

Méthode d'analyse pour doser les métaux et autres éléments dans les cheveux et les ongles par ICP-MS NexION 300S

1. INTRODUCTION (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)

Cette méthode permet l'identification et la quantification de métaux et autres éléments dans les cheveux et dans les ongles.

Les métaux se retrouvent partout dans l'environnement. La plupart d'entre eux sont retrouvés à de faibles quantités dans les tissus de la population non exposée.^(1,2) L'exposition à de faibles quantités de ces métaux est généralement sans danger. Plusieurs de ceux-ci sont essentiels à la vie humaine en jouant des rôles importants dans différentes fonctions biologiques (par ex. : processus enzymatiques).^(1,3) L'exposition chronique ou aiguë à des quantités excessives de métaux dits essentiels peut donner lieu à des effets toxiques.^(1,3)

D'autres métaux n'ont aucune fonction essentielle, mais peuvent également entraîner des symptômes d'intoxication à la suite d'expositions modérées ou sévères.^(1,2) La toxicité des métaux se manifeste par des effets au niveau du système cardiovasculaire (Sb, Co), du système nerveux central (Sn, Mn, Pb), du foie et des reins (As, Cd, Co, Ni) ou au niveau des systèmes hématologiques et musculo-squelettiques (Mo).^(3,4)

Les métaux peuvent être absorbés par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée. L'inhalation est la voie la plus fréquente lors d'exposition professionnelle.⁽¹⁻³⁾ La contamination des aliments ou de l'eau potable peut être une source importante d'exposition pour la population générale.^(1,5,6) Les métaux ne sont pas métabolisés. Une fois absorbés, ils persistent dans l'organisme jusqu'à leur excrétion. Ils sont emmagasinés dans les tissus et les os et s'y accumulent pendant de longues périodes. Ils sont excrétés dans l'urine ou les selles, mais aussi dans les cheveux ou les phanères.^(3,5)

La surveillance biologique des métaux dans les cheveux peut présenter un intérêt clinique important, particulièrement s'il s'agit d'un métal qui s'accumule et se concentre dans les cheveux. Ainsi, les concentrations d'As, Be, Cu, Mn, Mo, Th, Zn sont 10 à 100 fois plus élevées dans les cheveux que dans le sang. Pour d'autres métaux comme Al, Co, Cr, Ni, Sn, V, les concentrations dans les cheveux peuvent être de 100 à 1000 fois plus élevées que celles du sang. Enfin, les concentrations capillaires de Bi, Ag et U peuvent être jusqu'à 1000 fois plus importantes que celles du sang.⁽³⁾ L'analyse des cheveux peut donc s'avérer un excellent marqueur d'exposition. L'analyse segmentaire des cheveux permet de préciser les périodes d'exposition ainsi que leur intensité. Elle peut permettre de détecter une exposition antérieure après normalisation des concentrations sanguines ou urinaires.^(5,6)

Le profil métallique peut permettre d'identifier^(1,3,7) :

- une exposition professionnelle, domestique, environnementale ou criminelle aux métaux les plus toxiques (As, Be, Cd, Cr, Ni, Pb, Th);
- des métaux essentiels, mais potentiellement toxiques (Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Se, Zn);
- une accumulation liée à un traitement médical (Al, Bi, Li);
- diverses pathologies (Al, As, Ba, Be, Co, Cu, Ni, Pb, Th).

Méthode	Date de rédaction	Date de révision	Page
M-599-04	2012-04-19	2016-08-22	1 de 33

L'utilité de l'analyse des métaux dans les cheveux est limitée par la possibilité de contamination métallique par l'air ambiant. L'analyse capillaire peut aussi être faussée par les méthodes d'extractions et d'analyses par divers traitements comme la coloration des cheveux, les permanentes et même par certains shampoings qui sont susceptibles d'éliminer certains métaux fixés dans les cheveux.⁽⁸⁾

2. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode d'analyse s'applique au dosage des métaux et autres éléments dans les cheveux et dans les ongles. Les analytes dosés sont énumérés au point 5. Le domaine d'application optimal se situe à partir des limites de détection indiquées au point 5 pour un poids d'échantillon de 20 mg.

3. PRINCIPE

Les cheveux sont digérés dans une bombe en milieu acide. Les digérats sont dilués et analysés par ICP-MS. L'étalonnage par calibration externe est effectué dans de l'acide nitrique avec ajout de stabilisant pour le mercure.

4. DONNÉES DE RÉFÉRENCE

4.1 Données de référence pour les cheveux

Analyte(s)	Concentration normale (µg/g)	Intervalle thérapeutique (µg/g)	Seuil toxique (µg/g)	Seuil létal (µg/g)	MADO Seuil de déclaration (µg/g)
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
As (arsenic)	0 – 0,20 ⁽⁹⁾	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██

Méthode M-599-04	Date de rédaction 2012-04-19	Date de révision 2016-08-22	Page 2 de 33
----------------------------	--	---------------------------------------	------------------------

LABORATOIRE DE TOXICOLOGIE

Analyte(s)	Concentration normale (µg/g)	Intervalle thérapeutique (µg/g)	Seuil toxique (µg/g)	Seuil létal (µg/g)	MADO Seuil de déclaration (µg/g)
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██

4.2 Données de référence pour les ongles

Analyte(s)	Concentration normale (µg/g)	Intervalle thérapeutique (µg/g)	Seuil toxique (µg/g)	Seuil létal (µg/g)	MADO Seuil de déclaration (µg/g)
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
As (arsenic)	0,024 – 0,404 ⁽¹³⁾	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██
██████████	██████████	██	██	██	██

LABORATOIRE DE TOXICOLOGIE

██████████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████
██████████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████
██████████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████
██████████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████	██████

Les limites de détection et de quantification ont été déterminées.

N.B. L'incertitude et la reproductibilité ont été déterminées avec le QM-H-Q1418.

5.1 Interférence(s)

L'analyse par ICP-MS présente certaines interférences provenant de la combinaison de deux ou trois atomes formant ainsi un ion polyatomique de masse équivalente à celle de l'élément d'intérêt. C'est le cas entre autres des combinaisons $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}$ et $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}$ pour le ^{59}Co , $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$ pour le ^{60}Ni ou $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ pour l' ^{75}As .

Plusieurs combinaisons polyatomiques possibles pour chaque élément sont indiquées dans le logiciel. L'emploi d'une chambre de réaction contenant de l'ammoniac est nécessaire afin d'éliminer ces interférences. Sinon dans le cas du calcium et du chlore, les corrections sont établies et calculées selon la PM-056 « Procédure de validation des résultats d'analyse par spectrométrie de masse à plasma d'argon induit (ICP-MS et ICP-MS-MS) ».

