

# **RECHERCHE DE METAUX LOURDS DANS DES JOUETS PAR SPECTROSCOPIE D'EMISSION ATOMIQUE**



**Etudiants :**

**Cécile CADOT**

**Mathilde CAPRON**

**Florent GAUVRIT**

**Ghislain RABODON**

**Jean-Charles PEIXOTO**

**Maëlle PLANCHENAU**

**Enseignant-responsable du projet :**

**Isabelle DELAROCHE**



Date de remise du rapport : **18/06/2012**

Référence du projet : **STPI/P6-3/2011 – 41**

Intitulé du projet : **Recherche de métaux lourds dans des jouets par spectroscopie d'émission atomique.**

Type de projet : **Expérimental**

Objectifs du projet (10 lignes maxi) :

**Les objectifs du projet sont de créer une méthode analytique pour pouvoir détecter la présence de métaux lourds dans des échantillons et ensuite de réaliser des vagues d'échantillons de le but d'approuver cette méthode.**

Mots-clefs du projet (4 maxi) : **ICP-AES ; métaux lourds ;**

Si existant, n° cahier de laboratoire associé : **xxx**

## Table des matières

<b>1. Introduction</b> .....	<b>6</b>
<b>2. Méthodologie / Organisation du travail</b> .....	<b>6</b>
<b>3. Métaux lourds</b> .....	<b>7</b>
3.1. Définition .....	7
3.2. Présence dans l'environnement .....	7
3.3. Les effets sur l'être humain .....	7
3.4. Le cadmium .....	8
3.5. Le chrome .....	9
3.6. Le plomb .....	10
3.7. Le baryum .....	11
<b>4. Le fonctionnement de l'ICP</b> .....	<b>12</b>
<b>5. Méthode de préparation des étalons</b> .....	<b>18</b>
<b>6. Méthode de préparation des échantillons :</b> .....	<b>25</b>
6.1. Démarche .....	25
6.2. Protocole de manipulation .....	27
6.3. Observations de manipulation .....	28
<b>7. Procédure pour les campagnes de recherche</b> .....	<b>29</b>
<b>8. Analyse des résultats</b> .....	<b>31</b>
8.1. Courbes d'étalonnage .....	31
8.1.1. 1 <sup>ère</sup> campagne .....	31
8.1.2 2 <sup>ème</sup> campagne .....	32
8.2. Analyse des échantillons .....	33
8.2.1. Conditions de validité des mesures .....	33
8.2.2. Analyse d'un échantillon .....	35
<b>9. CONCLUSIONS et perspectives</b> .....	<b>36</b>
<b>10. BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>39</b>
<b>11. Annexes</b> .....	<b>39</b>

## NOTATIONS, ACRONYMES

**ICP-AES** : Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

**ppm** : Particules par millions (=1mg.L<sup>-1</sup>)

**CV** : Coefficient de variation

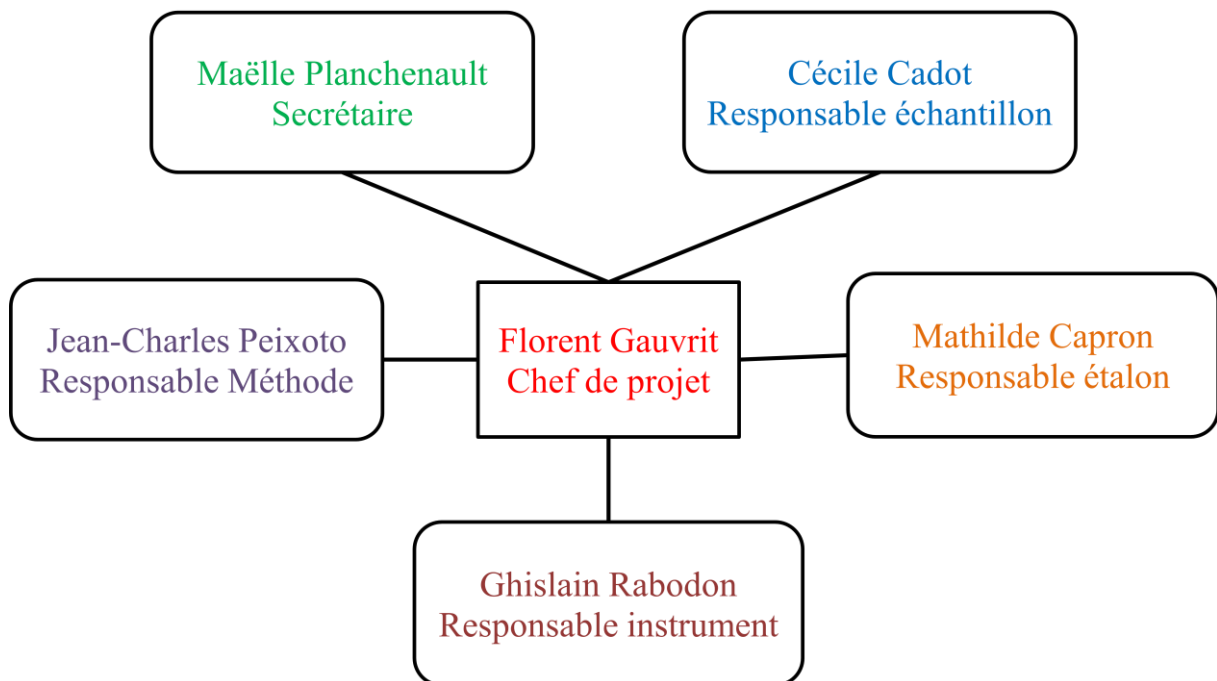


## 1. INTRODUCTION

En ces temps où la protection des enfants est devenue une priorité pour la société, ce projet tombe à point. En effet, dans ce projet de P6, nous avons eu pour objectif la recherche de métaux lourds dans des jouets par spectroscopie d'émission atomique. La création de ce projet est venue d'un constat assez flagrant qu'est l'augmentation du nombre de normes visant à encadrer la quantité de métaux dans les jouets et les peintures. En effet, depuis 1958 et les travaux du Dr Hasime Hosokawa dans un port japonais, nous avons connaissance d'une grande partie des effets dévastateurs des métaux lourds sur le corps humain et nous ne cessons d'essayer de nous en protéger du mieux possible. Les objectifs de ce projet nous ont donc été clairement définis : établir une méthode analytique complète pour pouvoir détecter des métaux lourds à l'aide d'une machine appelée ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry). Nous devons donc mettre au point les protocoles de préparation des étalons et des échantillons. De plus, pour valider cette méthode, nous devons effectuer des séries de campagnes de test. Enfin, nous avons comparé les résultats de ces campagnes avec les normes en vigueur pour voir s'il n'y avait pas des jouets ne respectant pas la réglementation française.

## 2. METHODOLOGIE / ORGANISATION DU TRAVAIL

### Organisation du projet



### 3. METAUX LOURDS

#### 3.1. Définition

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- tout métal ayant une densité supérieure à 5.
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ( $Z=11$ ).
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Cette appellation n'a toutefois pas d'application juridique. 41 métaux correspondent à cette définition générale auxquels il faut ajouter cinq métalloïdes. Un métalloïde étant un élément combinant certaines caractéristiques du métal et d'autres caractéristiques opposées, l'absence de conductivité électrique par exemple. L'arsenic est un métalloïde.

#### 3.2. Présence dans l'environnement

L'intérêt de l'étude des métaux lourds vient du fait que ces éléments sont présents dans notre environnement quotidien et ce sous des formes chimiques très diverses leur conférant des propriétés chimiques diverses en terme de toxicité et de solubilité. Les métaux lourds peuvent exister sous forme minérale simple ( $Pb^{2+}$ ), sous forme organique (plomb tétraéthyl des essences) ou sous forme de complexes (salicylate de plomb). Le fait que leurs formes soit si diverses et que leurs toxicités varient avec l'environnement rend leur étude de manière générale impossible. C'est pourquoi notre étude portera sur un environnement particulier, celui des jouets.

#### 3.3. Les effets sur l'être humain

Nous l'avons dit précédemment, les formes des métaux lourds sont variées ce qui explique les impacts variés qu'ils ont sur l'être humain.

L'homme peut être exposé aux métaux lourds de plusieurs manières.

- Par voie respiratoire : beaucoup de métaux lourds se trouvent dans l'air sous forme inhalable, sous formes gazeuse pour ceux qui ont une pression de vapeur saturante élevée ou sous forme de poussière très fine formée lors de combustion. Si la taille des particules est suffisamment petite, elles peuvent atteindre les alvéoles pulmonaires d'où elles sont diffusées dans le sang ce qui leur permet d'atteindre tous les organes. C'est donc une voie de contamination très dangereuse.
- Par voie orale : les métaux lourds contenus dans l'environnement peuvent se retrouver dans certains végétaux ou animaux à la suite d'un processus appelé bioaccumulation. Ainsi organismes ont la particularité de concentrer une plus grande teneur en métaux lourds que celle présente dans leurs biotope. Ces végétaux ou animaux appelés bioaccumulateurs sont très nombreux et se retrouvent dans notre cycle alimentaire. Or notre organisme ne possède pas la capacité d'éliminer les métaux lourds, on comprend donc comment il peut être



empoisonné. L'eau aussi peut contenir des métaux lourds même si sa participation à la contamination chronique reste faible

Les effets des métaux lourds chez l'Homme sont multiples.

- Les métaux lourds agissent au niveau des cellules. Ils sont capables de se lier dans l'organisme aux molécules constituant la cellule vivante (acides nucléiques, protéines...) modifiant leur structure ou inhibant leurs activités biologiques. Ils peuvent entraîner leurs dégénérescences, ce qui explique pourquoi certains d'entre eux sont cancérigènes.
- Ils peuvent entraîner des pathologies mentales et physiques. L'individu n'est alors plus capable de s'adapter. L'un des exemples les plus frappants est celui de la maladie de Minamata que l'on a pu observer dans la baie de Minamata au Japon dans les années 50 liée à un empoisonnement massif de la population au mercure. Les symptômes principaux étaient la malformation de nouveau-nés et des dysfonctionnements du système nerveux entraînant une restriction du champ visuel, des troubles de la sensibilité, un manque de coordination des gestes, une altération de la parole, de l'audition et de la marche et des tremblements.
- Ils sont également responsables de troubles de la fécondité suite à l'altération des chromosomes ou à la dégénérescence des spermatozoïdes et des ovules.

Ainsi, nous voyons que les métaux lourds représentent un risque non négligeable pour l'humain et l'environnement. Nous pouvons alors nous demander pourquoi ils sont si présents. Le problème réside dans le fait qu'ils sont très utiles, voir indispensables pour l'activité humaine. On les retrouve dans une grande variété de produits et ils sont utilisés dans de nombreuses industries comme la métallurgie, la chimie, la pharmacie, l'énergie... Il paraît donc inenvisageable de s'en passer ou de les substituer. C'est pourquoi il faut savoir les quantifier afin de limiter les risques d'intoxication.

### 3.4. Le cadmium

C'est un métal de transition de numéro atomique 48.

Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Densité (à 20°C)	Solubilité
321,07	767	8,69	Dans HCL

Son n° CAS est le 7440-43-9 et non n° EINECS le 231-152-8. Il est très toxique et nocif pour l'environnement. Il est aussi cancérigène.



T+



N

Le cadmium est récupéré lors de la production du zinc, du plomb et du cuivre. Il sert à protéger l'acier de la corrosion, il constitue les plaques négatives des accumulateurs au nickel-cadmium et entre dans la composition d'alliages où il sert à abaisser le point de fusion et d'alliages antifricction. Comme il absorbe fortement les neutrons lents, il est utilisé dans les réacteurs nucléaires et le blindage des appareils de mesure. Les sels de cadmium sont aussi utilisés en photographie, dans la





fabrication des feux d'artifices, le caoutchouc, la porcelaine... Les oxydes de cadmium sont utilisés dans l'industrie chimique, pour la galvanoplastie.

On peut trouver du cadmium dans les poussières produites par certaines industries comme la métallurgie et dans la fumée de cigarette qui est la principale source de contamination de la population. On le trouve aussi dans les batteries au cadmium, dans les engrais phosphorés de synthèse, dans des plastiques où il sert de stabilisant, de catalyseur et de colorant allant du jaune au rouge même si son usage est maintenant prohibé par la réglementation européenne. On le retrouve enfin dans certains aliments où ils ont été accumulés tels que les champignons, le blé ou les épinards ou dans le foie ou les reins d'animaux en particulier des chevaux et des gibiers sauvages.

