

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



**Etudiants :**

**Claire BERTHELOT**

**Julie DAMAY**

**Mickael DEPRez**

**Nicolas FAJARDO**

**Mylène GRENIER**

**Mélanie MARTINS**

**Benjamin RECART-CONORT**

**Enseignant-responsable du projet :**

**Isabelle DELAROCHE**



Date de remise du rapport : **18/06/12**

Référence du projet : **STPI/P6-3/2012 – 42**

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

Type de projet : **expérimental**

Objectifs du projet: **L'objectif de ce projet est de rechercher la présence de métaux lourds dans des jouets par spectrométrie d'absorption atomique et de comparer le taux de métaux trouvé avec les limites légales pouvant être utilisées pour fabriquer les jouets. Afin de mener à bien cette expérience, nous allons devoir mettre en place l'ensemble des protocoles permettant la recherche de plomb et de cadmium dans les jouets. Par la suite, nous testerons l'ensemble de ces protocoles et nous réaliserons un rapport de projet et une soutenance orale dans lesquels nous partagerons nos résultats ainsi que leurs analyses.**

Mots-clefs du projet : **autonomie, expérimentation, recherches, analyses**

## TABLE DES MATIERES

1. Introduction .....	7
2. Méthodologie / Organisation du travail .....	8
3. Travail réalisé et résultats .....	10
3.1. Instrumentation .....	10
3.1.1. Le micro-onde .....	10
3.1.2. Le spectromètre d'absorption atomique (S.A.A) .....	11
3.2. Les métaux lourds .....	13
3.2.1. Les métaux sélectionnés .....	13
3.2.2. Valeurs limites dans les jouets .....	13
3.3. Méthode .....	14
3.3.1. Protocole – Etalons .....	14
3.3.2. Protocole - Echantillons .....	16
3.3.3. Protocole - Dopage échantillons .....	17
3.3.4. Protocole – Analyse S.A.A .....	17
3.4. Résultats des manipulations .....	18
3.4.1. Courbes d'étalonnages .....	18
3.4.2. Résultats teneur en plomb et en cadmium dans les échantillons .....	19
3.5. Comparaison entre une enquête de l'association « 60 millions de consommateurs » et nos expériences. ....	21
4. Conclusions et perspectives .....	23
5. References .....	27
5.1. Bibliographie .....	27
5.2. Table des illustrations .....	28
6. Annexes .....	29
6.1. Etude toxicologique .....	29
6.2. Protocole – Etalons .....	30
6.3. Courbes étalonnages plomb et cadmium (1 <sup>er</sup> manipulation) .....	32
6.4. Courbes étalonnages plomb et cadmium (nouvelle gamme d'étalonnage) .....	34
6.5. Protocole – Echantillons .....	36
6.6. Protocole – Dopage échantillons .....	37
6.7. Courbe d'étalonnage du 28 mars .....	38
6.8. Liste des échantillons .....	39
6.9. Résultats enquête de l'association « 60 millions de consommateurs » .....	40
6.10. Propositions de sujets de projets .....	42

## REMERCIEMENTS

Avant d'exposer notre travail, nous tenions à remercier quelques personnes pour l'aide et l'ensemble des conseils qui ont pu nous être donnés afin de réaliser notre projet.

Dans un premier temps nous souhaitons remercier Madame Isabelle DELAROCHE, professeur responsable de notre projet de P6 pour nous avoir guidés tout au long de celui-ci en nous donnant toutes les informations nécessaires à sa réalisation. Nous tenons encore à la remercier pour le temps qu'elle a pu nous consacrer lors de nos différentes manipulations.

Nous souhaitons également remercier M. Stéphane MARCOTTE, responsable du laboratoire de chimie analytique de l'INSA, pour nous avoir autorisés à travailler dans les laboratoires et pour les renseignements fournis.

Nous tenons ensuite à remercier tout particulièrement l'ensemble de l'équipe du laboratoire, Christine DEVOUGE BOYER, Christine FAUVEL, Fatima MATTIUS, et Kévin LEROUX, qui nous ont aidés durant nos séances de manipulation en nous fournissant le matériel nécessaire et en étant toujours présent(e)s pour nous encadrer.

Enfin nous désirons remercier l'ensemble du groupe de projet P6 « Recherche de métaux lourds dans des jouets par spectroscopie d'émission atomique » avec qui nous avons collaborés durant toute cette période de projet.