Les isotopes de mercure peuvent être interférés par la présence d'une interférence polyatomique d'oxyde de tungstène soit plus particulièrement les isotopes 200 et 202. Une intensité de tungstène à la masse 184 de moins de 1000 cps n'entraîne pas d'interférence significative sur les résultats du dosage.

5.2 Robustesse

La variation de la concentration en acide nitrique des échantillons, des matériaux de références et des étalons de la courbe d'étalonnage a un impact sur l'intensité du signal analytique. Il est important de conserver la même concentration en acide nitrique pour chacun des tubes analysés dans une même séquence.

Pour plus d'informations, consultez les formulaires de détermination de la robustesse (F-10-04, 2014).

6. PRÉCAUTIONS ANALYTIQUES

À moins d'indication contraire, toutes les températures relatives aux bains-marie, étuves ou systèmes réfrigérés, sont celles indiquées dans la méthode d'analyse ± la tolérance indiquée dans leur certificat d'étalonnage et établie selon la PL-038 « Procédure d'étalonnage des thermomètres, des bains-marie, des étuves et des systèmes réfrigérés ».

Toute la verrerie utilisée ainsi que les embouts des pipettes Eppendorf doivent être rincés avant chaque utilisation avec de l'acide nitrique 10 % suivi d'eau déminéralisée.

Afin d'éviter la contamination, ne pas utiliser de barre magnétique pour mélanger les solutions.

Méthode	Date de rédaction	Date de révision	Page
M-599-04	2012-04-19	2016-08-22	6 de 33

7. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS

Consulter les protocoles PRM-002 « Protocole de prélèvement des cheveux en vue du dosage de métaux et autres éléments ». Conserver à la température de la pièce indéfiniment.

8. APPAREILS

- 8.1 Refroidisseur, Polyscience N0772046
- 8.2 Spectromètre de masse à plasma d'argon induit (ICP-MS), Perkin Elmer, NexION 300S avec échantillonneur ICP-MS, ESI SC-2DX Fast System et station de travail Syngistix version 1.1.

9. MATÉRIEL

- 9.1 Bouteille en polyéthylène de 1 L, Nalgene # 2002-0032 ou en polypropylène de 1 L, Nalgene # 2126-1000
- 9.2 Bouteille en polypropylène de 4 L, Nalgene # 2126-4000
- 9.3 Bouteille en téflon FEP (fluorinated ethylene propylene) de 125 mL avec bouchon en « Tefzel » ETFE (ethylene tetrafluoroethylene), Nalgene # 1600-0004
- 9.4 Bouteille en téflon FEP (fluorinated ethylene propylene) de 500 mL, Nalgene # 1600-0016
- 9.5 Bouteille en téflon FEP (fluorinated ethylene propylene) de 2 L, Nalgene # 1600-0064
- 9.6 Contenant en polypropylène de 20 L avec robinet, Nalgene # 2321-0050
- 9.7 Embouts Combitips 0,2 mL pour pipette Eppendorf Repeater Plus, Eppendorf # 0030089529
- 9.8 Embouts Combitips 2,5 mL pour pipette Eppendorf Repeater Plus, Eppendorf # 0030089448
- 9.9 Embouts pour pipettes Eppendorf, Sarstedt ou l'équivalent
- 9.10 Fioles jaugées en polypropylène de 100 et 500 mL
- 9.11 Fiole jaugée en verre de 10 mL
- 9.12 Pipettes à volume variable de 20, 100 et 1000 µL, Eppendorf
- 9.13 Pipette répétitive Repeater Plus ou Repeater M4, Eppendorf
- 9.14 Repipettes en polypropylène ou en verre de 5, 10 et 20 mL, Lab Industries ou l'équivalent
- 9.15 Tube en polypropylène de 8 mL à bouchon vissant et à fond plat, Sarstedt # 60.542
- 9.16 Tube en polypropylène de 13 mL à bouchon vissant et à fond rond, Sarstedt # 60.541
- 9.17 Tube en polypropylène de 15 mL à bouchon vissant et à fond conique, Sarstedt # 62.554 ou metal free, VWR # 89049-170
- 9.18 Tube en polypropylène de 50 mL à bouchon vissant, Sarstedt # 62.548.004

Note : Toute modification à cette liste doit être effectuée en conformité avec la PL-034 « Spécifications pour la sélection des fournitures et des matériaux usuels » et la PO-16.1 « Achats de services, de fournitures et de matériaux ».

<i>Méthode</i>	<i>Date de rédaction</i>	<i>Date de révision</i>	<i>Page</i>
M-599-04	2012-04-19	2016-08-22	7 de 33

10. RÉACTIFS

- 10.1 Acide chlorhydrique (HCl) [REDACTED]
- 10.2 Acide nitrique (HNO₃) [REDACTED]
- 10.3 Acide nitrique (HNO₃) [REDACTED]
- 10.4 Eau déminéralisée (H₂O), Laboratoire
- 10.5 Éthanol (alcool éthylique) anhydre, Les alcools de commerce inc.
- 10.6 [REDACTED]

Note : Toute modification à cette liste doit être effectuée en conformité avec la PL-034 « Spécifications pour la sélection des fournitures et des matériaux usuels » et la PO-16.1 « Achats de services, de fournitures et de matériaux ».

11. PRÉPARATION, STABILITÉ ET CONSERVATION DES RÉACTIFS

11.1 Solution d'acide nitrique 0,5 % (v/v) (concentration approximative)

Dans une bouteille en polypropylène de 4 L, contenant environ 2,5 L d'eau déminéralisée, ajouter 20 mL d'acide nitrique [REDACTED] concentré avec une repipette en verre de 5 mL. Compléter à l'épaulement de la bouteille avec de l'eau déminéralisée. La solution est conservée dans une bouteille en polypropylène de 4 L ou dans une bouteille en polypropylène de 1 L, 6 mois, à la température de la pièce.

11.2 Solution d'acide nitrique 10 % (v/v) (concentration approximative)

Dans un contenant en polypropylène de 20 L avec robinet, contenant environ 18 L d'eau déminéralisée, ajouter de l'acide nitrique [REDACTED] concentré jusqu'à l'épaulement du contenant. La solution est conservée dans ce contenant en polypropylène de 20 L, 6 mois, à la température de la pièce.