Le cadmium n'existe pas à l'état naturel et son minerai la greenockite est très rare et inexploité. En France, le cadmium est obtenu :

- soit comme sous-produit de la métallurgie du zinc (en moyenne trois kilogrammes de cadmium sont obtenus pour une tonne de zinc),
- soit par recyclage des accumulateurs nickel-cadmium.

La production mondiale en 2006 était de 21 162 tonnes

Les effets sur la santé sont multiples et apparaissent après une exposition chronique ce qui, on l'a vu, passe surtout par l'ingestion et l'inhalation. Apparaissent des atteintes rénales, une diminution de la fonction pulmonaire pouvant aller jusqu'à l'emphysème, une anémie, une rhinite, une perte d'odorat, un affaiblissement du système immunitaire, des désordres psychologiques, la stérilité, des désordres osseux comme l'ostéoporose, l'ostéomalacie ou la maladie itaï-itaï, une modification des chromosomes et des cancers.

### 3.5. Le chrome

C'est un métal de transition de numéro atomique 24.

Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Densité (à 20°C)	Solubilité
1907	2671	7,15	Dans HCL et H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dilué

Il est nocif et inflammable. Et le trioxyde de cuivre est cancérigène.



Le chrome, est utilisé sous forme de chromite (FeOCrO<sub>2</sub>) dans l'industrie métallurgique et dans l'industrie chimique. On le trouve également sous la forme de ferrochrome, utilisé pour la production d'aciers inoxydables et d'alliages divers. Le chrome est également employé comme pigment pour la peinture, le caoutchouc, le papier, l'encre d'imprimerie, ou encore pour le tannage des peaux. Réalisé industriellement depuis 1920, le chromage est utilisé pour donner un aspect décoratif et assurer une bonne résistance à la corrosion atmosphérique. Le chrome est aussi naturellement présent dans beaucoup de légumes, fruits, viandes, graines et levures. Encore une fois, la fumée de cigarette est le plus grand vecteur de contamination.



L'intoxication au chrome peut se faire par inhalation, ingestion et contact avec la peau. C'est un élément essentiel pour l'homme et sa carence peut entraîner des problèmes de cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète. Mais l'excès de chrome peut aussi provoquer des problèmes de santé comme des éruptions cutanées, des saignements de nez, des ulcères d'estomac, des problèmes respiratoires, un affaiblissement du système immunitaire, des dommages au foie et aux reins, une altération du matériel génétique, un cancer du poumon et en cas de forte exposition, la mort.

Le chrome est extrait des mines sous forme de minerai de [chromite](#)  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ . Le chrome est obtenu commercialement en chauffant le minerai en présence d'[aluminium](#) ou de [silicium](#).

À peu près la moitié du minerai de chromite est produit en [Afrique du Sud](#). Le [Kazakhstan](#), l'[Inde](#) et la [Turquie](#) sont aussi des producteurs importants. On trouve des dépôts de chromite importants, mais géographiquement concentrés au Kazakhstan et en Afrique du Sud. En 2006, la production mondiale était de 7 394 684 tonnes.

### 3.6. Le plomb

C'est un métal pauvre de numéro atomique 82.

Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Densité (à 20°C)	Solubilité
327,46	1749	11,35	Dans $\text{H}_2\text{SO}_4$ concentré et chaud

Son No CAS est le 7439-92-1 et son No EINECS le 231-100-4. Il est toxique et nocif pour l'environnement ainsi que cancérigène.



T



N

La fabrication des accumulateurs constitue la principale utilisation du plomb (environ 50 % de la consommation totale). Les caractères d'imprimerie, les gaines de câbles électriques et les tuyaux pour les canalisations d'eau et de gaz constituaient des marchés importants qui ont considérablement diminué. D'autres comme les bandes et les tables de plomb laminé pour les couvertures et l'insonorisation dans le bâtiment, le plomb de chasse, les capsules de bouteilles et les métaux d'apport pour soudures se maintiennent ou éventuellement progressent. Les plaques de plomb sont utilisées dans la lutte contre la corrosion (industrie chimique) et dans la protection contre les rayonnements (installations utilisant les rayons X ou  $\gamma$ , énergie nucléaire). Le plomb entre dans la composition de nombreux alliages à bas point de fusion et d'alliages antifriction (avec de l'étain ou du cuivre). Les composés chimiques du plomb sont importants pour leurs applications industrielles: matière active des accumulateurs, cristallerie, verrerie technique (tubes de télévision), fabrication des pigments, de peintures anticorrosion, de stabilisants pour les plastiques, de glaçures pour les céramiques et les poteries, etc. Les additifs à base de plomb (plomb tétraéthyle) ont joué un rôle important dans l'industrie des carburants grâce à leurs propriétés antidétonantes, mais sont de moins en moins employés à cause de la pollution atmosphérique qu'ils engendrent.

L'intoxication au plomb se fait principalement par ingestion et inhalation. La conséquence la plus connue d'une contamination au plomb est le saturnisme, affection du système nerveux et des



organes. Mais des études récentes ont montrées que le plomb avait un effet cytotoxique sur les cellules souches du système nerveux central. Une exposition à court terme à des niveaux élevés de plomb peut causer des vomissements, de la diarrhée, des convulsions, le coma ou même la mort. Les effets à long terme connus sont, une baisse de QI, des anémies, des troubles du comportement, des problèmes rénaux, et des pertes auditives. Notons aussi que chez la femme enceinte, une exposition au plomb peut conduire à une fausse couche ou une mort naissance

Le plomb est extrait du minerai de plomb. Les principales sources de plomb se trouvent en Australie, aux Etats-Unis, au Canada, au Mexique, au Pérou et en Russie. Il est aussi récupéré grâce au recyclage, le plomb étant le métal non ferreux le plus recyclé. En 2006, la production mondiale atteignait 7 973 900 000 tonnes.

### 3.7. Le baryum

C'est un métal alcalino-terreux de numéro atomique 56.

Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Densité (à 20°C)	Solubilité
727	1897 ou 1637	3,62	insoluble

Son [N° CAS](#) est le [7440-39-3](#) et son [N° EINECS](#) le [231-149-1](#). Il est irritant et inflammable.



Xi



F

Il est utilisé pur pour le piégeage des gaz résiduels dans les tubes cathodiques ou comme révélateur de présence d'air dans les capteurs solaires thermiques à tube sous vide. De faibles quantités de sels de cet élément (acétate, carbonate, chlorate, chlorure, hydroxyde, nitrate, oxyde, perchlorate, peroxyde, polysulfure, sulfate ou sulfure) sont utilisées dans de nombreuses fabrications, notamment :

- du papier photographique
- du verre
- de peinture
- de lubrifiant résistant à haute température,
- des céramiques, émaux et porcelaines et leurs vernis et glaçures, en pyrotechnie (donne la couleur verte),
- comme opacifiant en radiologie. Dans cette dernière indication, vu la forte toxicité à l'état dissous, on utilise le sulfate, insoluble même dans le milieu acide de l'estomac.
- dans les boues de forage.
- sous forme de sulfate il est utilisé comme charge pour les peintures et les vernis



C'est également, sous forme de *titanate* ( $BaTiO_3$ ), l'un des composants de base des céramiques piézoélectriques. Le titanate de baryum est utilisé entre autres pour la partie isolante de certains condensateurs.

Une ingestion aiguë donne lieu aux symptômes suivants, une hyper salivation suivie de dyspnée et de vomissements. On voit apparaître ensuite des diarrhées et une hypokaliémie. Suivent des effets cardiovasculaires comme de l'hypertension et de l'arythmie et des effets musculaires c'est-à-dire des faiblesses, des tremblements et la paralysie. On observe ensuite des convulsions suivies par la mort par arrêt cardiaque et respiratoire.

Les effets chroniques sont principalement une ostéonécrose et une irritation des tissus et des muqueuses.

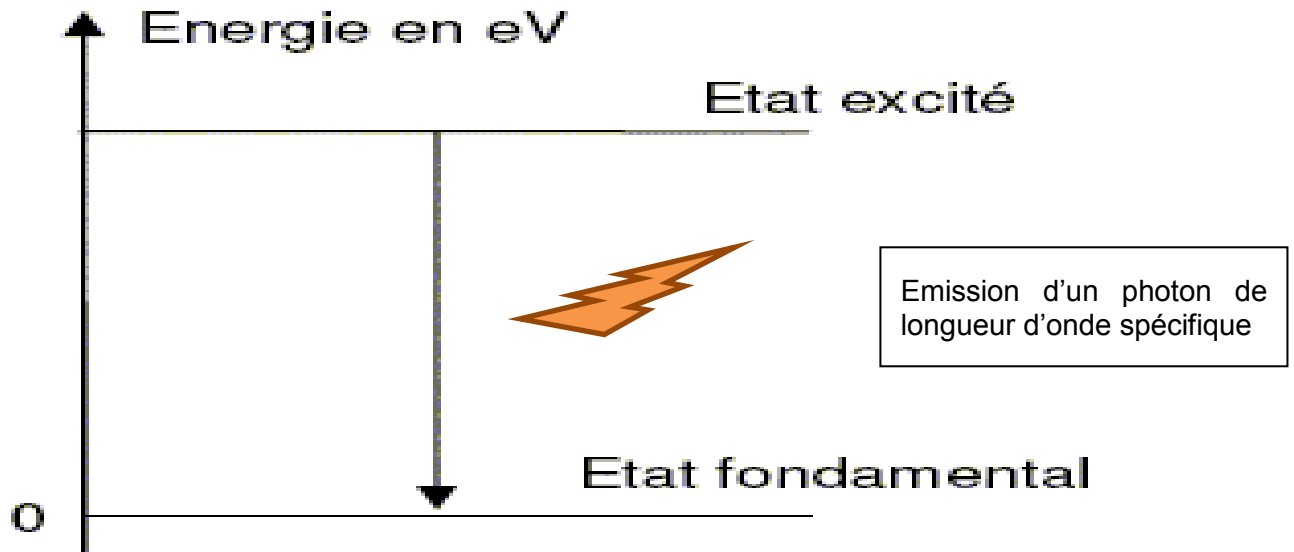
Ses principales sources sont la barytine (sulfate de baryum,  $BaSO_4$ ) et la withérite (carbonate de baryum,  $BaCO_3$ ). Le baryum métal n'est produit qu'en petites quantités, par réduction de l'oxyde de baryum par l'aluminium dans une cornue. La production mondiale était de 7,770 méga tonnes en 2008.

#### 4. LE FONCTIONNEMENT DE L'ICP

Durant ce projet, nous avons été amenés à utiliser un appareil de mesure par émission atomique. Cet appareil permet de détecter une large gamme d'élément chimique, dont le plomb, baryum, cadmium et chrome, et cela même en très faible quantité. La machine nous permet de détecter des concentrations proches de 0,1 ppm, et nous avons ainsi pu déterminer si un jouet contenait une quantité élevée de métaux lourds.

Tout d'abord, penchons-nous un peu sur la façon dont cet appareil détermine la concentration d'une espèce donnée. La technique de l'émission atomique consiste à donner de l'énergie aux atomes, afin qu'il passe d'un état d'énergie fondamentale à un état excité. Après avoir en magasiné de l'énergie, l'atome retrouve son état fondamental en libérant un photon de longueur d'onde caractéristique de l'atome. Ce photon est recueilli par un spectrophotomètre. La quantité de photon reçu pour une certaine longueur d'onde permet ainsi la détermination de la concentration de l'espèce.



