd, Co, Cr et Ni à 10 mg/L certifié
- Solution stock de Ga à 1000 mg/L certifié
- Solution stock d'In à 10 mg/L certifié
- Solution stock de Rh à 10 mg/L certifié
- Butanol-1 99 %

APPAREILLAGE ET MATÉRIEL

- Spectromètre de masse à plasma d'argon inductif
 - Bonbonne d'argon d'une pureté > 99,998 %
 - Bonbonne d'ammoniac d'une pureté > 99,998 %
 - Bonbonne d'hélium d'une pureté > 99,998 %
- Passeur d'échantillon ESI
- Verrerie en polyéthylène décontaminée
- Embouts non-décontaminés
- Éprouvettes jetables en polyéthylène
- Tubes de polypropylène
- Pipettes électroniques

Commentaires :

Avant de commencer l'analyse, attendre que toutes les solutions et échantillons soient à la température de la pièce.



PRÉPARATION DE L'ANALYSE

Nombre d'étapes de préparation : : 6

Étape 1	Bien agiter les échantillons.
Étape 2	Prélever 1 mL de chaque échantillon d'urine et le déposer dans un tube de 15 mL.
Étape 3	Ajouter 9 mL d'acide nitrique 1 %.
Étape 4	Bien agiter.
Étape 5	Préparer le standard interne dans un ballon jaugé de 1000 mL en mélangeant : <ul style="list-style-type: none">– 1 mL de solution stock de Rh 10 mg/L– 0,4 mL de solution stock de Ga 1000 mg/L– 0,4 mL de solution stock d'In 10 mg/L– 10 mL d'acide nitrique concentré– 4 mL de butanol-1 99 % et compléter au trait de jauge avec de l'eau type 1.
Étape 6	Analyser par ICP-MS les échantillons et les standards internes qui sont mélangés ensemble directement à l'instrument à l'aide d'un diviseur. Le standard interne Ga est généralement utilisé en KED et DRC.

Commentaires :

Tous les échantillons de contrôle de qualité (CQ) sont traités selon la même procédure que les autres échantillons.

CONDITIONS ANALYTIQUES

Technique analytique	: Spectromètre de masse à plasma induit (ICP-MS)
Injecteur	: Boucle d'injection de 1,5 mL
Pompe	: Pompe péristaltique réglée à 6rpm
Auto-échantillonneur	: ESI SC-4 DX
Éluant	: Acide nitrique 1 %
Isotopes analysés	: Co= 58,933 ; Cd= 110,904 ; Cr= 51,941 ; Ni= 59,933
Standard interne	: Le Ga est généralement utilisé en KED et DRC.
Mode d'analyse	: Co, Cd et Ni : KED (Kinetic Energy Discrimination). L'hélium est utilisé comme un gaz non réactif qui permet l'atténuation ou l'élimination des interférences polyatomiques. Cr : DRC (Dynamic Reaction Cell). L'ammoniac est utilisé comme gaz réactif.
Débit de gaz d'hélium	: 3,6 L.min ⁻¹ (KED) et 0,6 L.min ⁻¹ (DRC)
Détecteur	: SimulScan™ dual-stage (pulse counting ou analog)
Puissance du plasma	: 1600 Watts
Débit de gaz d'argon	: 16 L.min ⁻¹
Débit au nébuliseur	: ≈ 1 L.min ⁻¹



ÉTALONNAGE

La concentration de l'échantillon est déterminée par une équation de type linéaire.

Commentaires :

La concentration de métaux déterminée dans l'échantillon doit se situer dans le domaine d'étalonnage de la méthode d'analyse. S'il s'avère que la concentration de métaux dans l'échantillon est supérieure à la concentration la plus élevée de ce domaine, une dilution appropriée de l'échantillon avec un appariement de matrice est effectuée, puis l'analyse est réalisée de nouveau en tenant compte du facteur de dilution lors des calculs.

CALCULS ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Calcul de la concentration de métaux avec correction pour la densité urinaire et pour la créatinine :

Métaux

La concentration d'un élément se calcule comme suit :

$$\text{Conc.} = \text{Conc. lue} \times D \times F$$

Où :

Conc. =

Concentration de l'élément à doser (en nmol/L)

Conc. lue = Concentration de l'élément obtenue sur la courbe d'étalonnage (en µg/L)

D = Facteur de dilution

F = Facteur de conversion selon l'élément à doser (de µg/L à nmol/L)

F pour Cd = 8,896

F pour Co = 16,97

F pour Cr = 19,23

F pour Ni = 17,04

Densité

Le calcul de la concentration corrigée en fonction d'une densité moyenne de 1,024 est effectué à l'aide de la relation suivante :

$$C_{\text{corr}} = \frac{C_i (1,024 - 1)}{(d-1)}$$

Où :

C_{corr} = Concentration corrigée pour la densité

C_i = Concentration du paramètre biologique (métaux)

d = Densité de l'urine analysée

Créatinine

La concentration corrigée en fonction de la créatinine est obtenue en divisant la concentration brute de l'élément par la concentration de la créatinine de cette même urine. Le résultat correspond à la quantité de l'élément en nmol/mmol de créatinine.

$$C_{\text{corr créatinine}} = C_i / C_{\text{créatinine}}$$

Où :

$C_{\text{corr créatinine}}$ = Concentration corrigée en créatinine

C_i = Concentration du paramètre biologique (métaux)

$C_{\text{créatinine}}$ = Concentration de créatinine



VALIDATION

Remarque : Ces données de validation représentent la performance de la méthode au moment de sa publication.

Limite de détection et Limite de quantification

COMPOSÉ OU ÉLÉMENT	LIMITE DE DÉTECTION ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LIMITE DE QUANTIFICATION ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Cobalt urinaire	0,016	0,055
Cadmium urinaire	0,13	0,44
Chrome urinaire	0,003	0,009
Nickel urinaire	0,29	0,95

Précision (Fidélité)

COMPOSÉ OU ÉLÉMENT	RÉPLICABILITÉ (%)	RÉPÉTABILITÉ (%)
Cobalt urinaire	1,1	2,1
Cadmium urinaire	2,5	4,1
Chrome urinaire	1,6	3,6
Nickel urinaire	1,5	2,2

Justesse

COMPOSÉ OU ÉLÉMENT	JUSTESSE (%)
Cobalt urinaire	89,5
Cadmium urinaire	103,9
Chrome urinaire	98,8
Nickel urinaire	103,2

Récupération

COMPOSÉ OU ÉLÉMENT	RÉCUPÉRATION (%)
Cobalt urinaire	À venir
Cadmium urinaire	À venir
Chrome urinaire	101
Nickel urinaire	À venir

RÉFÉRENCES

Gagné, S. (2019). *Guide de prélèvement des échantillons biologiques* (Guide technique n° T-25, 2^e éd.). IRSST.

<https://pharesst.irsst.qc.ca/guides/71/>

Sarazin, P., Lavoué, J., Tardif, R. et Lévesque, M. (2022). *Guide de surveillance biologique de l'exposition : stratégie de prélèvement et interprétation des résultats* (Guide technique n° T-03, 8^e éd., corrigée 3). IRSST.

<https://pharesst.irsst.qc.ca/guides/27/>