12. ÉTALONS DE RÉFÉRENCE

- [REDACTED]
- [REDACTED]
- [REDACTED]
- 12.4 Arsenic (As) 1000 µg/mL
- [REDACTED]

Méthode	Date de rédaction	Date de révision	Page
M-599-04	2012-04-19	2016-08-22	8 de 33

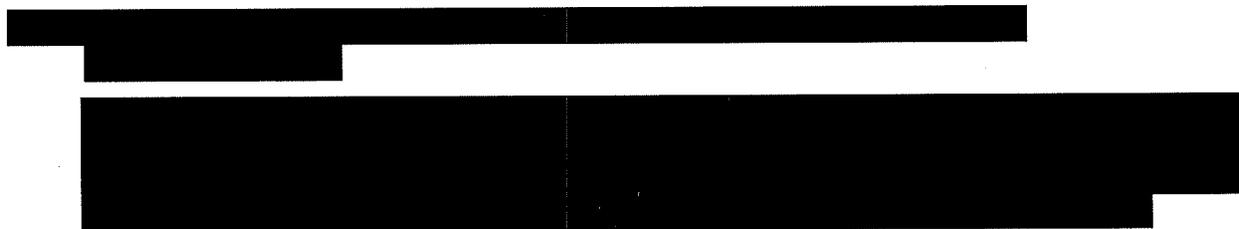
[REDACTED]

<i>Méthode</i>	<i>Date de rédaction</i>	<i>Date de révision</i>	<i>Page</i>
M-599-04	2012-04-19	2016-08-22	9 de 33

Consulter la liste L-12 « Liste des fournisseurs et numéros de produits des étalons de métaux » pour connaître les fournisseurs et numéros de produits valides.

Note : Toute modification à cette liste doit être effectuée en conformité avec la PO-16.1 « Achats de services, de fournitures et de matériaux ».

13. PRÉPARATION, STABILITÉ ET CONSERVATION DES ÉTALONS



13.2 Étalon de métaux maison à des concentrations variables (SEM-1)

Dans une fiole en polypropylène de 100 mL contenant environ 50 mL d'eau déminéralisée, ajouter 5 mL d'acide nitrique [redacted] concentré à l'aide d'une repipette en verre de 5 mL, puis ajouter les volumes d'étalons inscrits dans le tableau suivant :

Analyte	Concentration dans SEM-1 (µg/mL)	Volume d'étalon de référence à ajouter
[redacted]	[redacted]	[redacted]
[redacted]	[redacted]	[redacted]
As	10	1000 µL de 1000 µg/mL
[redacted]	[redacted]	[redacted]

13.5 *Étalon SEM-1, 13.3, 13.4 dilué 1/10 et Eu 1 µg/mL*

Dans une fiole jaugée en verre de 10 mL, contenant environ 5 mL d'eau déminéralisée, ajouter dans l'ordre les volumes suivants :

- 1000 µL d'étalon de vérification SEM-1 préparé en 13.2, avec une pipette Eppendorf à volume variable de 1000 µL.
- 1000 µL d'étalon préparé en 13.3, avec une pipette Eppendorf à volume variable de 1000 µL.
- 1000 µL d'étalon préparé en 13.4, avec une pipette Eppendorf à volume variable de 1000 µL.
- 10 µL d'euprotium à 1000 µg/mL avec une pipette Eppendorf à volume variable de 20 µL.

Compléter au trait de jauge avec de l'eau déminéralisée. La solution doit être refaite à chaque jour d'utilisation.

[REDACTED]

<i>Méthode</i>	<i>Date de rédaction</i>	<i>Date de révision</i>	<i>Page</i>
M-599-04	2012-04-19	2016-08-22	12 de 33

14. PRÉPARATION, STABILITÉ ET CONSERVATION DES ÉTALONS DE LA COURBE D'ÉTALONNAGE

Les étalons de la courbe d'étalonnage sont préparés à chaque séquence de travail en ajoutant dans des tubes en polypropylène de 13 mL à bouchon vissant et à fond rond, les volumes indiqués dans le tableau suivant en commençant par le diluant. Continuer par la suite à l'étape 16.2.4 du protocole analytique.

Étalon	Volume de l'étalon 13.5 (µL) ^(b)	Volume de l'étalon 13.6 (µL) ^(b)	Volume de diluant (mL) ^(c)	Volume d'HNO ₃ concentré (mL) ^(d)
Ordre d'ajout	3^{ème}	4^{ème}	1^{er}	2^{ème}
Blanc étalon	0	0	9,6	0,5
Étalon #1	2	2	9,6	0,5
Étalon #2	10	10	9,6	0,5
Étalon #3	40	40	9,6	0,5
Étalon #4	100	100	9,4	0,5
Étalon #5	200	200	9,2	0,5

Note (a): La concentration des étalons inclut un écart maximum de $\pm 1\%$ provenant de la variation de la concentration entre les différents lots d'étalons.

Note (b): Ajouter ces volumes avec une pipette répétitive Eppendorf Repeater Plus munie d'un embout Combipips de 0,2 mL ou avec des pipettes Eppendorf à volume variable de 20, 100 et 1000 µL.

Note (c): Ajouter ces volumes avec une repipette en polypropylène de 10 mL.

Note (d): Ajouter ces volumes avec une repipette en verre de 5 mL.

14.1 Concentration pour chaque analyte dans les étalons de la courbe d'étalonnage

Analytes	Conc. des étalons combinés 13.5 et 13.6 (µg/L)	Conc. finale étalon # 1 (µg/L)	Conc. finale étalon # 2 (µg/L)	Conc. finale étalon # 3 (µg/L)	Conc. finale étalon # 4 (µg/L)	Conc. finale étalon # 5 (µg/L)	Limite d'étalonnage (µg/L)
██████████	████	████	████	████	█	█	█
██████████	████	█	█	████	████	████	████
As (arsenic)	1000	0,2	1	4	10	-	10

Méthode M-599-04	Date de rédaction 2012-04-19	Date de révision 2016-08-22	Page 13 de 33
----------------------------	--	---------------------------------------	-------------------------

15. CONTRÔLE DE QUALITÉ

15.1 Intralaboratoire(s)

La valeur cible et l'écart-type sont établis tel que décrit dans la procédure PL-018 « Procédure de préparation et de traçabilité de la préparation et de traçabilité de la détermination de la valeur cible des matériaux de référence ».