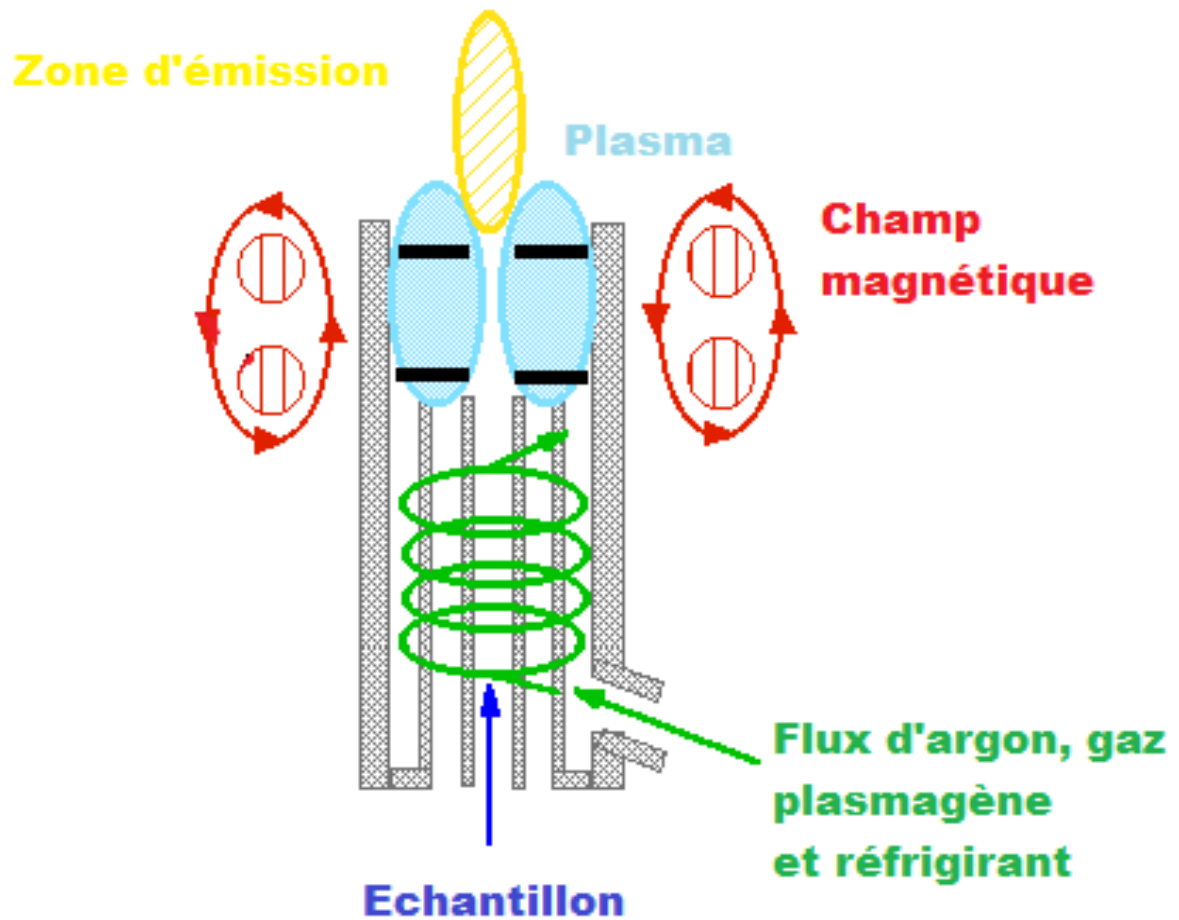


La méthode d'émission que nous utilisons dans notre projet est la méthode dite d'ICP pour Inductively Coupled Plasma (spectrométrie d'émission par plasma à couplage inductif). L'excitation des atomes s'effectue à l'aide d'une torche à plasma.

Le plasma est aussi appelé le quatrième état de la matière. Dans cet état, que l'on ne peut trouver sur terre qu'à très haute température, les électrons sont séparés des noyaux. Les gaz ainsi ionisés possèdent une meilleure conductivité thermique et électrique.

Le plasma est obtenu dans la torche à l'aide d'argon. Cette torche est constituée de trois tubes en quartz coaxiaux, et surmontée de bobines parcourues par un courant alternatif à haute fréquence qui produisent un champ magnétique. Dans le premier tube circule l'échantillon à analyser. Le tube intermédiaire est parcouru par le gaz plasmagène. Ce gaz est ionisé par une décharge électrique, puis les ions entrent dans la zone d'action des bobines. Le champ magnétique circulaire crée de nombreuses collisions et permet l'élévation de la température et le maintien du plasma. Dans le tube externe circule un flux de gaz réfrigérant afin de refroidir la torche.

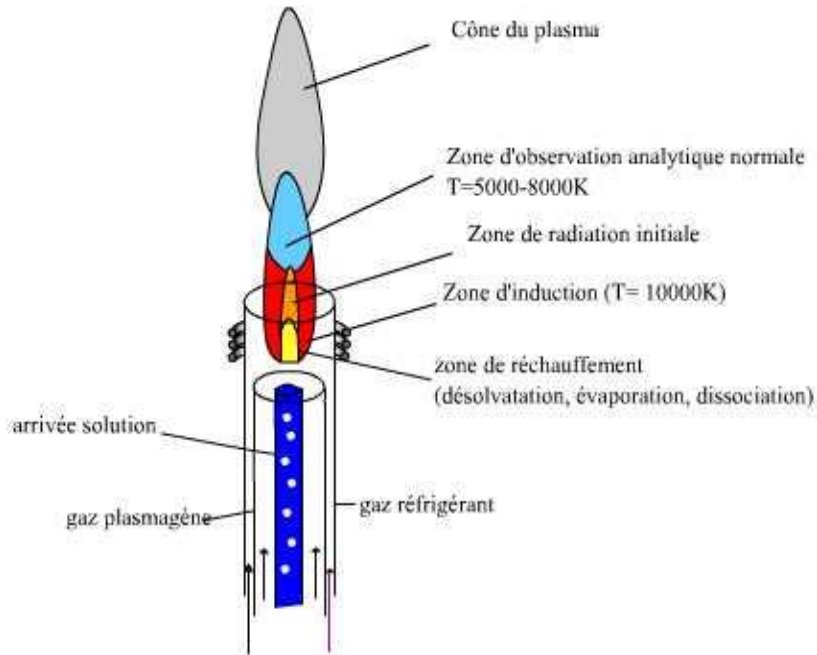




La température du plasma peut atteindre 10 000K. Préalablement nébulisé, l'échantillon est introduit dans la torche. A une telle température, les atomes de l'échantillon sont ionisés (excitation des atomes). La désexcitation s'effectue par émission de fluorescence.

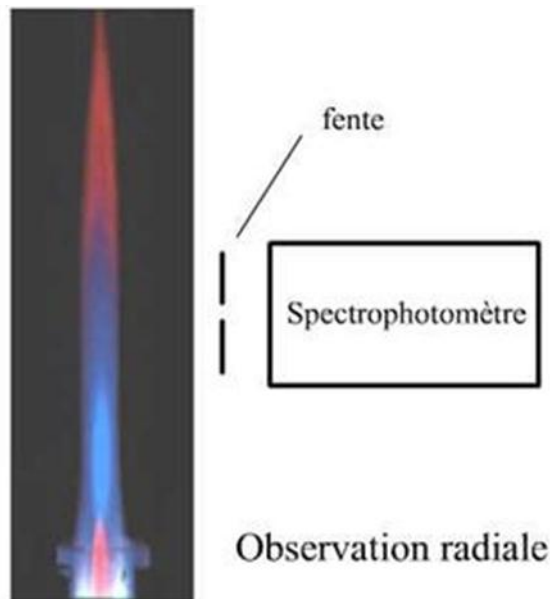
Schéma détaillé de la torche à plasma :





Le spectrophotomètre va donc recueillir un spectre comportant l'ensemble des pics d'énergie des différents ions contenus dans l'échantillon. L'analyse peut s'effectuer de deux manières différentes, selon le type d'analyse désirée.

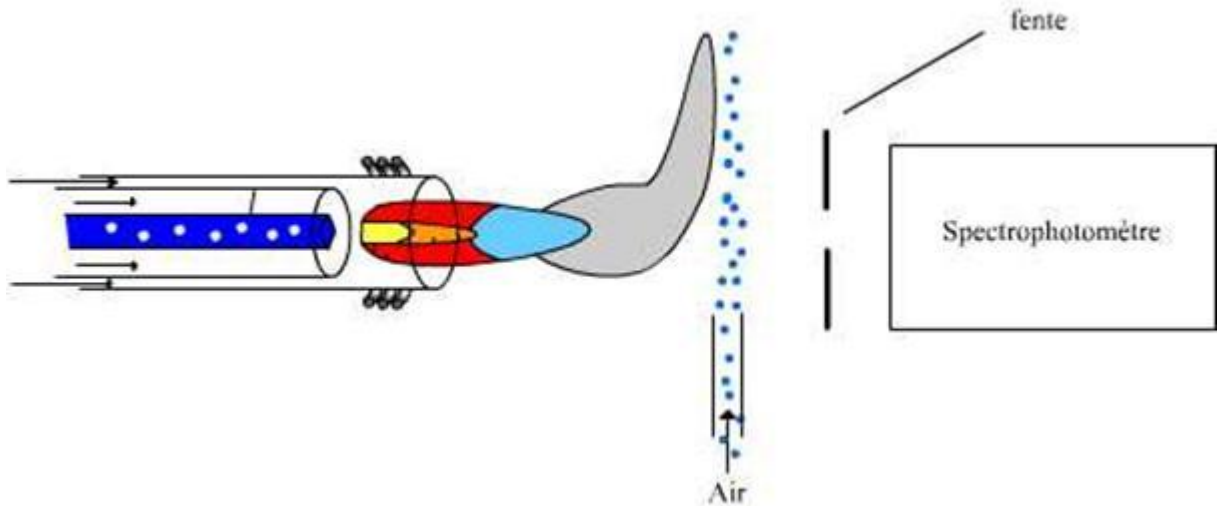
L'observation radiale :



Il s'agit de la configuration classique d'observation de la flamme. Elle est plus économique et ne demande d'entretien supplémentaire.

L'observation axiale :



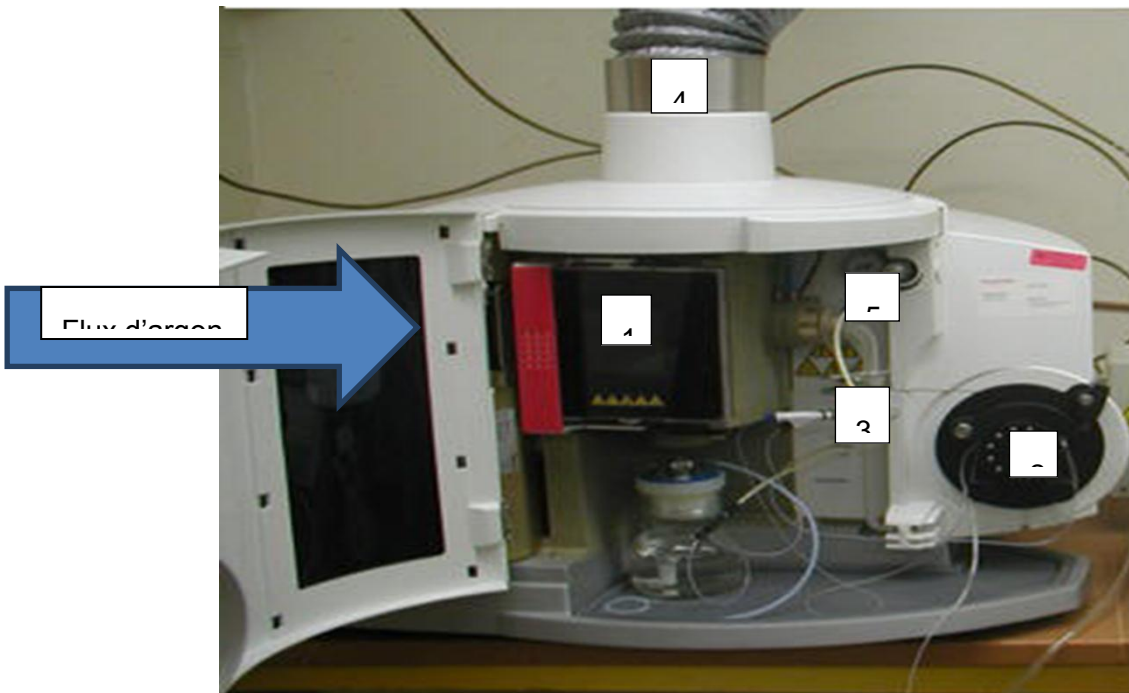


Cette configuration d'analyse est plus couteuse, mais permet une étude plus efficace de traces dans un échantillon. Elle permet une meilleure limite de détection. Le flux d'air dans le cône du plasma permet d'éviter le phénomène d'auto absorption des photons dans le plasma.