## NOTATIONS, ACRONYMES

**ICP** = inductively coupled plasma

**RAPEX** = rapid alert system for non food consumer products

**SAA** = spectromètre d'absorption atomique

**WECF** = women in Europe for a common future



## 1. INTRODUCTION

Dans le cadre de notre formation d'ingénieur à l'INSA de Rouen, nous sommes amenés à réaliser de nombreux projets afin de développer des compétences dans l'organisation du travail d'équipe. Ce projet intitulé « Recherche de métaux lourds dans les jouets par spectroscopie d'absorption atomique » a également été l'occasion de mettre en application nos quelques connaissances techniques dans le domaine de la chimie.

De nos jours, les parents sont de plus en plus préoccupés par le choix des jouets qu'ils vont acheter pour leurs enfants. En effet ils sont à la fois à la recherche de jouets qui font plaisir et qui sont raisonnables en terme de prix. De plus une autre préoccupation tourmente les parents depuis quelques temps. Il est vrai que beaucoup de jouets ont été rappelés car ils contenaient des substances chimiques dangereuses pour les enfants.

Une des affaires les plus connues est « l'affaire Mattel ». Au cours de l'été 2007, ce grand groupe de distribution a effectué trois rappels massifs de jouets fabriqués en Chine sous sa marque parmi lesquels figurent les très célèbres poupées Barbie ou des produits dérivés Batman. Ces rappels de jouets ont concerné un total de 20 millions d'articles dans le monde entier et sont dus à une teneur en plomb supérieure à la limite légale dans des petits aimants. Depuis cette affaire, on ne compte plus de rappels à grande échelle. Néanmoins le système d'alerte rapide RAPEX (rapid alert system for non food consumer products) fait retirer chaque semaine des jouets du marché. Sur le site de ce système d'alerte on peut trouver les objets comportant des risques grâce au rapport établi chaque semaine.

Désormais, les jouets sont soumis à de nombreuses réglementations afin de protéger les consommateurs. En effet, il est important de prendre en compte les dangers que représentent les métaux lourds pour notre organisme. D'autant que Anne BARRE, directrice du WECF France, estime que « Le jouet est le premier objet avec lequel l'enfant - un être en développement - entre en contact très régulièrement : il le porte à sa bouche, dort avec... Or certains jouets contiennent des substances, comme les perturbateurs endocriniens, qui peuvent avoir un effet sur son développement sexuel ou sa santé »<sup>1</sup>. C'est pour cette raison que de nombreux jouets sont encore retirés du marché en raison de leur toxicité.

Au cours de notre projet, nous avons cherché à mettre en œuvre des méthodes expérimentales pour déterminer la présence de métaux lourds dans des jouets par spectroscopie d'absorption atomique. Il s'agissait donc de définir des protocoles pour la réalisation d'étalons ou encore d'échantillons et d'évaluer la présence éventuelle de plomb ou de cadmium à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique.

Dans ce dossier, nous allons tout d'abord expliquer comment nous nous sommes organisés afin de mener ce projet à bien. Nous détaillerons ensuite le travail réalisé au cours de ce semestre, que ce soit pendant les séances hebdomadaires du mardi ou sur les horaires destinées aux manipulations. Pour terminer, nous présenterons les résultats obtenus et nous tacherons d'en tirer des conclusions.

---

<sup>1</sup> Béatrice HERAUD, « Des jouets plus sûrs sous le sapin », Novethic, publié le 13/12/2010.



## 2. METHODOLOGIE / ORGANISATION DU TRAVAIL

Lors de la première séance, nous avons découvert notre projet et avons pris connaissance des documents qui nous étaient proposés afin de comprendre le but de nos recherches.

Sous les conseils de Mme DELAROCHE, nous avons ensuite chacun choisi une fonction. Afin de débiter nos recherches, nous nous sommes répartis les documents en fonction de celle-ci. Nous avons tout d’abord fait des recherches afin d’établir les différents protocoles pour nos expériences, mais nous nous sommes également informés sur la réglementation en vigueur en France ainsi que sur les différents jouets qui ont pu être retirés de la vente.

Tout au long de notre projet nous avons donc chacun une fonction :



Figure 1: Répartition des tâches

Cependant, bien que chacun ait une fonction définie, nous avons beaucoup travaillé en groupe dès le début. En effet, nous voulions mener ce projet tous ensemble. Chaque séance de P6 (créneau du mardi 8h) nous permettait de faire le point sur l’avancement du projet, de mettre en commun nos recherches et résultats, et de décider des démarches à prévoir pour la suite. Toutes les exploitations de résultats ont été faites en commun. A la fin de chaque séance, un compte rendu contenant les objectifs pour la prochaine séance était rédigé et transmis à tous les membres de notre groupe avant la séance prochaine. Nous avons également créé une plateforme de travail collaboratif sur internet afin de pouvoir partager tous les documents, et soumettre en permanence nos remarques au reste du groupe.