15.1.1 Identification

Nom du MR	Human hair powder NIES 13
Matrice	Cheveux
Fabricant	National Institute for Environmental Studies
Numéro de produit	13
Identification étiquette aliquotes	s.o.
Identification dans StarLIMS	NIES13 NexION
Nom du MR	QM-H-Q1209
Matrice	Cheveux
Fabricant	Laboratoire de toxicologie
Numéro de produit	QM-H-Q1209
Identification étiquette aliquotes	QM-H-Q1209
Identification dans StarLIMS	QM-H-Q1209 NexION
Nom du MR	QM-H-Q1418
Matrice	Cheveux
Fabricant	Laboratoire de toxicologie
Numéro de produit	QM-H-Q1418
Identification étiquette aliquotes	QM-H-Q1418
Identification dans StarLIMS	QM-H-Q1418 NexION

Méthode	Date de rédaction	Date de révision	Page
M-599-04	2012-04-19	2016-08-22	15 de 33

Nom du MR	QM-H-Q1604
Matrice	Cheveux
Fabricant	Laboratoire de toxicologie
Numéro de produit	QM-H-Q1604
Identification étiquette aliquotes	QM-H-Q1604
Identification dans StarLIMS	QM-H-Q1604 NexION
Nom du MR	ERM-DB001
Matrice	Cheveux
Fabricant	European Commission
Numéro de produit	DB001
Identification étiquette aliquotes	s.o.
Identification dans StarLIMS	ERM-DB001 NexION

15.1.2 Préparation, stabilité et conservation

15.1.2.1 NIES 13 et ERM-DB001

Le % d'humidité de chaque contenant est déterminé selon la procédure décrite par le fabricant, puis saisi sur le formulaire F-09-24. Ce formulaire est conservé avec le certificat du fabricant.

Le NIES13 est conservé dans son contenant d'origine jusqu'à la date d'expiration indiquée sur le certificat d'analyse du fabricant, à - 20 °C.

Le ERM-DB001 est conservé dans son contenant d'origine jusqu'à la date d'expiration indiquée sur le certificat d'analyse du fabricant, à l'abri de l'humidité, à la température de la pièce.

15.1.2.2 QM-H-Q1209, QM-H-Q1418 et QM-H-Q1604

Les matériaux de référence sont préparés à partir de matrices biologiques de cheveux validés dans le cadre du programme QMEQAS. Ils sont conservés dans des tubes en polypropylène de 8 mL, 5 ans, à la température de la pièce.

15.2 Interlaboratoire(s)

L'identification des programmes de comparaison interlaboratoires auxquels participe le laboratoire est indiquée dans la procédure PL-016 « Procédure de contrôle de qualité intralaboratoire et interlaboratoire ».

Méthode	Date de rédaction	Date de révision	Page
M-599-04	2012-04-19	2016-08-22	16 de 33

16. PROTOCOLE ANALYTIQUE

16.1 *Prétraitement des échantillons et MR*

Les cheveux, les ongles et les MR sont pesés et digérés selon la PM-047 « Procédure de préparation, pesée et digestion des cheveux et des ongles pour le dosage des métaux et autres éléments ». Continuer à l'étape 16.2.4 du protocole analytique.

16.2 *Description du protocole analytique*

16.2.1 *Préparation du blanc de traitement*

Dans un tube en polypropylène de 15 mL à bouchon vissant et à fond conique, ajouter 9,6 mL de diluant avec une repipette en polypropylène de 10 mL et 500 µL d'acide nitrique [REDACTED] concentré avec une repipette en verre de 5 mL. Continuer à l'étape 16.2.4 du protocole analytique.

16.2.2 *Préparation du blanc de traitement + Ca*

Dans un tube en polypropylène de 15 mL à bouchon vissant et à fond conique, ajouter 9,6 mL de diluant avec une repipette en polypropylène ou en verre de 10 mL et 500 µL d'acide nitrique [REDACTED] concentré avec une repipette en verre de 5 mL. Ajouter 200 µL d'étalon Ca à 1000 µg/mL avec une pipette Eppendorf à volume variable de 1000 µL. Continuer à l'étape 16.2.4 du protocole analytique.

16.2.3 *Préparation du blanc de traitement + Cl*

Dans un tube en polypropylène de 15 mL à bouchon vissant et à fond conique, ajouter 9,6 mL de diluant avec une repipette en polypropylène de 10 mL et 500 µL d'acide nitrique [REDACTED] concentré avec une repipette en verre de 5 mL. Ajouter 5 µL d'acide chlorhydrique concentré avec une pipette Eppendorf à volume variable de 20 µL. Continuer à l'étape 16.2.4 du protocole analytique.

16.2.4 *Traitement*

À chaque tube préparé aux sections 14, 16.1, 16.2.1, 16.2.2 et 16.2.3, ajouter 50 µL d'étalon interne mixte à 2 µg/mL et 50 µL d'éthanol avec une pipette répétitive Eppendorf Repeater Plus (embout Combitips de 2,5 mL). Fermer les tubes et bien agiter.

16.2.5 *Procédure de dilution pour les échantillons de concentrations supérieures à la limite de linéarité*

Les échantillons qui dépassent la limite supérieure de linéarité inscrite au point 5 « Éléments de performance », doivent être réanalysés.

S'il reste suffisamment du segment de l'échantillon de cheveux à reprendre :

Peser 10 mg de cheveux au lieu de 20 mg et digérer tel que décrit dans la PM-047 « Procédure de préparation, pesée et digestion des cheveux et des ongles pour le dosage des métaux et autres éléments ». Diluer le digérat de façon à obtenir une concentration inférieure à la limite de linéarité indiquée au point 5 « Éléments de performance » dans un volume final de 10 mL de diluant acidifié à 5 % avec de l'acide nitrique [REDACTED] concentré. Traiter par la suite tel que décrit au point 16.2.4.

Méthode	Date de rédaction	Date de révision	Page
M-599-04	2012-04-19	2016-08-22	17 de 33

S'il n'y a plus de cheveux correspondant au segment à analyser :

Réanalyser en utilisant une dilution du digérat d'au moins un facteur 100 dans un volume final de 10 mL de diluant acidifié à 5 % avec de l'acide nitrique [REDACTED] concentré (pour que la quantité déjà présente d'étalon interne dans la dilution devienne négligeable) de façon à obtenir une concentration inférieure à la limite de linéarité indiquée au point 5 « Éléments de performance ». Traiter par la suite tel que décrit au point 16.2.4.

Dans les 2 cas, toujours traiter de la même façon un matériau de référence pour valider le résultat.

Note : Il faut indiquer le facteur de dilution dans la liste d'échantillonnage de l'instrument (Sample List).