Durant notre projet, nous avons utilisé la première configuration, plus économique, nos recherches ne demandant pas l'analyse de très petites quantités (traces).

Nous avons calculé la limite de détection de l'appareil à l'aide de passage répétés de blanc (eau distillée plus acide nitrique qualité ana). Les résultats nous ont permis d'évaluer une limite de détection de 0,08 ppm et une limite quantitative de 0,26 ppm.

Voici une photo de l'appareil que nous utilisé durant notre projet :





1. Torchère	à	plasma
2.		Pompe
3.		Nébuliseur
4.	Hotte	aspirante
5. Spectrophotomètre		

L'appareil est connecté à un ordinateur chargé de recueillir les résultats enregistrés par le spectrophotomètre.

Afin d'être utilisé, l'appareil doit être préalablement étalon à l'aide de solution dont la concentration est connue. Durant nos campagnes de test, nous avons utilisé une gamme d'étalonnage comprise entre 0,1 et 0,5 ppm.

Les interférences :

Plusieurs types d'interférences peuvent modifier les résultats obtenus par la machine lors de nos campagnes de test.

- Les interférences chimiques :

Un des avantages de ma méthode ICP, c'est qu'à température très élevée (<6000K) les liaisons chimiques sont rompues. Cela permet donc d'atténuer considérablement les interférences chimiques qui peuvent apparaître lors de l'analyse des résultats. Lors de nos études, nous n'avons pas pu déterminer avec précision l'impact que ces interférences ont pu avoir sur nos résultats.

- Les interférences liées à l'ionisation :

Dans le cas d'utilisation de solutions à concentrations élevées, des interférences liées à la présence importante d'ions peuvent modifier les résultats. Un tampon d'ion est alors nécessaire afin de limiter les interférences ioniques. Comme pour les interférences chimiques, nous n'avons pas pu déterminer l'impact de ces interférences sur nos résultats.

- Les interférences spectrales :

Le nombre de pic d'énergie sur le spectre peut être très important si de nombreux ions se trouvent en solution. Nous avons choisis plusieurs longueurs d'onde pour chacun des éléments, afin de limiter les interférences spectrales. Durant nos campagnes, nous avons affiné nos choix de longueurs d'onde en éliminant celles qui présentaient des résultats aberrants ou qui saturaient très rapidement. La répétition d'un même résultat sur plusieurs longueurs d'onde pour un même élément permet ainsi de confirmer nos résultats et d'éviter des interférences spectrales.

- Les interférences physiques :

Dernier type d'interférence que nous avons pu rencontrer, les interférences physiques. Celles-ci peuvent être dues à une mauvaise nébulisation de l'échantillon, ou à une matrice non homogène. Certains de nos échantillons présentaient une matrice fortement chargée en élément cuivre et fer principalement, ce qui a pu avoir une incidence sur nos résultats. En effet, la plupart des éléments que nous avons analysé (notamment les bijoux, barrette et bague, jouet en métal,...) étaient essentiellement constitués de fer et de cuivre.

La prise en main de l'appareil n'a pas été une difficulté pour ce projet. En effet, bien qu'étant une machine très complexe, le logiciel et l'utilisation de l'ICP sont assez simples. Grâce au manuel d'explication de méthode présent dans la salle et les explications du personnel du laboratoire, nous avons pu prendre en main rapidement l'utilisation de la machine.



L'analyse des résultats ne nous a pas posée non plus de gros problèmes, une méthodologie rapide et efficace nous a permis d'éliminer tous les résultats non conformes :

- Analyse des tracés de subarray : présence d'un unique pic net
- Nombre de coups par seconde inférieur à 300 000
- Coefficient de corrélation proche de 1

Dangers liés à la manipulation de l'appareil :

- Danger de brûlure
- Danger liés à l'utilisation de gaz (argon, hélium)

Appareils de sécurité nécessaires à l'utilisation de l'appareil :

- Bouton d'arrêt d'urgence
- Hotte aspirante

## 5. METHODE DE PREPARATION DES ETALONS

### 5.1 Utilisation

Grace à leur concentration précise en les éléments à doser, les solutions étalon permettent de calibrer le spectromètre de masse à émission.

### 5.2 Calibrage du spectromètre

Plusieurs solutions étalons sont successivement passées dans le spectromètre de façon à le calibrer de façon précise.

### 5.3 Choix des sels utilisés

Les solutions seront préparées et diluées dans un milieu acide grâce à une solution d'acide nitrique commerciale de qualité analytique. Les sels utilisés pour la préparation des solutions étalons devront donc être du même milieu pour éviter les interférences lors des mesures. Nous utiliseront donc des sels « nitrates » contenant les éléments à doser (un sel différent pour chaque élément). Grâce à la base de donnée « chematics » nous avons pu rechercher les sels qui correspondaient à nos besoins :

- *Nitrate de plomb*  $[Pb(NO_3)_2]$  pour le dosage du plomb
- *Nitrate de chrome (III)*  $[Cr(NO_3)_3, 9H_2O]$  pour le dosage du chrome
- *Nitrate de baryum*  $[Ba(NO_3)_2]$  pour le dosage du baryum
- *Nitrate de cadmium*  $[Cd(NO_3)_2, 4H_2O]$  pour le dosage du cadmium

### 5.4 Calcul des masses molaires



Sel utilisé	Formule chimique	Masse molaire	Pictogrammes de danger du sel
Nitrate de plomb	$Pb(NO_3)_2$	331,2098	Comburant, hautement toxique
Nitrate de chrome (III)	$Cr(NO_3)_3, 9H_2O$	400,1475	Comburant, irritant
Nitrate de baryum	$Ba(NO_3)_2]$	261,3498	Comburant, hautement toxique
Nitrate de cadmium	$Cd(NO_3)_2, 4H_2O$	308,4706	Nocif, irritant

### 5.5 Choix des solutions étalons

Les concentrations des solutions étalons dépendent des éléments recherchés et des objets testés. La solution étalon la plus concentrée devra avoir une concentration environ égale à 3 fois la teneur limite dans le solide considéré de l'élément à doser.

Les tests seront effectués sur des jouets pour enfants dans lesquels on recherchera les éléments plomb (Pb), chrome (Cr), cadmium (Cd) et baryum (Ba). Les teneurs limites pour ces types d'objets figurent dans le tableau ci-dessous.

Le volume  $V=50ml$  des fioles et les concentrations des solutions étalons désirées permettent de calculer la masse de sel à prélever pour préparer les solutions.

	Maquillage pour enfants	Peinture pour jouets	Eléments en plastique	Métal (sauf petites parties)	Métal (petites parties)
Baryum	1000	1000	250	-	-
Cadmium	75	75	25	-	-
Chrome	60	60	25	-	-
Plomb	-	90	90	40	40

### Teneurs limites des éléments à doser dans les différentes catégories d'objets pour enfants (en ppm)

	Maquillage pour enfants	Peinture pour jouets	Eléments en plastique	Métal (sauf petites parties)	Métal (petites parties)
Baryum	2	2	0,5	-	-
Cadmium	0,15	0,15	0,05	-	-
Chrome	0,12	0,12	0,05	-	-
Plomb	-	0,18	0,18	0,08	0,08



### Concentration limite (ppm) des éléments à doser dans une solution de 50ml préparée avec 100mg d'objet

Le tableau ci-dessus nous permet de calculer la concentration moyenne de la solution étalon la plus concentrée (étalon 5) pour chaque élément à doser.

Ainsi, l'étalon 5 devrait avoir une concentration de 6mg/L en baryum ( $3 \times 2$ ), 0.45mg/L en cadmium, 0.36mg/L en chrome et 0.54mg/L en plomb. On constate que les valeurs des concentrations pour les 3 derniers éléments sont proches les unes des autres et approchées de 0.50mg/L. De plus, on peut remarquer un facteur 10 entre la concentration trouvée en baryum et celle trouvée pour les autres éléments. Ces constatations permettent de définir la concentration de l'étalon 5 : 5mg/L en baryum et 0.5mg/L pour les 3 autres éléments, et donc de tous les autres étalons.

	Etalon 1	Etalon 2	Etalon 3	Etalon 4	Etalon 5
Plomb/chrome/cadmium	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Baryum	1	2	3	4	5

**Concentrations des différentes solutions étalons en éléments à doser (mg/L)**

## 5.6 Préparation des solutions étalons

Les concentrations indiquées ne peuvent être obtenues directement. Les solutions étalons sont donc préparées par dilutions successives à partir de solutions mères concentrées à 1 g/L (une solution mère par élément à analyser). Ces 4 solutions mères permettent la préparation de la « solution intermédiaire finale » qui contient les ions de tous les éléments à doser dans les concentrations indiquées ci-dessous. Cette dernière solution permet d'obtenir, par dilution, les 5 solutions étalons.

Toutes les solutions seront préparées et diluées à l'aide de 7ml d'acide nitrique commerciale de qualité analytique et complétée avec de l'eau désionisée.

### 5.6.1. Préparation des solutions mères

Ces solutions seront préparées dans des fioles jaugées de 50ml. Elles ont une durée de vie de 1 mois environ. Les solutions mères ont une concentration de 1g/L en l'élément à analyser.

#### 5.6.1.1 Pourcentages molaires des éléments dans les sels utilisés

Pourcentage molaire de l'élément dans le sel :  $\% \text{molaire (élément)} = M(\text{élément})/M(\text{sel})$



Elément à analyser	Sels correspondant	% molaire (élément)
Pb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ *	0,625585354
Cr	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$	0,129942084
Cd	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ *	0,445228816
Ba	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$	0,525502602

\* les solutions mères correspondantes seront préparées en commun avec le groupe travaillant sur le projet P6 42.

### 5.6.1.2 Masses à prélever pour la préparation des solutions mères

Chaque fiole de 50ml sera préparée à partir de 0.05g de l'élément considéré (Pb, Cd, Cr ou Ba). Les sels ne sont pas constitués des éléments à l'état pur. Il faut donc prélever une masse supérieure à 0.05g pour préparer la solution mère, qui dépend de pourcentage molaire de l'élément dans le sel, selon la formule suivante :

Calcul de la masse de sel à prélever :

$$\begin{aligned} \text{masse\_a\_prélever}(\text{sel}) &= \text{masse désirée}(\text{élément}) / \% \text{molaire}(\text{élément}) \\ &= 0.05 \text{ g} / \% \text{molaire} (\text{élément}) \end{aligned}$$

Elément à analyser	Sels correspondant	Masse de sel à prélever pour obtenir 0,05g de l'élément
Pb	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,079925145
Cr	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$	0,384786811
Cd	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2, 4\text{H}_2\text{O}$	0,112301806
Ba	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$	0,095147007

### 5.6.1.3 Protocoles expérimentaux pour la préparation des solutions mères

Matériel : Fiole jaugée de 50ml

Entonnoir

Balance de précision

Spatule

Petit bécher



Protocole pour la solution mère de nitrate de plomb :

Rincer la fiole avec l'eau distillé puis avec la solution d'acide nitrique. Nettoyer le bécher et le plateau de la balance.

Peser précisément 79.925 mg de nitrate de plomb et introduire le solide dans la fiole jaugée grâce à l'entonnoir. Rincer le bécher et l'entonnoir, l'eau rinçage allant dans la fiole, de façon à récupérer tous les grains de solide qui sont restés accrochés.

Remplir la fiole à moitié avec la solution d'acide nitrique.

Agiter jusqu'à dissolution complète du solide.

Compléter la fiole avec la solution d'acide nitrique jusqu'au trait de jauge.

Boucher la fiole puis homogénéiser la solution.

Les solutions mères de nitrate de cadmium, nitrate de baryum et nitrate de chrome sont préparées selon le protocole indiqué ci-dessus pour la solution mère de nitrate de plomb. Seules les masses à prélever changent.