Toutes les manipulations se déroulaient le mercredi après-midi, nous nous relayions tout au long de l'après-midi, manipulant par groupes de 2 ou 3. Nous avons donc tous préparé les étalons et manipulé le spectromètre d'absorption atomique.

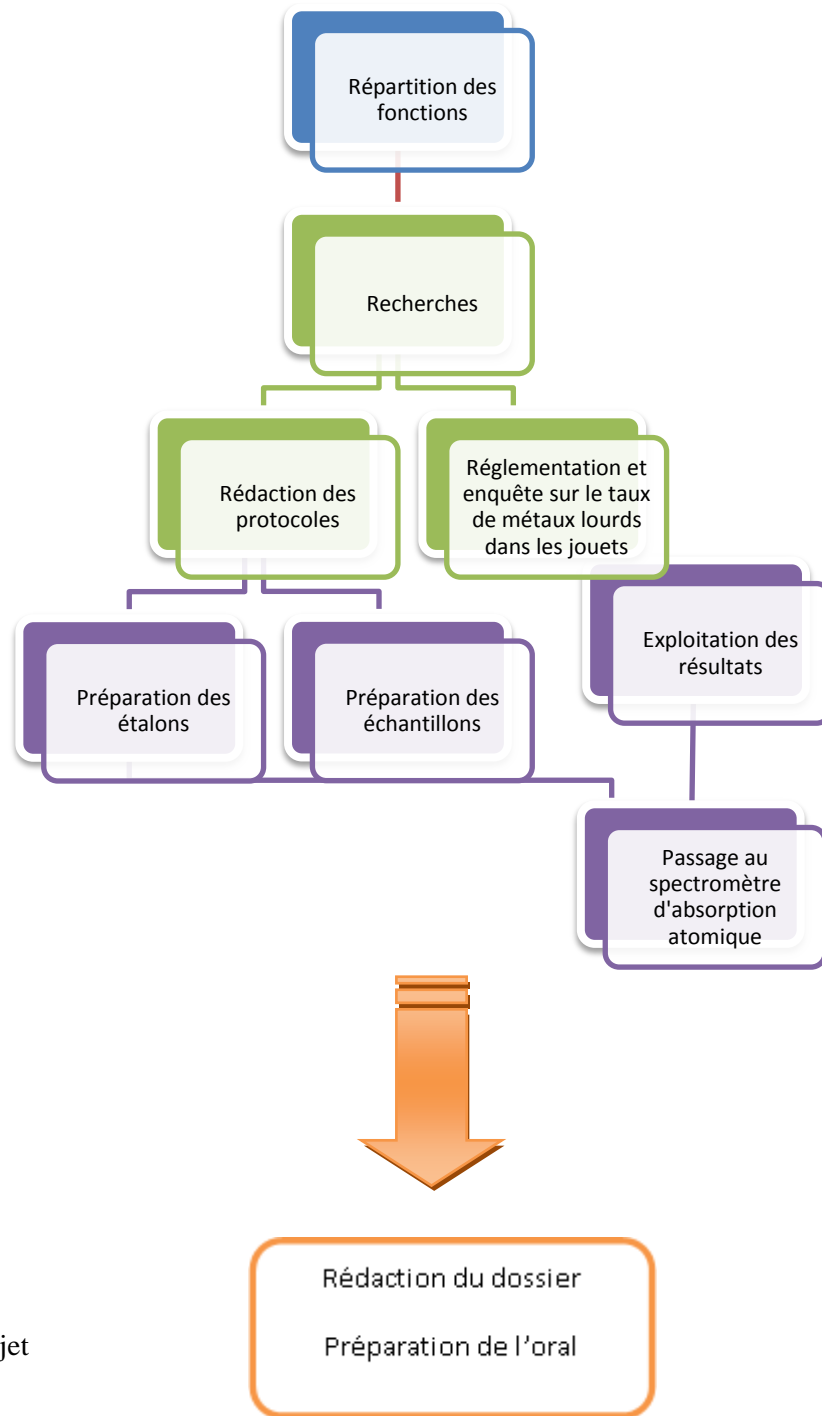


Figure 2: Schéma d'organisation du groupe



### 3. TRAVAIL REALISE ET RESULTATS

#### 3.1. Instrumentation

Le but de ce projet est d'analyser la concentration en plomb et cadmium de certains jouets. Pour y parvenir nous avons utilisé un spectromètre d'absorption atomique. Cet appareil permet d'analyser des solutions, par conséquent nous avons dû, dans un premier temps, dissoudre les jouets à analyser dans de l'acide à l'aide d'un micro-onde. On parle dans ce cas de digestion assistée par micro-onde.