16.2.6 Procédure de dilution pour les échantillons de concentrations supérieures à la normale mais qui n'excèdent pas la limite de linéarité

Dans le cadre de l'utilisation de la méthode pour les analyses de routine, il est parfois pertinent de confirmer des valeurs qui n'excèdent pas le domaine de linéarité, mais qui sont plus élevées que le domaine de concentration normale. Toutefois, dans certaines de ces situations, il n'est pas toujours possible de refaire une pesée. En effectuant une dilution 1/100 tel que décrit à la section 16.2.5, l'échantillon ainsi dilué donnerait trop peu de signal pour être interprétable.

Cette procédure décrit la préparation alternative pour une dilution 1/5 et 1/10.

Note importante : Il est recommandé d'appliquer le même facteur de dilution sur un matériau de référence de la séquence, de concentration comparable pour confirmer que la dilution est adéquate.

16.2.6.1 Procédure de dilution 1/5

Dans un tube en polypropylène de 15 mL à bouchon vissant et à fond conique, ajouter 7,6 mL d'eau déminéralisée à l'aide d'une repipette en verre ou en polypropylène de 10 mL, puis ajouter dans l'ordre :

- 400 µL d'acide nitrique [REDACTED] concentré avec une pipette Eppendorf à volume variable de 1000 µL.
- 40 µL d'étalon interne mixte à 2 µg/mL avec une pipette Eppendorf à volume variable de 100 µL.
- 40 µL d'éthanol avec une pipette Eppendorf à volume variable de 100 µL.
- 2 mL du tube d'échantillons à diluer, soit le digérat préparé à la section 16.2.4 à l'aide d'une pipette Eppendorf à volume variable de 1000 µL.
- Bien mélanger et analyser.

Note : L'écart du volume par rapport à la préparation habituelle sera de 0,198%, ce qui est négligeable.

<i>Méthode</i>	<i>Date de rédaction</i>	<i>Date de révision</i>	<i>Page</i>
M-599-04	2012-04-19	2016-08-22	18 de 33

16.2.6.2 Procédure de dilution 1/10

Dans un tube en polypropylène de 15 mL à bouchon vissant et à fond conique, ajouter 8,55 mL d'eau déminéralisée à l'aide d'une repipette en verre ou en polypropylène de 10 mL, puis ajouter dans l'ordre :

- 450 µL d'acide nitrique OmniTrace concentré avec une pipette Eppendorf à volume variable de 1000 µL.
- 45 µL d'étalon interne mixte à 2 µg/mL avec une pipette Eppendorf à volume variable de 100 µL.
- 45 µL d'éthanol avec une pipette Eppendorf à volume variable de 100 µL.
- 1 mL du tube d'échantillon à diluer, soit le digérat préparé à la section 16.2.4 à l'aide d'une pipette Eppendorf à volume variable de 1000 µL.
- Bien mélanger et analyser.
- **Note** : L'écart du volume par rapport à la préparation habituelle sera de 0,099%, ce qui est négligeable.

16.3 **Condition de l'instrument**

L'analyse est effectuée sur l'appareil ICP-MS NexION de Perkin Elmer. Pour la mise en marche de l'appareil, voir la procédure PM-081 « Procédure d'utilisation, d'entretien et de dépannage de l'ICP-MS NexION 300S, PE SCIEX » et la procédure PM-070 « Procédure de gestion des entrées dans les logiciels Elan et Syngistix, et de transfert des données dans le logiciel StarLIMS ».

Les paramètres suivants sont utilisés :

« Method » :	M-599.mth
« Samples » :	CV, suivi du # de séquence Ex. : CV28130
« Data Set » :	Cheveux + mois + année (peut changer avec le temps)
« Report » :	Rapport NexION.rop
« Sweeps/Reading » :	15
« Readings/Replicate » :	1
« Replicates » :	4
« Mass Cal File » :	default.tun
« Conditions File » :	default.dac
« Calibration » :	external std., Simple linear
« Detector » :	Dual
« Process Spectral Peak » :	Average
« QID » :	On
« Isotope Ratio mode » :	Off
« Blank subtraction » :	After Internal Std.
« Measurement Units » :	cps
« Process signal Profile » :	Average

Méthode	Date de rédaction	Date de révision	Page
M-599-04	2012-04-19	2016-08-22	19 de 33

« **Baseline Readings** » : 0

« **Apply smoothing Factor** » : Factor 5

Pour les paramètres de boucle d'injection ICP-MS, voir le formulaire F-08-48 « Uniformisation des paramètres de fonctionnement des échantillonneurs ICP-MS ».

Paramètres de l'échantillonneur :

	« Time » (sec.)	« Speed » (+/- rpm)
« Sample Flush »	1	-4.0
« Read Delay »	30	-4.0
« Analysis »	-----	-4.0
« Wash »	30	-4.0

16.4 Vérification de la performance instrumentale

La performance instrumentale est évaluée à la mise en marche de l'appareil ou au besoin, tel que décrit dans la procédure PM-081 « Procédure d'utilisation, d'entretien et de dépannage de l'ICP-MS NexION, PE SCIEX ».

16.5 Séquence analytique

Ordre d'injection	Échantillons
1	Blanc de traitement
2	Blanc de traitement
3	Blanc étalon
4	Étalon # 1
5	Étalon # 2
6	Étalon # 3
7	Étalon # 4
8	Étalon # 5
9	Blanc de traitement
10	Blanc de traitement
11	Blanc de traitement + Ca
12	Blanc de traitement + Cl
13	Blanc de digestion
14	Blanc de digestion
15 à ...	MR, R, E
Dernière analyse	MR

E : Échantillons

MR : Matériaux de référence

R : Matériaux de référence à répéter dans la séquence à tous les 10 échantillons

Méthode	Date de rédaction	Date de révision	Page
M-599-04	2012-04-19	2016-08-22	20 de 33

17.2 Conversion d'une masse vers un volume suite à la digestion

Un des concepts utilisé dans cette méthode qui peut porter à confusion est l'utilisation de concentrations en masse par masse (ex. : $\mu\text{g/g}$) et en masse par volume (ex. : $\mu\text{g/mL}$)

Puisque 20 mg de cheveux sont digérés et que le volume final de digérât est ramené à 10 mL, il est nécessaire de faire la conversion.