**5.6.2. Préparation de la solution intermédiaire finale**

La « solution intermédiaire finale » contient tous les éléments à analyser. Elle est préparée dans une fiole jaugée de 100ml à partir des solutions mères diluées grâce à la solution d'acide nitrique. La solution intermédiaire finale a une durée de vie d'une semaine.

5.6.2.1 Solution intermédiaire 1

Pour passer d'une concentration d'1000mg/L à une concentration de 5mg/L, il faut faire une dilution par 200. Une telle dilution est impossible à réaliser en une seule manipulation. Une « solution intermédiaire 1 », 10 fois plus concentrée que la solution intermédiaire finale, est donc nécessaire.

	Concentration dans la solution intermédiaire 1 (mg/L)	Facteur de dilution de la solution mère (F solution mère)	Volume de solution mère à prélever pour 100 ml (ml)
Plomb/chrome/cadmium	50	20	5



Protocole solution intermédiaire 1 :

Matériel : Pipette jaugée de 5 ml

Propipette

Fiole jaugée de 100ml

3 petits béchers

Introduire une petite quantité des différentes solutions mères dans les béchers propres et secs. Prélever 5 ml de solution mère de nitrate de plomb à l'aide d'une pipette graduée préalablement rincée et mise en milieu et l'introduire dans la fiole jaugée propre et sèche.

Procéder de la même manière pour prélever et introduire dans la fiole jaugée les volumes de nitrate de chrome, et de cadmium.

Remplir la fiole à moitié avec la solution d'acide nitrique puis homogénéiser la solution.

Compléter jusqu'au trait de jauge, boucher la fiole, puis homogénéiser la solution.

5.6.2.2 Solution intermédiaire finale

Cette solution est 25 fois plus diluée que la solution intermédiaire 1 en plomb, chrome et cadmium, et baryum. Elle est préparée par dilution de la solution intermédiaire 1 et de la solution mère de nitrate de baryum avec une solution d'acide nitrique dans une fiole jaugée de 100ml.

	Concentration dans la solution intermédiaire finale (mg/L)	F solution intermédiaire 1	Volume de solution intermédiaire 1 à prélever
Plomb/chrome/cadmium	2	25	4 ml
Baryum	20	50 (vs solution mère)	2 ml (de solution mère )

Protocole solution intermédiaire finale :

Matériel : 2 petits béchers

Fiole jaugée de 100ml

Pipette graduée de 5ml

Introduire une petite quantité de la solution intermédiaire 1 dans un bécher propre et sec.

Prélever 4ml de solution intermédiaire 1 à l'aide d'une pipette graduée préalablement rincée et mise en milieu et l'introduire dans la fiole jaugée propre et sèche.



Prélever 2ml de solution mère de nitrate de plomb à l'aide d'une pipette graduée préalablement rincée et mise en milieu et les introduire dans la fiole jaugée.

Remplir la fiole à moitié avec la solution d'acide nitrique puis homogénéiser la solution.

Compléter jusqu'au trait de jauge, boucher la fiole, puis homogénéiser la solution.

### 5.6.3 Préparation des solutions étalons

Les 5 solutions étalons sont préparées par dilution de la solution intermédiaire finale dans la solution d'acide nitrique.

	Concentration dans la solution étalon 1 (mg/L)	F solution intermédiaire finale	Volume de solution intermédiaire finale à prélever pour 50 ml
Plomb/chrome/cadmium	0,1	20	2.5 ml
Baryum	1		

Protocole étalon 1 :

Matériel : Fiole jaugée de 100ml

Burette graduée

Introduire une petite quantité de la solution intermédiaire finale dans la burette graduée préalablement rincée et mise en milieu.

Introduire 5 ml de solution intermédiaire finale à l'aide de la burette graduée.

Remplir la fiole à moitié avec la solution d'acide nitrique puis homogénéiser la solution.

Compléter jusqu'au trait de jauge, boucher la fiole, puis homogénéiser la solution.

	Concentration dans la solution étalon 2 (mg/L)	F solution intermédiaire finale	Volume de solution intermédiaire finale à prélever pour 50 ml (ml)
Plomb/chrome/cadmium	0,2	10	5
Baryum	2		

	Concentration dans la solution étalon 3 (mg/L)	F solution intermédiaire finale	Volume de solution intermédiaire finale à prélever pour 50 ml (ml)
Plomb/chrome/cadmium	0,3	6.667	7.5(valeur approchée calculatrice)
Baryum	3		





	Concentration dans la solution étalon 3 (mg/L)	F solution intermédiaire finale	Volume de solution intermédiaire finale à prélever pour 50 ml (ml)
Plomb/chrome/cadmium	0,4	5	10
Baryum	4		

	Concentration dans la solution étalon 3 (mg/L)	F solution intermédiaire finale	Volume de solution intermédiaire finale à prélever pour 50 ml (ml)
Plomb/chrome/cadmium	0,5	4	12.5
Baryum	5		

Les protocoles expérimentaux de fabrication des étalons 2 à 5 sont les mêmes que celui explicité pour la solution étalon 1. Seuls les volumes introduits changent.

## 6. METHODE DE PREPARATION DES ECHANTILLONS :

### 6.1. DEMARCHE

#### *Introduction :*

Le but était ici de trouver une façon de tester les différents jouets choisis pour analyser la composition de leur peinture, ou bien même de leur composition globale. Pour cela, deux situations ont été envisagées : la situation où l'enfant porterait le jouet à sa bouche, pour cela nous avons eu besoin de tester deux niveaux « d'attaque » des jouets. Certains échantillons testés nécessitaient d'être passés aux microondes, ne pouvant pas se dissoudre simplement dans l'acide nitrique (par exemple le maquillage d'enfant). La plus grande partie des échantillons étaient cependant totalement dissous en n'étant seulement plongés dans l'acide nitrique.

Nous avons totalement dissous les jouets considérés afin d'obtenir une teneur globale en faisant nos tests.

Les jouets que nous avons décidé de tester sont des jouets bon marché ou relativement anciens, le but étant de tester les métaux lourds, il nous fallait trouver des jouets qui auraient pu échapper à la dure législation en vigueur en ce moment.

A la suite de nos premiers tests, nos échantillons ne comportant pas de métaux lourds en excès, nous n'avons pas fait de campagne en simulant l'ingestion d'un jouet. En effet, pour simuler le processus de digestion, il aurait été nécessaire de placer les échantillons dans le noir 24h, dans l'acide. Ce protocole de manipulation étant plus



complexe, nous n'avons pas reconduit de nouveaux tests sur nos échantillons en utilisant la digestion.

*Les jouets testés sont les suivants :*

	<p>Voiture de police trouvée dans les vieux jouets de l'équipe</p>	<p>Testée en digestion pour la peinture</p> <p>Testée protocole sans digestion pour la portière</p>
	<p>Bracelet « douteux » en métal</p>	<p>Testé protocole sans digestion</p>
	<p>Bague en métal achetée à un magasin « tout à 2€ »</p>	<p>Testée en digestion</p> <p>Testée protocole sans digestion</p>
	<p>Voiture Ferrari jaune trouvée dans les vieux jouets de l'équipe</p>	<p>Testée en digestion pour la peinture</p>
	<p>Micromachine trouvée dans les vieux jouets de l'équipe</p>	<p>Testée protocole sans digestion</p>
	<p>Gloss acheté à un magasin « tout à 2€ »</p>	<p>Testé en digestion</p>



	Miroir fourni par Mme Delaroche	Testé en digestion pour peinture
	Pièce de Mécano trouvée dans les vieux jouets de l'équipe	Testée protocole sans digestion
	Ombre à paupière acheté à un magasin « tout à 2€ »	Testé en digestion
	Structure de moto cassée	Testée sans digestion
	Barrette en métal achetée à un magasin « tout à 2€ »	Testée en digestion Testée protocole sans digestion

## 6.2. PROTOCOLE DE MANIPULATION

### Matériel requis :

- Gants
- Pincés coupantes pour le métal
- Acide nitrique qualité analytique (à 65 %)
- Balance précise au 10<sup>ème</sup> de mg
- Fioles jaugées 50 mL
- Bêchers



- Pipette jaugée 10 mL

### *Protocole de manipulation sans usage du microonde*

*Il est obligatoire d'effectuer cette manipulation sous hotte, équipés de gants et lunettes.*

1. Peser 100 mg de la matière à tester : peinture, métal, ou maquillage
2. Mettre ces 100 mg de matière dans un becher
3. Introduire 10 mL d'acide nitrique dans le becher et attendre que la réaction se fasse (l'emploi du becher se fait en vue de réactions exothermiques, et de dégagement gazeux importants...)

*3 bis. Cas de manipulation avec le microonde : Introduire l'échantillon dans un compartiment du microonde, à fermer hermétiquement à l'aide de la pince spéciale.*

4. Insérer le contenu du bécher dans une fiole jaugée 50 mL et compléter la fiole jaugée jusqu'au trait de jauge à l'aide d'eau distillée
5. Mélanger, et filtrer si nécessaire avant tests

### *Manipulation : usage du microonde*

Le microonde se comporte de 12 compartiments fermés hermétiquement durant le temps de chauffe. Chaque échantillon est placé dans un de ces compartiments, qui, une fois le microonde en marche, et avec l'augmentation de chaleur engendre une augmentation de pression, qui contribue à l'attaque du métal par l'acide. Les échantillons sont ainsi dissous, puis transvasés (et filtrés si nécessaire) dans des fioles jaugées.

## 6.3. OBSERVATIONS DE MANIPULATION

### *Campagne 1*

La campagne 1 consistait à attaquer à l'acide nitrique les échantillons, suivant le protocole décrit ci-dessus, mais de les passer au microonde pendant 45 min. Cette manœuvre permet alors de totalement dissoudre les éléments à tester : en effet, durant les 45 minutes où les échantillons sont passés au microonde, la température atteint 150°C. La chaleur étant un catalyseur de réaction, les échantillons récupérés après usage (et refroidissement) du microonde étaient globalement tous complètement dissous. Il a été nécessaire de filtrer certains échantillons, dont les parties non métalliques n'avaient pas été dissoutes.

La seule observation notable reste la forte réaction entre la peinture jaune de la Ferrari et l'acide nitrique : on a pu observer un très gros dégagement de fumée ocre. L'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  est un acide liquide miscible à l'eau ; sensible à la chaleur, il se décompose à chaud. Ses réactions avec les métaux donnent des produits complexes et quelquefois instables, le NO se décompose en  $\text{NO}_2$ . Ces produits se dégagent sous forme de **vapeurs colorés** que l'on appelle **vapeurs nitreuses**. En versant l'acide dilué sur un métal, on peut observer des vapeurs ocres qui sont en réalité des dégagement de  $\text{NO}_2$ .



Remarque : Un dégagement de vapeurs colorés qui montre l'effectivité de la réaction entre l'acide nitrique et le métal.

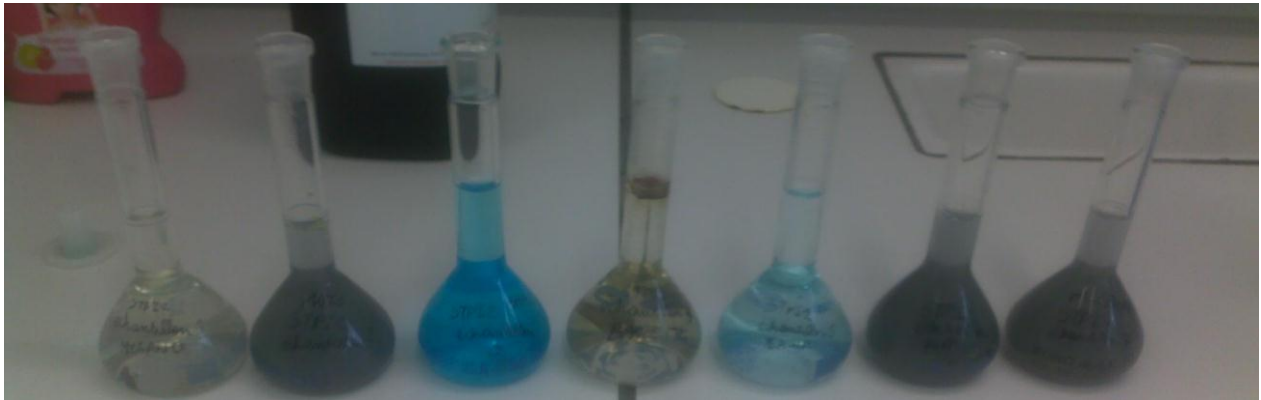
### Campagne 2

La campagne 2 a été marquée par de plus fortes réactions entre échantillons de métal et acide nitrique. Le bracelet que l'on a qualifié de « douteux » de par sa provenance ; le Mécano et la moto ont eu une réaction très forte : un dégagement fort de chaleur, de la fumée orange, et la solution est devenue verte.