##### 3.1.1. Le micro-onde

Le micro-onde va permettre d'achever la dissolution de l'échantillon dans l'acide afin d'obtenir un échantillon liquide qui pourra alors être analysé par le spectromètre.



*Figure 3: Micro-onde utilisé pour la digestion*

##### 3.1.1.1 Principe

La digestion par micro-onde est une technique usuelle utilisée pour dissoudre les métaux lourds avant qu'ils ne soient analysés par absorption ou émission atomique.

L'échantillon à dissoudre est mis en présence d'un acide fort (dans notre cas acide chlorhydrique) dans un compartiment hermétiquement fermé. La température et la pression sont alors augmentées grâce aux irradiations du micro-onde. Cette augmentation de la température et de la pression associée au faible pH de l'acide va améliorer à la fois la vitesse de décomposition de l'échantillon et la solubilité des métaux lourds dans la solution.



### 3.1.1.2 Protocole

Lors de ce TP nous avons mis les échantillons à analyser en présence d'acide chlorhydrique dans des compartiments hermétiques en Téflon. Nous les avons alors placés dans le micro-onde. Une fois la digestion finie, nous avons récupéré nos échantillons qui étaient alors dissous dans l'acide. Certains échantillons n'étaient pas totalement dissous et donc certaines solutions obtenues étaient troubles. Il a alors fallu les filtrer car une solution trouble peut boucher le capillaire du SAA et par conséquent fausser l'analyse.

### 3.1.2. Le spectromètre d'absorption atomique (S.A.A)

Une fois toutes les étapes de dissolutions effectuées, les échantillons sont prêts à être analysés par le spectromètre qui va en déterminer la concentration en plomb et cadmium.



Figure 4: Spectromètre d'absorption atomique

#### 3.1.2.1 Principe

Chaque élément chimique, lorsqu'il est excité, produit une (parfois plusieurs) radiation(s) de longueur d'onde précise(s).

Pour un échantillon à analyser, le spectromètre d'absorption atomique permet de connaître quelle longueur d'onde est absorbée et d'en déduire la concentration de l'élément associé grâce à la loi de Beer-Lambert. Cette loi indique en effet que la concentration et l'absorbance sont proportionnelles pour des concentrations faibles.



### 3.1.2.2 En pratique

Le rayonnement qui est analysé par le S.A.A. provient d'une lampe à cathode creuse. La lampe à cathode creuse est constituée d'une enveloppe de verre contenant la cathode creuse et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Ainsi, si l'on veut connaître la concentration d'une solution en plomb, on utilisera une lampe dont la cathode est en plomb et il faudra changer de lampe pour chaque élément différent à analyser.

Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est remplie d'un gaz rare (argon ou néon) à faible pression. Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et excités par chocs, cette excitation s'accompagne de l'émission du spectre lumineux caractéristique de l'élément.

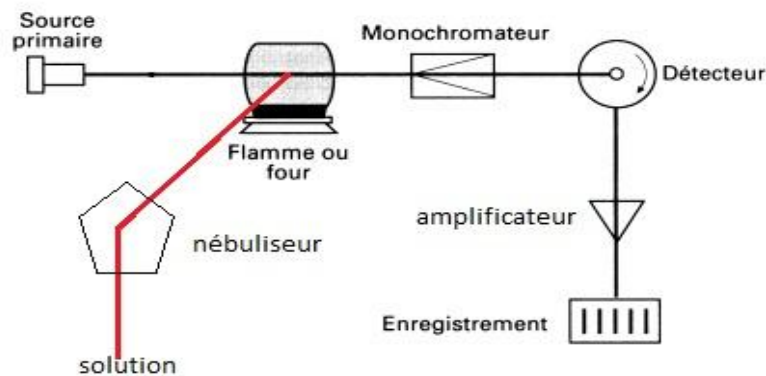


Figure 5: Schéma explicatif du SAA

La solution à analyser est aspirée par le nébuliseur : celui-ci permet de transformer les liquides en un nuage de particules extrêmement fines (aérosol) qui va ensuite entrer dans la chambre de nébulisation dont le rôle est d'homogénéiser cet aérosol en éclatant les plus grosses gouttes. L'aérosol pénètre alors dans la flamme. Le processus subi par l'aérosol dans la flamme décrit les étapes suivantes :

- la déshydratation : le solvant est évaporé et seules les particules solides restent ;
- la vaporisation : les particules solides sont transformées en molécules gazeuses ;
- l'atomisation : les molécules sont dissociées en atomes libres.