Exemple : Si, pour 20 mg de cheveux pesés, digérés et amenés à un volume final de 10 mL, on trouve une concentration de 10 ng/mL de cuivre, donc 100 ng de Cu au total (pour un volume final de digérât dilué de 10 mL), qui provient du 20 mg de cheveux digéré. Cela nous donne donc une concentration de 100 ng de Cu / 0,02 g de cheveux ou encore 5000 ng/g (5 $\mu\text{g/g}$)

Ce qui peut être résumé par l'équation suivante :

$$C_s = \frac{C_v \times V}{P}$$

Où :

P = masse de cheveux pesée, en g

V = volume final du digérât une fois dilué, en mL

C_v = concentration mesurée en volume de solution, en ng/mL (ppb)

C_s = concentration sous forme de solide, en ng/g (diviser par 1000 pour passer en $\mu\text{g/g}$)

À l'inverse, 1 $\mu\text{g/g}$ de valeur attendue devrait correspondre à 2 ng/mL en solution, selon

$$C_v = \frac{C_s \times P}{V} = \frac{1 \mu\text{g/g} \times 0.02 \text{ g}}{10 \text{ mL}} = 0.002 \mu\text{g/mL} = 2 \text{ ng/mL}$$

Il est donc important d'avoir le poids précis de ce qui a été digéré car cela fait partie des paramètres dont il faut tenir compte lors de la conversion.

17.3 Calculs

Les concentrations sont calculées en utilisant la pente de la droite d'étalonnage (intensité du signal de l'analyte relatif à celui de l'étalon interne versus la concentration de l'élément). Le logiciel exprime les résultats en $\mu\text{g/g}$ selon un mode d'étalonnage de type linéaire avec origine incluse.

Si le blanc de digestion est positif, il faut soustraire la valeur de sa concentration à tous les résultats.

Méthode	Date de rédaction	Date de révision	Page
M-599-04	2012-04-19	2016-08-22	23 de 33

17.3.1 **Calcul des « Net.Intens.Mean » (effectué automatiquement par l'appareil)**

Net.Intens.Mean =
$$\frac{\text{Meas.Intens.Mean de l'analyte} - \text{Blank Intensity du même analyte}}{\text{Meas.Intens.Mean de l'étalon interne approprié}}$$

17.3.2 **Validation des résultats**

Les données et les résultats sont validés selon la PM-056 « Procédure de validation des résultats d'analyse par spectrométrie de masse à plasma d'argon induit (ICP-MS et ICP-MS-MS) ».

Le bismuth peut présenter un effet de carry-over. Il est important de vérifier et s'assurer que les échantillons qui suivent des échantillons de niveau élevé (courbe d'étalonnage, MEA, patients) ne soient pas impactés par cet effet. Si tel est le cas, reprendre l'analyse en plaçant les échantillons dans la séquence analytique de manière à éviter la contamination par carry-over.

17.3.3 **Transfert des données du logiciel vers StarLIMS**

Le transfert des données analytiques du logiciel NexION vers StarLIMS est assuré par la PM-070 « Procédure de gestion des entrées dans les logiciels Elan et NexION, et de transfert des données dans le logiciel StarLIMS ».

17.4 ***Expression des résultats***

La concentration est exprimée en µg/g et est rapportée à 1 chiffre significatif pour les résultats inférieurs ou égaux à la LQ indiquée au point 5 « Éléments de performance » et à 2 chiffres significatifs pour les résultats supérieurs à cette LQ.

18. **DÉPANNAGE**

Voir la procédure PM-081 « Procédure d'utilisation, d'entretien et de dépannage de l'ICP-MS NexION, PE SCIEX ».

19. **RÉFÉRENCE(S)**

- (1) Carson BL, Ellis III HV, McCann JL. Toxicology and Biological Monitoring of Metals in Humans. Chelsea, Michigan: Lewis Publisher; 1986.
- (2) Friberg L, Nordberg GF, Vouk VB. Handbook on the Toxicology of Metals: General Aspects. 2nd ed. New York: Elsevier; 1986.
- (3) Ryan RP, Terry CE, Leffingwell SS. Toxicology Desk Reference the toxic exposure and medical monitoring index. 5th ed ed. Philadelphia: Taylor and Francis; 1999.
- (4) Olson KR, Anderson IB, California Poison CS. Poisoning & drug overdose. 6th ed ed. New York: McGraw-Hill/Lange; 2012.
- (5) Goullé JP, Saussereau E, Mathieu L, Bouige D, Guerbet M, Lacroix C. Le Profil Métallique: Un Nouveau Concept Médical. Rev Med Interne 2009-04-29;

Méthode	Date de rédaction	Date de révision	Page
M-599-04	2012-04-19	2016-08-22	24 de 33

- (6) Pillière F, Conso F. Guide Biotoxicologique pour les médecins du travail - Inventaire des laboratoires effectuant des dosages biologiques de toxiques industriels. 2002.
- (7) Nordberg G. Handbook on the toxicology of metals. 3rd ed ed. Amsterdam: Academic Press; 2007.
- (8) Levine B. Principles of forensic toxicology. 3rd ed ed. Washington, D.C: AACC Press; 2010.
- (9) INSPQ. Concentrations Normales Déterminées au Laboratoire de la toxicologie humaine. 1997.
Ref Type: Unpublished Work
- (10) Tietz, Norbert W., Clinical Guide to Laboratory Test, 1995.
- (11) Babi D, Vasjari M, Celo V, Korovesi M. Some results on Hg content in hair in different populations in Albania. Sci Total Environ. 2000 Oct 2;259(1-3):55-60.
- (12) McDowell MA, Dillon CF, Osterloh J, Bolger PM, Pellizzari E, Fernando R, Montes de Oca R, Schober SE, Sinks T, Jones RL, Mahaffey KR. Hair mercury levels in U.S. children and women of childbearing age: reference range data from NHANES 1999-2000. Environ Health Perspect. 2004 Aug;112(11):1165-71.
- (13) J.-P. Goullé et Al., Comparaison des concentrations de 34 métaux et éléments minéraux dans les ongles des mains et des pieds chez 50 sujets volontaires sains. Ann Toxicolo Anal. 20(2) (2008), 107-111.
- (14) Iliia Roduhkin, Mikael D. Axelsson, Application of double focusing sector field ICP-MS for multielemental characterization of human hair and nails. Part II. A Study of the inhabitants of northern Sweden. The science of the total environment. 262 (2000), 21-36.