Le fort dégagement de fumée orange se révèle être du  $\text{NO}_2$ . Et la coloration en vert, puis bleu après ajout de l'eau distillée, caractérise de la présence de cuivre dans les échantillons à tester. (Présence de  $\text{Cu}^{2+}$ ).



Photo des échantillons après ajout de l'eau distillée :



## 7. PROCEDURE POUR LES CAMPAGNES DE RECHERCHE

- On effectue la calibration de la machine en utilisant les blancs de calibration ou les étalons. Une fois cette étape faite, on regarde les courbes d'étalonnage. Si elles sont bonnes, on peut continuer notre campagne de test.
- Tout de suite après la calibration, on analyse les solutions contenant les métaux que l'on a décidé d'étudier. Ces solutions permettent d'évaluer la performance de la machine de l'ICP.
- Ensuite, on analyse une solution intermédiaire contenant des métaux étudiés (dont on connaît les concentrations) qui permet de vérifier stabilité de la machine. Cette étape se fait après l'étape ci-dessus, après une série de 5 à 10 échantillons et à la fin du passage de tous les échantillons.



- On passe une solution permettant d'évaluer la contamination de l'environnement. Si la concentration en métaux dépasse 3 fois la limite autorisée, cela peut signifier que le lieu de manipulation est contaminé.
- Un blanc dopé est analysé. Un blanc dopé est une solution dont on connaît la concentration de métaux. Cette étape nous permet de vérifier si la machine arrive bien à détecter l'élément recherché.

Entre chaque passage d'échantillon, on met le capillaire dans l'eau distillée pour éviter toute contamination entre les échantillons.

### 7.1. Préparation de la machine

- Avant de commencer les manipulations, on choisit les longueurs d'onde de chaque élément qui nous serviront pour l'étude ensuite.
- Après, on optimise les conditions de manipulation. On doit effectuer la calibration du spectromètre de longueur d'onde.
- Ensuite, on vérifie la fiabilité de la machine.
  - On vérifie la sensibilité de la machine ainsi que la précision des mesure avant la calibration et l'analyse des échantillons.

### 7.2. Vérification

- On calibre la machine à l'aide de blancs et des étalons
  - On obtient une courbe d'étalonnage. Sur cette courbe, on vérifie que le coefficient de corrélation est supérieur à 0.998 pour minimum 2 étalons.
  - On doit immédiatement passer une solution dont la concentration est connue. Cela permet de vérifier le calibrage.
- On analyse des solutions analytiques et de contrôle qualité.
  - On fait une interpolation de la concentration dans la solution grâce aux courbes initiales en utilisant la régression linéaire.
  - On dilue ces solutions si les concentrations sont trop élevées car sinon il y a saturation.
  - Pour chaque échantillon, on prépare une solution dopée en ajoutant une quantité connue de l'analyte.
- Enfin, on vérifie les mesures de la machine.

### 7.3. Séquence de manipulation simplifiée

- Passage des étalons pour calibrer la machine.
- Passage d'une solution de vérification du calibrage
- Passage de blanc étalon pour vérifier l'absence de
- Passage de blancs pour vérifier l'absence de contamination.



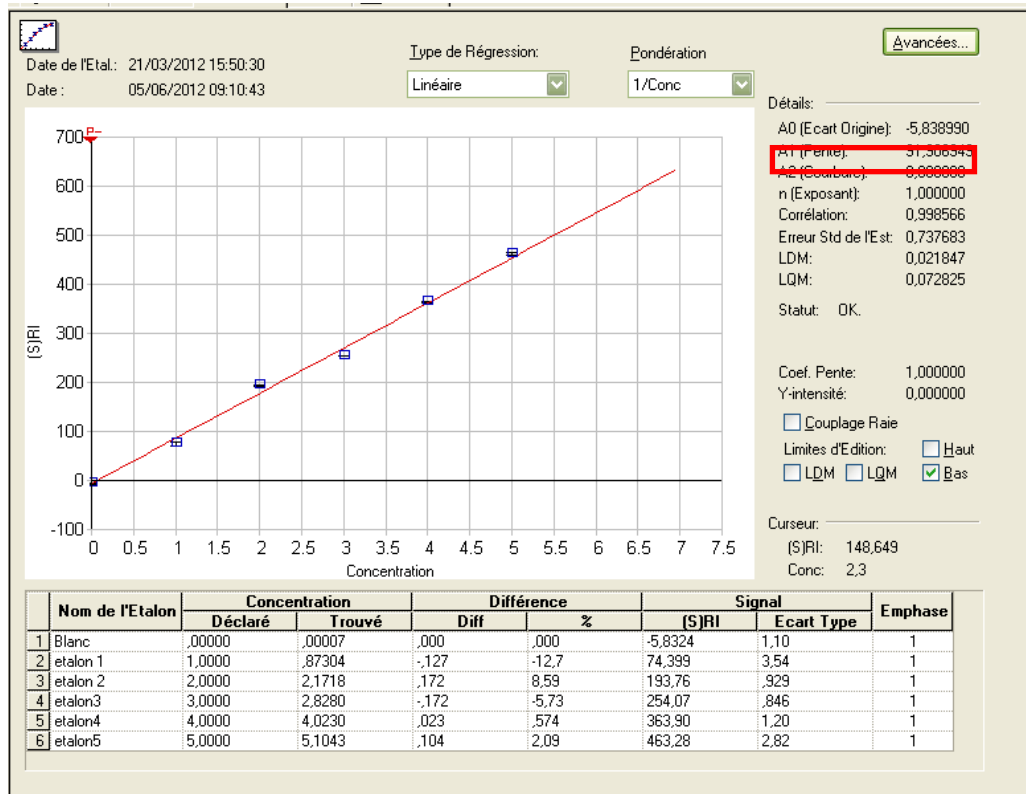
- Passage des échantillons pour avoir leur concentration.
- Passage d'un intermédiaire pour vérifier le calibrage de la machine.
- Passage des autres échantillons.
- Passage d'un blanc

## 8. ANALYSE DES RESULTATS

### 8.1. Courbes d'étalonnage

Le principe de l'ICP passe par un étalonnage. Nous avons choisi des concentrations d'étalons qui vont d'une valeur inférieure à la valeur limite autorisée jusqu'à des valeurs de concentration supérieures. Ces étalons nous ont permis de tracer des courbes d'étalonnage pour chaque élément à chaque longueur d'onde. La concentration en élément des échantillons est déterminée par comparaison avec ces courbes d'étalonnage.

#### 8.1.1. 1<sup>ère</sup> campagne



Voici un exemple de courbe

Figure 1 courbe d'étalonnage du Ba pour la longueur d'onde 225,473

d'étalonnage de notre

première campagne. Cette courbe est utilisable car son coefficient de corrélation est très proche de 1. On voit d'ailleurs que la courbe a une forme linéaire. D'autre part, il faut vérifier pour chaque mesure de concentration on doit vérifier que le coefficient de variation ou CV calculé par la formule



$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$$CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100$$

Le CV doit être inférieur à 3% pour que la mesure soit acceptable. Sinon, cela veut dire qu'il y a une grande variation entre les mesures et donc que l'étalon n'est pas stable au niveau analytique. Seuls les blancs peuvent avoir un grand CV car comme ils contiennent de très faibles concentrations, une variation même minime devient proportionnellement très importante. Dans nos courbes d'étalonnage, le CV était toujours inférieur à 3%.

Nous avons eu le même genre de courbes pour toutes les longueurs d'onde des quatre éléments et nous avons pu constater que les courbes étaient toutes exploitables car elles avaient un coefficient de corrélation très proche de 1 et une forme linéaire. Même si on peut remarquer sur la totalité des courbes d'étalonnage que l'étalon 2 est légèrement plus concentré.

### 8.1.2 2<sup>ème</sup> campagne

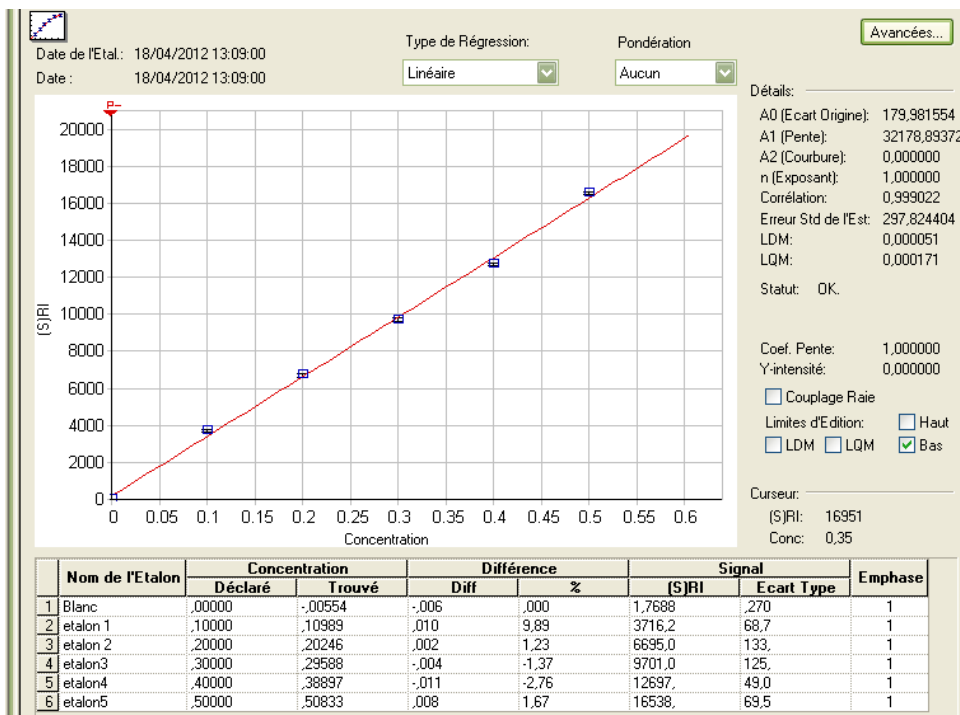
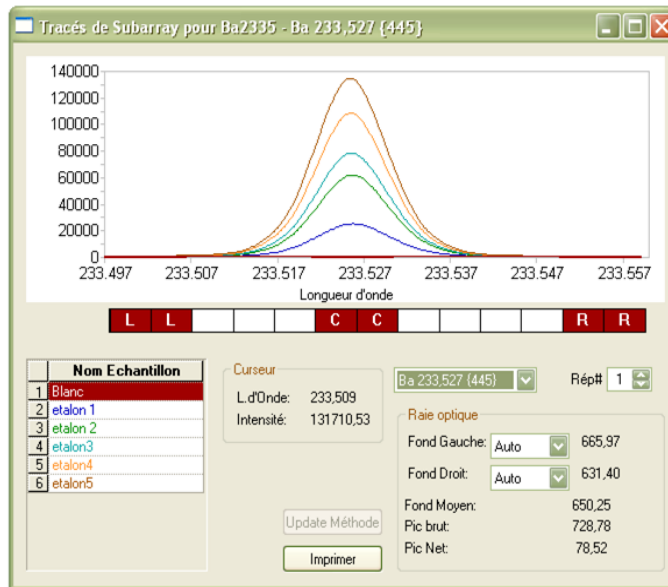


Figure 2 courbe d'étalonnage du Cd pour la longueur d'onde 214,438

Pour la seconde campagne, nous avons aussi eu des courbes exploitables avec d'excellents coefficients de corrélation. Pour cette campagne, nous n'avons pas observé de déviation des concentrations des étalons par rapport à leurs concentrations théoriques.







On peut voir sur ce tracé de Subarray que les pics des étalons sont bien alignés dans l'ordre croissant ce qui montre qu'il n'y a pas d'interférences et que les concentrations mesurées sont exploitables. De plus on observe des tailles croissantes des pics de l'étalon 1 à l'étalon 5 ce qui est cohérent avec leur augmentation de concentration.