20. BIBLIOGRAPHIE

NexION ICP-MS Customer training course, N0220193 Rev. C, Perkin Elmer SCIEX, 2009

Syngistix Software for ICP-MS V1.0, Software Reference Guide, 2014

<i>Méthode</i>	<i>Date de rédaction</i>	<i>Date de révision</i>	<i>Page</i>
M-599-04	2012-04-19	2016-08-22	25 de 33

21. RESPONSABLE DU DÉVELOPPEMENT INITIAL DE LA MÉTHODE D'ANALYSE

Ciprian-Mihai Cirtiu, Ph.D., chimiste et Claudine Roussy, technologiste

Révisé par :

Lise Lepage

Coordonnatrice technique de la division métaux

Relue et approuvée par :

Sébastien Gagné

Chimiste responsable de la méthode d'analyse

Ciprian Mihai Cirtiu

Chimiste responsable de la division métaux

Patrick Bélanger

Chimiste responsable de la division développement méthodologique

Normand Fleury

Chef d'unité scientifique du laboratoire de toxicologie

Méthode	Date de rédaction	Date de révision	Page
M-599-04	2012-04-19	2016-08-22	26 de 33

ANNEXE 1

QUANTITATIVE ANALYSIS - SUMMARY REPORT et/ou SUMMARY BY ANALYTE

<i>Méthode</i>	<i>Date de rédaction</i>	<i>Date de révision</i>	<i>Page</i>
M-599-04	2012-04-19	2016-08-22	27 de 33

NexION

Quantitative Analysis - Summary Report

Sample ID: 1621378-76383&NIL

Sample Date/Time: Friday, August 19, 2016 19:59:11

Report Date/Time: Monday, August 29, 2016 23:54:01

Autosampler Position: 15

Sample File: C:\PerkinElmer Syngistix\ICPMS\Sample\SG76531.sam

Method File: C:\PerkinElmer Syngistix\ICPMS\Method\INSPQ\M-599.mth

Dataset File: C:\PerkinElmer Syngistix\ICPMS\DataSet\Cheveux Juillet 2016\1621378-76383&NIL.401

Initial Sample Quantity (mg): 1.99e+004

Sample Prep Volume (mL): 10

Aliquot Volume (mL):

Diluted to Volume (mL):

Mass Calibration File: c:\perkinelmer syngistix\icpms\masscal\default.tun

Conditions File: c:\perkinelmer syngistix\icpms\conditions\default.dac

Calibration Type: External Calibration

Results (Mean Data)

IS	Analyte	Mass	Intensity	RSD	Conc.	SD	RSD	Units	Blank Intens.	Mode	Blank Intens.	SD
	As	75	298.7	5.1	0.02	0.001	3.0	ug/L	16	Standard	8.273	
	Zn	66	940672.0	0.6	148.33	2.574	1.7	ug/L	995	Standard	66.924	
	Zn	68	680755.9	1.0	148.12	3.370	2.3	ug/L	15762	Standard	191.647	
	Co	59	11756.6	2.8	0.13	0.004	3.0	ug/L	113	Standard	20.728	
>	Ge	72	103471.5	2.0				ug/L	113983	Standard	2072.661	

Sample ID: 1621378-76383&NIL

Report Date/Time: Monday, August 29, 2016 23:54:01

Page 1

Méthode	Date de rédaction	Date de révision	Page
M-599-04	2012-04-19	2016-08-22	28 de 33

LABORATOIRE DE TOXICOLOGIE

Summary by Analyte

Dataset Name: C:\PerkinElmer Syngistix\ICFMS\DataSet\Cheveux Juillet 2016

	Net Intensity				Concentration			
	Value	SD	RSD	Units	Value	SD	RSD	Units
Analyte As75								
1621378-76383	2.75e-003	1.05e-004	3.83	cps	1.81e-002	5.38e-004	2.98	ug/L
1621379&NIL	2.3e-002	3.99e-004	1.73	cps	9.58e-002	1.6e-003	1.67	ug/L
1621380&NIL	9.64e-002	1.27e-003	1.32	cps	0.548	7.17e-003	1.31	ug/L
1621381&NIL	0.277	1.31e-003	0.472	cps	1.47	6.92e-003	0.471	ug/L
Analyte Zn66								
1621378-76383	9.08	0.157	1.73	cps	148	2.57	1.74	ug/L
1621379&NIL	11.7	0.306	2.61	cps	151	3.94	2.62	ug/L
1621380&NIL	23.5	0.164	0.696	cps	423	2.95	0.696	ug/L
1621381&NIL	31.3	0.475	1.52	cps	530	8.04	1.52	ug/L
Analyte Zn68								
1621378-76383	6.44	0.147	2.27	cps	148	3.37	2.28	ug/L
1621379&NIL	8.27	0.165	1.99	cps	150	2.98	1.99	ug/L
1621380&NIL	16.1	6.85e-002	0.426	cps	408	1.74	0.426	ug/L
1621381&NIL	21.9	0.419	1.91	cps	523	9.99	1.91	ug/L
Analyte Co59								
1621378-76383	0.113	3.42e-003	3.04	cps	0.127	3.8e-003	3.	ug/L
1621379&NIL	6.37e-002	1.67e-003	2.62	cps	5.69e-002	1.46e-003	2.57	ug/L
1621380&NIL	0.521	6.65e-003	1.28	cps	0.64	8.15e-003	1.27	ug/L
1621381&NIL	0.551	4.51e-003	0.819	cps	0.636	5.2e-003	0.817	ug/L
Analyte Ge72								
1621378-76383	1.03e+005	2.05e+003	1.98	cps				
1621379&NIL	1.08e+005	2.23e+003	2.06	cps				
1621380&NIL	1.05e+005	747	0.714	cps				
1621381&NIL	1.02e+005	1.25e+003	1.22	cps				

29/08/2016 11:54:28 PM

Méthode	Date de rédaction	Date de révision	Page
M-599-04	2012-04-19	2016-08-22	29 de 33

ANNEXE 2

ÉQUATIONS DE CORRECTION

<i>Méthode</i>	<i>Date de rédaction</i>	<i>Date de révision</i>	<i>Page</i>
M-599-04	2012-04-19	2016-08-22	30 de 33