## 8.2. Analyse des échantillons

### 8.2.1. Conditions de validité des mesures

Afin d'être sûr que les mesures effectuées sont correctes, on doit vérifier plusieurs critères. Comme nous l'avons vu précédemment le Cv doit être inférieur à 3. De plus, il faut vérifier l'exploitabilité des longueurs d'ondes grâce aux tracés de Subarray. Une courbe caractéristique d'une mesure correcte doit être comme suit. C'est-à-dire que le pic doit être unique et bien distinct du fond moyen situé de chaque côté. Il doit être unique.

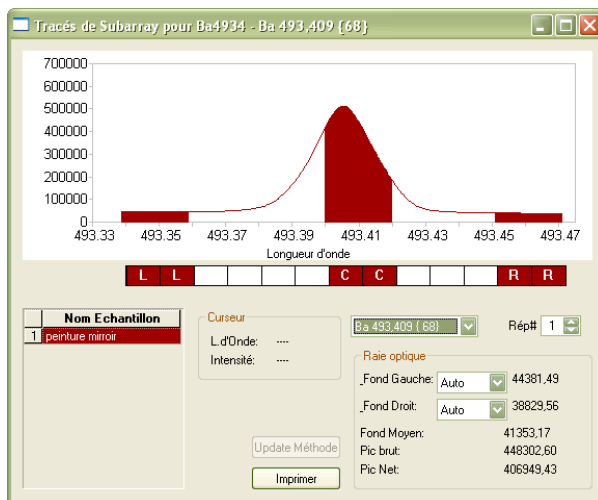


Figure 3 Tracé de Subarray d'une longueur d'onde exploitable



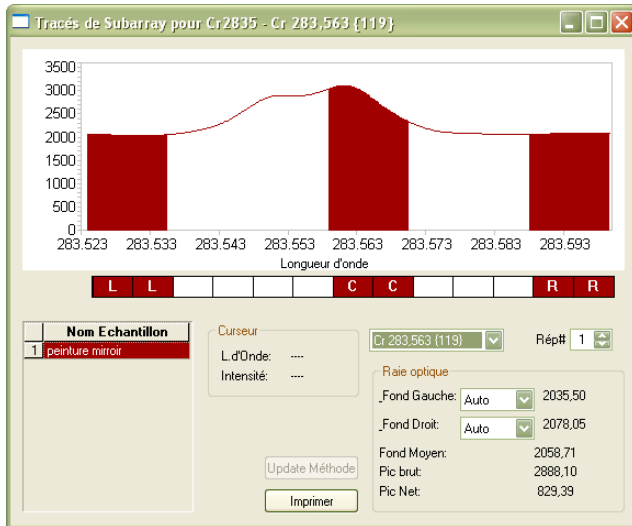
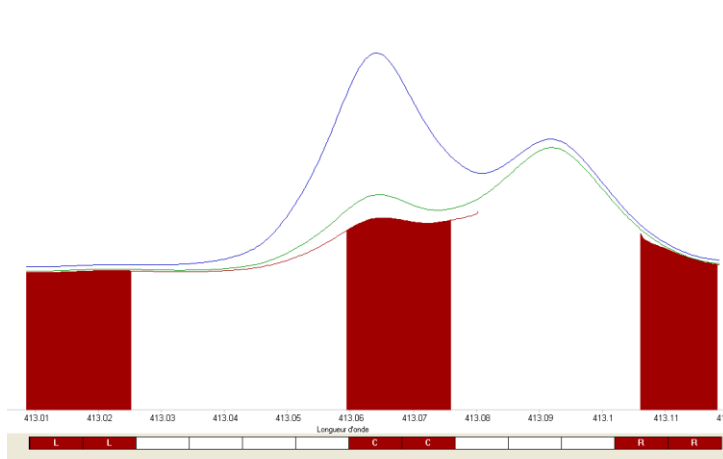


Figure 4 tracé de Subarray d'une longueur d'onde non exploitable

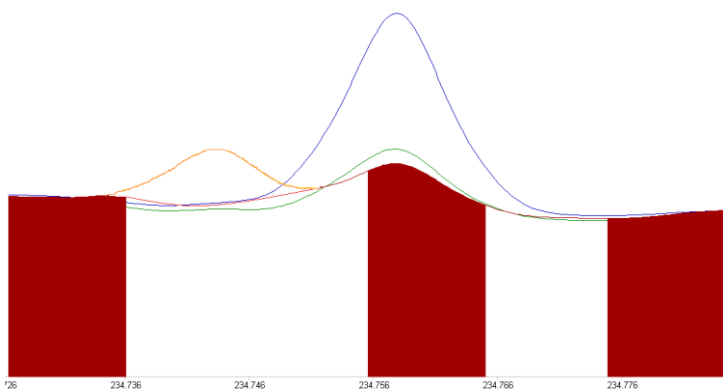
Ce tracé présente deux défauts rendant l'exploitation de cette longueur d'onde impossible. Tout d'abord le pic n'est pas assez démarqué du fond moyen mais surtout il n'est pas unique. Cela est dû aux problèmes d'interférences. En effet, chaque longueur d'onde est caractéristique d'un élément mais il se peut qu'une longueur d'onde très proche détecte un autre élément présent en forte concentration dans la solution. On ne

peut pas alors exploiter la mesure de concentration donnée par l'appareil parce que l'on ne sait pas à quel élément elle correspond. Nous avons pu remarquer ce phénomène en particulier sur les échantillons de notre deuxième campagne de test qui étaient des morceaux de jouets en métal dissouts dans l'acide. En effet, la présence de nombreux autres métaux que ceux recherchés a sans doute perturbé les mesures.



On voit clairement sur cette image les phénomènes d'interférence. Sur ce tracé sont superposées les mesures de plusieurs échantillons pour la même longueur d'onde. On voit que ce phénomène se répète à chaque fois. C'est pourquoi nous avons décidé d'exclure cette longueur d'onde de notre analyse pour tous les échantillons.

Figure 5 tracé de Subarray avec un phénomène d'interférence



Ce tracé illustre un autre problème qui est celui des pics séparés. Ce sont encore des échantillons différents superposés pour la même longueur d'onde. Et on voit que si trois des pics sont bien alignés, le quatrième est décalé. On peut aussi attribuer ce phénomène aux interférences.

Figure 6 tracé de Subarray à pics décalés



## 8.2.2. Analyse d'un échantillon

Les concentrations données par la machine sont en mg/L or les limites sont données en mg/kg. Afin de les convertir, nous avons utilisé la formule suivante :

$$teneur = \frac{C_{\text{élément}} \times V_{\text{échantillon}} \times 1kg}{m_{\text{échantillon}}}$$

Sachant que le volume des échantillons était de 50mL et que la masse des échantillons était de 100mg.

Pour chaque longueur d'onde, nous avons évalué son exploitabilité comme expliqué précédemment. Nous avons fait de même pour les autres résultats présentés en annexe en sélectionnant les meilleures longueurs d'ondes pour chaque élément.

élément	moyenne (ppm)	teneur (mg/kg)	limite (mg/kg)	danger
ba2254	34,93	17465	1000	oui
ba2335	26,54	13270	1000	oui
ba2347	25,69	12845	1000	oui
ba4130	25,7	12850	1000	oui
ba4554	saturée		1000	
ba4934	saturée		1000	
cd2144	0,11	55	75	non
cd2265	0,1	50	75	non
cd2288	0,11	55	75	non
cd3261	non exploitable		75	
cd3610	non exploitable		75	
cr2055	0,08	40	60	non
cr2666	0,08	40	60	non
cr2677	0,09	45	60	non
cr2835	0,08	40	60	non
cr2843	0,08	40	60	non
cr2989	non exploitable		60	
cr3180	non exploitable		60	
pb1682	4,03	2015	90	oui
pb2169	4,2	2100	90	oui



pb2203	4,13	2065	90	oui
pb2614	interférence		90	
pb2901	interférence		90	
pb2833	4,2	2100	90	oui

On peut donc remarquer que pour cet échantillon, les concentrations en plomb et en baryum sont très nettement supérieures à celles autorisées.

Néanmoins, avant de pouvoir exploiter ces mesures de concentrations, on doit déterminer si le CV est inférieur à 3%. Nous appliquons donc la formule donnée plus haut au plomb et on arrive à un CV de 1,9% ce qui est inférieur à 3. De plus les signaux sont sensiblement égaux donc on peut considérer les mesures comme exactes.

## 9. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

### Conclusions sur le travail réalisé :

A la suite de nos différentes campagnes de test, nous pouvons donc conclure que les constructeurs de jouets ne respectent pas tous encore les réglementation en vigueur et qu'ils continuent de « jouer » avec la vie des jeunes enfants malgré les problèmes que peuvent causer leurs jouets.

### Conclusions sur l'apport personnel de cet E.C. projet :

#### Cécile :

Ce projet m'a permis de rester en contact avec le monde de la chimie, car j'ai choisi des thématiques qui n'offrent pas de cours de chimie. J'ai particulièrement apprécié l'aspect « utile » de ce projet, qui pourrait s'apparenter à de la chimie appliquée. L'aspect de recherche des échantillons dans les magasins de jouets à bas prix était assez amusant, et nous a motivé. J'ai cependant trouvé dommage de n'avoir pas de créneau de 3h prévu en groupe à la base du projet. En effet, il était difficile de voir tous les membres du groupe en même temps pour manipuler ou encore analyser les résultats. Nous avons aussi rencontré des problèmes d'accès à la machine d'ICP, ce qui ne nous a pas permis de faire un grand nombre de campagnes de tests. Le bilan que je tire de ce projet reste néanmoins positif, l'enjeu étant intéressant et l'ambiance de travail ayant été très bonne.

#### Mathilde :

Ce projet m'a permis de découvrir et d'acquérir des connaissances dans un domaine de la chimie qui m'était inconnu. J'ai en outre pu apprendre à travailler en groupe avec des personnes que je ne connaissais pas avant le projet. Ce projet et la gestion du temps, du travail... qu'il implique est un bon aperçu de ce qu'est la gestion de projet, part importante de mon futur métier, même si les domaines concernés seront sans doute différents. Je garde donc une image très positive de ce travail, que cela soit au niveau du travail réalisé ou des relations humaines.

#### Florent :

Ce projet de P6 a été pour moi une expérience positive. Tout d'abord, le fait d'avoir travaillé avec des personnes que je ne connaissais pas ou peu m'a vraiment permis d'appréhender les diverses parties du travail collectif qui est le quotidien de la vie d'un ingénieur. De plus le fait de pouvoir



travailler avec une assez grande autonomie a été vraiment très intéressant pour s'imaginer ma possible future vie d'ingénieur. Enfin, le fait d'avoir travaillé dans l'idée de pouvoir sauver la vie d'enfant a été vraiment stimulant. Le fait de penser que l'on aura pu découvrir quelque chose qui aurait pu incriminer une grande multinationale a été assez amusant.

Le seul bémol que je pourrais mettre à ce projet est le fait que les manipulations ont été assez compliquées à réaliser du fait qu'elles doivent se faire en dehors des heures de projet et que donc il fallu trouver des créneaux où les 6 membres du projet étaient libres.

#### Ghislain :

Ce projet c'est dans l'ensemble plutôt bien déroulé. Puisque que je compte entrer au département cfi l'année prochaine, cette expérience dans l'utilisation de l'ICP sera utile pour la suite de mes études. Cette expérience fut l'occasion d'approcher le bâtiment Darwin, de faire connaissance avec les laboratoires et le personnel responsable. Concernant notre gestion du projet, il me semble que nous avons réussi à nous organiser efficacement en répartissant les tâches entre chacun. L'utilisation de google document a facilité nos échanges et notre organisation. J'ai trouvé le thème du projet intéressant et très concret, mais il est dommage que nous n'ayons pas trouvé de métaux lourds dans nos échantillons, malgré des recherches importantes de jouets. L'élaboration de ce projet fut assez plaisante, car j'apprécie les TP et manipulations. Je déplore cependant l'absence d'un créneau de trois heures qui nous auraient permis de manipuler plus efficacement et dans de meilleures conditions.