LABORATOIRE DE TOXICOLOGIE

Quantitative Analysis Method - C:\PerkinElmer Syngistix\CPMS\Method\NSPQM-599.mth [Modified]								
Timing	Processing	Equation	Calibration	Sampling	Devices...	QC...	Report	Notes
Isotope Information								
Isotope	Mass	Abundance	Interferences					
Zn 64	63.9291	48.630000	Ni, SO2, TiO, CaO, PO2					
Zn 66	65.9260	27.900000	TiO, VO, SO2, Ba++					
Zn 67	66.9271	4.100000	ClO2, TiO, VO, ArP, Ba++, Ba++					
Zn 68	67.9249	18.750000	SO2, ClO2, VO, ArS, TiO, Ba++, Ce++, Ba++					
Zn 70	69.9253	0.620000	Ge, ArS, ClO2, Pr++, Ce++					
	Int Std	Analyte	Mass (amu)	Corrections	Potential Interferences			
1		As	74.9216	- 0.000285 * Cl 35	ArCl, Sm++, Nd++, Eu++			
2		Zn	65.926		TiO, VO, SO2, Ba++			
3		Zn	67.9249		SO2, ClO2, VO, ArS, TiO, Ba++, Ce++			
4		Co	58.9332	- 0.000548 * Ca 43	CaO			
5		Ge	71.9217		ArS, Nd++, Nd++, Sm++			
6		Se	76.9199	- 0.0001 * Cl 35	ArCl, Ar2H, Gd++, Sm++, Gd++			
7		Se	81.9167	- 1.007833 * Kr 83	Kr, BrH, Ar2H, Ho++, Dy++, Er++			
8		Hg	201.971		WO			
9		Pt	194.965		HFO			
10		Sb	120.904					
11		Te	129.907	- 0.009437 * Ba 137 - 0.154312 * Xe 129	Ba, Xe, MoO2			
12		Pb	207.977	+ Pb 206 + Pb 207				
13		Re	184.953		ErO, TmO			
14		Cd	110.904		MoO			
15		Cd	113.904	- 0.027250 * Sn 118	Sn, MoO			
16		Ni	59.9332	- 0.00534 * Ca 43	CaO			
17		Cu	64.9278		PO2, SO2, TiO, Ba++			
18		Ag	106.905		YO, ZrO			
19		Sn	117.902		MoO, U++			
20		Bi	208.98					
21		Mo	97.9055	- 0.109613 * Ru 101	Ru, BrO			
22		Mn	54.9381		ArN, HClO, ClO			
23		Rh	102.905		SrO			
24		Be	9.0122					
25		Ba	137.905	- 0.000901 * La 139 - 0.002838 * Ce 140	La, Ce			
26		Li	7.016					
27		Tl	204.975					
28		Y	88.9054					
29		Al	26.9815		BO, CN, BeO			
30		Th	232.038					
31		Eu	152.929		BaO			
32		U	238.05					
33		Tb	158.925		NdO, PrO			
34		Ca	42.9588		MgO, AlO, BO2, CNO, CaH, Sr++, Sr+			
35		Cl	34.9689		SH, FO			
36		As-1	74.9216		ArCl, Sm++, Nd++, Eu++			
37		Se-2	76.9199		ArCl, Ar2H, Gd++, Sm++, Gd++			
38		Se-1	77.9173	- 0.030461 * Kr 83	Kr, Ar2, Gd++, Gd++, Dy++			
39		V	50.944		ClO, HSO			
40		Y-1	88.9054					
41		Cr	51.9405		ArN, ClO, ArO, SO, ArC, HClO			
42		Cr	52.9407		ArC, ClO, HSO, HClO			
43		Mn-1	54.9381		ArN, HClO, ClO			
44		In	114.904	- 0.014038 * Sn 118	Sn, MoO			
45								

LABORATOIRE DE TOXICOLOGIE

Quantitative Analysis Method - C:\PerkinElmer\Syngistix\CPMS\Method\NSPQM-599.mth

Timing Processing Equation Calibration Sampling Deviations QC Report Notes

Sweeps / Reading: 15 Est. Reading Time: 0:00:41.269 MascCal File: c:\perkinelmer\syngistix\cpms\masc Browse...

Readings / Replicate: 1 Est. Replicate Time: 0:00:41.269 Conditions File: c:\perkinelmer\syngistix\cpms\condit Browse...

Replicates: 4 Est. Sample Time: 0:03:15.156 Enable QC Checking

Int Std	Analyte	Mass (amu)	Scan Mode (*)	MCA Channels	Dwell Time per AMU (ms)	Integration Time (ms)	Corrections	Mode (*)	Cell Gas A	Cell Gas B	RP a	RP g
1	As	74.9216	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.25
2	Zn	65.926	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0.1	0.7
3	Zn	67.9249	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0.1	0.7
4	Co	58.9332	Peak Hopping	1	50	750	Ca	Standard	0	0	0	0.25
5	Ge	71.9217	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.25
6	Se	76.9199	Peak Hopping	1	50	750	Cl	Standard	0	0	0	0.25
7	Se	81.9167	Peak Hopping	1	50	750	Kr	Standard	0	0	0	0.25
8	Hg	201.971	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.25
9	Pt	194.965	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.25
10	Sb	120.904	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.25
11	Te	129.907	Peak Hopping	1	50	750	Ra, Xe	Standard	0	0	0	0.25
12	Pb	207.977	Peak Hopping	1	50	750	Po, Pb	Standard	0	0	0	0.25
13	Re	184.953	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.25
14	Cd	110.904	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.25
15	Cd	113.904	Peak Hopping	1	50	750	Sn	Standard	0	0	0	0.25
16	Ni	58.9332	Peak Hopping	1	50	750	Ca	Standard	0	0	0	0.25
17	Cu	64.9278	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.25
18	Ag	106.905	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.25
19	Sn	117.902	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.25
20	Bi	208.98	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.25
21	Mo	97.9035	Peak Hopping	1	50	750	Ru	Standard	0	0	0	0.25
22	Mn	54.9381	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.25
23	Rh	102.905	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.25
24	Be	9.0122	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.25
25	Ba	137.905	Peak Hopping	1	50	750	La, Ce	Standard	0	0	0	0.25
26	Lj	7.016	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.25
27	Tl	204.975	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.25
28	Y	88.9054	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.7
29	Al	26.9815	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.25
30	Th	232.038	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.25
31	Eu	152.929	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.25
32	U	238.05	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.25
33	Tb	158.925	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.25
34	Ca	42.9588	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.25
35	Cl	34.9689	Peak Hopping	1	50	750		Standard	0	0	0	0.25
36	As-1	74.9216	Peak Hopping	1	50	750		DRC	0.4	0	0	0.68
37	Se-2	76.9199	Peak Hopping	1	50	750		DRC	0.4	0	0	0.7
38	Se-1	77.9173	Peak Hopping	1	50	750	Kr	DRC	0.4	0	0	0.5
39	V	50.944	Peak Hopping	1	50	750		DRC	0.4	0	0	0.64
40	Y-1	88.9054	Peak Hopping	1	50	750		DRC	0.4	0	0	0.55
41	Cr	51.9405	Peak Hopping	1	50	750		DRC	0.4	0	0	0.7
42	Cr	52.9407	Peak Hopping	1	50	750		DRC	0.4	0	0	0.7
43	Mn-1	54.9381	Peak Hopping	1	50	750		DRC	0.4	0	0	0.68
44	In	114.904	Peak Hopping	1	50	750	Sn	DRC	0.4	0	0	0.25
45												
46												