#### Jean-Charles :

Durant tout le long de ce projet sur les méthodes analytiques et sur l'ICP, j'ai découvert la chimie d'analyse. Le fait de pouvoir préparer les solutions et de faire notre propre protocole était intéressant. En effet, cela nous montre le côté pratique et non théorique de la chimie. Même si nous n'avions pas beaucoup de connaissances sur le sujet, nous avons pu mener des campagnes d'études. De plus, ce projet m'a appris de nombreuses choses concernant les lois sur les concentrations autorisées de certains éléments dans les objets du quotidien. J'ai aussi découvert ce qu'est l'ICP et la machine permettant de faire les analyses. Enfin, nous avons eu quelque problème pour manipuler puisque notre seul créneau tombait en même temps qu'un TP utilisant la machine. Mais, ce projet était très intéressant et très instructif.

#### Maëlle :

Personnellement, j'ai trouvé ce projet enrichissant à plusieurs niveaux. Tout d'abord, c'est le premier projet dans lequel j'ai dû travailler avec des gens que je ne connaissais pas avant. Je pense que c'est important d'apprendre à le faire car dans notre carrière d'ingénieurs, nous serons amenés à le faire souvent. C'est surtout intéressant d'apprendre à connaître chacun et à déterminer quelles sont les qualités de chacun. Par ailleurs, ce projet m'a aussi permis d'affiner mon orientation. Le fait de pouvoir découvrir plus en détail le bâtiment Darwin, les différents laboratoires, de pouvoir parler plus facilement aux laborantins et de manipuler de manières plus autonomes m'a donné une meilleure image du département de CFI et du domaine de la chimie. Cela m'a permis de corriger de fausses images que j'avais de ce domaine.

Je regrette que nous n'ayons pas pu faire tout ce que nous avons voulu et notamment plus de campagnes de test. Cela est dû entre autre aux contraintes liées à l'ICP qui n'était pas souvent disponible et que, en raison de son prix et de sa fragilité nous ne pouvions pas utiliser seuls. Cela a réduit de beaucoup le temps que nous avons pu consacrer aux manipulations. De plus j'ai trouvé plutôt contraignant de devoir faire nos expérimentations en dehors du créneau prévu



pour la P6 même si j'en comprends la nécessité. Cela rend l'organisation très compliquée puisque nous avons tous des emplois du temps nécessaires.

**Perspectives pour la poursuite de ce projet :**

Les suites de notre projet auraient pu être d'élargir notre projet pas juste aux jouets mais aussi à l'analyse des sols ou de l'eau car il ne faut pas oublier que l'on peut retrouver des métaux lourds un peu par tout dans notre environnement comme le prouve l'obligation de faire une recherche de plomb dans les habitations avant de vouloir les louer par exemple.



## 10. BIBLIOGRAPHIE

- [http://uploads.siteduzero.com/files/279001\\_280000/279237.png](http://uploads.siteduzero.com/files/279001_280000/279237.png),  
<http://www.la-mep.com/fiche/x141207.htm?PHPSESSID=9dc9ee4497673d8032cfb850220c26e2>,  
[http://www.dictionnaire-environnement.com/metaux\\_lourds\\_ID365.html](http://www.dictionnaire-environnement.com/metaux_lourds_ID365.html)  
<http://www.emse.fr/spip/IMG/pdf/metlourd.pdf>  
<http://www.senat.fr/rap/l00-261/l00-2611.pdf>  
[http://www.ineris.fr/rsde/fiches/fiche\\_cadmium.pdf](http://www.ineris.fr/rsde/fiches/fiche_cadmium.pdf)  
[www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2611](http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2611)  
<http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/doc/fichetox.html?refINRS=FT%20125>  
<http://www.brgm.fr/AgendaNews/dcenewsFile?ID=1357>

## 11. ANNEXES

microonde  
voiture police

élément	moyenne (ppm)	teneur (mg/kg)	limite (mg/kg)	danger
ba2335	0,1174	58,7	1000	non
ba4934	0,04	20	1000	non
ba4554	0,069	34,5	1000	non
cd2144	0,002	1	75	non
cd2265	0,002	1	75	non
cd2288	0,001	0,5	75	non
cr2055	0,0122	6,1	60	non
cr2677	0,015	7,5	60	non
pb1682	non utilisable		90	
pb2169	non utilisable		90	
pb2203	non utilisable		90	

ombre à paupiere

élément	moyenne (ppm)	teneur (mg/kg)	limite (mg/kg)	danger
ba2335	0,005	2,5	1000	non
ba4934	0,02	10	1000	non
ba4554	0,0005	0,25	1000	non
cd2144	non utilisable		75	
cd2265	non utilisable		75	



cd2288	non utilisable			75	
cr2055		0,008	4	60	non
cr2677		0,002	1	60	non
pb1682	non utilisable			90	
pb2169	non utilisable			90	
pb2203	non utilisable			90	

## peinture miroir

élément	moyenne (ppm)	teneur (mg/kg)	limite (mg/kg)	danger
ba2335	0,399	199,5	1000	non
ba2347	0,331	165,5	1000	non
ba4554	0,42	210	1000	non
cd2144	0,0016	0,8	75	non
cd2265	0,0007	0,35	75	non
cd2288	0,0009	0,45	75	non
cr2055	0,012	6	60	non
cr2677	0,013	6,5	60	non
pb1682	non utilisable		90	
pb2169	non utilisable		90	
pb2203	non utilisable		90	

## bracelet

élément	moyenne (ppm)	teneur (mg/kg)	limite (mg/kg)	danger
ba4130	0,02	10	1000	non
ba2347	non utilisable		1000	
ba4554	non utilisable		1000	
cd2144	0,138	69	75	non
cd2265	0,124	62	75	non
cd2288	0,1514	75,7	75	oui
cr2842	0,009	4,5	60	non
cr2989	0,04	20	60	non
pb1682	1,173	586,5	90	oui
pb2169	non utilisable		90	
pb2833	1,376	688	90	oui

## Peinture G

élément	moyenne (ppm)	teneur (mg/kg)	limite (mg/kg)	danger
ba2254	34,93	17465	1000	oui
ba2335	26,54	13270	1000	oui
ba2347	25,69	12845	1000	oui
ba4130	25,7	12850	1000	oui
ba4554	saturée		1000	
ba4934	saturée		1000	
cd2144	0,11	55	75	non
cd2265	0,1	50	75	non
cd2288	0,11	55	75	non
cd3261	non exploitable		75	
cd3610	non exploitable		75	
cr2055	0,08	40	60	non





cr2666		0,08	40	60 non
cr2677		0,09	45	60 non
cr2835		0,08	40	60 non
cr2843		0,08	40	60 non
cr2989	non exploitable			60
cr3180	non exploitable			60
pb1682		4,03	2015	90 oui
pb2169		4,2	2100	90 oui
pb2203		4,13	2065	90 oui
pb2614	interférence			90
pb2901	interférence			90
pb2833		4,2	2100	90 oui

## Gloss

élément	moyenne (ppm)	teneur (mg/kg)	limite (mg/kg)	danger
ba2335	0,0714	35,7	1000	non
ba2347	0,0534	26,7	1000	non
ba4554	0,1184	59,2	1000	non
cd2144	non utilisable		75	
cd2265	non utilisable		75	
cd2288	non utilisable		75	
cr2055	0,0005	0,25	60	non
cr2677	0,0036	1,8	60	non
pb1682	non utilisable		90	
pb2169	non utilisable		90	
pb2203	non utilisable		90	

## Intermédiaire

élément	moyenne (ppm)	teneur (mg/kg)	limite (mg/kg)	danger
ba2335	18,94	9470	1000	oui
ba2347	18,66	9330	1000	oui
ba4554	saturée		1000	
ba4130	18,86	9430	1000	oui
cd2144	2,002	1001	75	oui
cd2265	1,921	960,5	75	oui
cd2288	2,028	1014	75	oui
cr2055	2,004	1002	60	oui
cr2677	2,101	1050,5	60	oui
pb1682	1,864	932	90	oui
pb2169	1,874	937	90	oui
pb2203	1,917	958,5	90	oui

## dissolution

## micromachine

élément	moyenne (ppm)	teneur (mg/kg)	limite (mg/kg)	danger
ba2335	non exploitable		1000	Colonne1
ba2347	non exploitable		1000	
ba4130	non exploitable		1000	
cd2144	0,0038	1,9	75	non



cd2265	0,0021	1,05	75	non
cd2288	0,0038	1,9	75	non
cr2835	0,002	1	60	non
cr2843	0,009	4,5	60	non
pb1682	non exploitable		90	
pb2169	non exploitable		90	
pb2203	non exploitable		90	

barrette

élément	moyenne (ppm)	teneur (mg/kg)	limite (mg/kg)	danger
ba2335	non exploitable		1000	
ba2347	non exploitable		1000	
ba4554	0,09	45	1000	non
cd3261	0,56	280	75	oui
cd2265	0,22	110	75	oui
cd2288	non exploitable		75	
cr2055	0,873	436,5	60	oui
cr2677	0,8966	448,3	60	oui
pb1682	non exploitable		90	
pb2169	non exploitable		90	
pb2203	non exploitable		90	

bague

élément	moyenne (ppm)	teneur (mg/kg)	limite (mg/kg)	danger
ba2335	non exploitable		1000	
ba2347	non exploitable		1000	
ba4130	non exploitable		1000	
cd3610	0,09	#VALEUR!	75	non
cd2265	non exploitable		75	
cd2288	non exploitable		75	
cr2835	0,005	#VALEUR!	60	non
cr2843	0,01	#VALEUR!	60	non
pb1682	non exploitable		90	
pb2169	non exploitable		90	
pb2203	interférences		90	

porte de voiture police

élément	moyenne (ppm)	teneur (mg/kg)	limite (mg/kg)	danger
ba2335	non exploitable		1000	
ba2347	non exploitable		1000	
ba4130	non exploitable		1000	
cd2144	0,0221	11,05	75	non
cd2265	0,02	10	75	non
cd2288	0,0217	10,85	75	non
cr2843	0,009	4,5	60	non
cr2835	0,002	1	60	non
pb1682	0,1023	51,15	90	non
pb2169	non exploitable		90	
pb2203	non exploitable		90	



ferrari

élément	moyenne (ppm)	teneur (mg/kg)	limite (mg/kg)	danger
ba2335	46,15	23075	1000	oui
ba2347	48,11	24055	1000	oui
ba4554	saturée		1000	
cd2144	0,003	1,5	75	non
cd2265	0,002	1	75	non
cd2288	0,0044	2,2	75	non
cr2055	0,0098	4,9	60	non
cr2677	0,0116	5,8	60	non
pb1682	non utilisable		90	
pb2169	non utilisable		90	
pb2833	0,0561	28,05	90	non

peinture M

élément	moyenne (ppm)	teneur (mg/kg)	limite (mg/kg)	danger
ba2335	2,66	1330	1000	oui
ba2347	2,29	1145	1000	oui
ba4130	2,4	1200	1000	oui
cd2144	0	0	75	non
cd2265	0	0	75	non
cd2288	non utilisable		75	
cr2055	0,007	3,5	60	non
cr2677	0,008	4	60	non
pb1682	0,081	40,5	90	non
pb2169	0,07	35	90	non
pb2203	0,07	35	90	non

Moto

élément	moyenne (ppm)	teneur (mg/kg)	limite (mg/kg)	danger
ba2335	non utilisable		1000	
ba2347	non utilisable		1000	
ba4130	0	0	1000	non
cd2144	non utilisable		75	
cd2265	non utilisable		75	
cd2288	non utilisable		75	
cr2055	non utilisable		60	
cr2677	non utilisable		60	
pb1682	0,046	23	90	non
pb2169	non utilisable		90	
pb2203	0,04	20	90	non

mecano

élément	moyenne (ppm)	teneur (mg/kg)	limite (mg/kg)	danger
ba2335	non utilisable		1000	
ba2347	non utilisable		1000	
ba4130	non utilisable		1000	



cd2144	interference			75
cd2265		0,2	100	75 oui
cd2288	interference			75
cr2055	interference			60
cr2677		0,18	90	60 oui
pb1682	non utilisable			90
pb2169	interference			90
pb2203		0,04	20	90 non