La flamme utilisée est une flamme air-acétylène dont la température est de 2500 degrés environ.

La radiation émise par la lampe à cathode creuse traverse alors la flamme et donc les atomes dissociés de la solution, puis un monochromateur qui ne va laisser passer qu'une seule gamme de longueur d'onde (il permet d'augmenter la précision du résultat).





A la sortie du monochromateur, la radiation va alors être enregistrée puis analysée : si l'intensité récupérée au niveau de la longueur d'onde caractéristique de l'élément est inférieure à celle émise, alors cela indique la présence de l'élément dans la solution, et à partir de la différence entre les deux intensités on connaît l'absorbance de la solution, grâce à la relation  $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$ . On en déduit alors sa concentration grâce à la loi de Beer-Lambert.

### 3.2. Les métaux lourds



#### 3.2.1. Les métaux sélectionnés

⇒ *Fiches toxicologiques, annexes 6.1*

On ne pouvait évidemment pas mesurer la teneur en chaque métal lourd, cela représentait un travail considérable et les moyens mis à notre disposition étaient trop limités. Il a donc fallu sélectionner deux métaux. Sous les conseils de Mme Delaroche, nous avons choisi de nous intéresser à la présence en plomb et en cadmium dans les jouets pour enfants.

\*Plomb (Pb)  (Dangereux pour l'environnement)  (Toxique)

Le plomb est un élément chimique de numéro atomique 82. C'est un métal toxique pour l'humain, il est en effet reconnu comme étant cancérigène pour l'homme et l'animal depuis 2004. L'effet le plus nocif du plomb s'exerce sur le système nerveux central, c'est pourquoi il est tout particulièrement dangereux pour l'enfant. En effet, l'intoxication au plomb, également appelé saturnisme, peut provoquer une perturbation du développement cognitif de l'enfant touché. C'est en portant les jouets à sa bouche, ou en avalant de petits morceaux de jouets, que l'enfant se trouve intoxiqué.

\*Cadmium (Cd)   (Toxique)

Le cadmium est un élément chimique de numéro atomique 48. L'ingestion de cadmium est perverse : l'élimination ne compense pas les apports, ainsi les reins accumulent le cadmium, ce qui provoque des lésions importantes.

#### 3.2.2. Valeurs limites dans les jouets

	Jouets	Pâte à modeler
Plomb (mg/kg)	90	90
Concentration limite (mg/L)	0,18	0,18
Cadmium (mg/kg)	75	50
Concentration limite (mg/L)	0,15	0,1

Figure 6: Tableau récapitulatif des valeurs limites en plomb et cadmium



### 3.3. Méthode

#### 3.3.1. Protocole – Etalons

La réalisation des étalons se fait en plusieurs étapes. Il faut tout d'abord préparer une solution mère de chaque élément, de concentration 1g/L. Ensuite, on prépare une solution intermédiaire contenant les deux éléments sélectionnés (Plomb et Cadmium). Pour finir, on élabore les solutions étalons que l'on passera au S.A.A.

#### **\*Préparation des solutions mères**

⇒ *Liste du matériel et calculs, annexe 6.2*

Voici les manipulations effectuées :

A l'aide d'une balance de précision, nous avons pesé nos différentes masses afin d'établir nos solutions mères :

Solutions mères	Plomb	Cadmium
Masse à peser (en mg)	159,8	236,9
Masse pesée (en mg)	159,9	236,0
Concentration de notre solution (en g.L <sup>-1</sup> )	1,00	0,996

*Figure 7: Masses des sels à peser*

Comme nous avons un écart en les masses théoriques et les masses expérimentales, la concentration de nos solutions mères n'est pas tout à fait d'1g.L<sup>-1</sup>.

Calcul des nouvelles concentrations :  $\frac{m_{pesée} * (\%)}{100}$ , avec (%) le pourcentage de plomb ou cadmium total dans chacun de leur sel.

Nous avons introduit notre masse de nitrate de plomb dans une fiole de 100mL préalablement rincée, puis nous avons ajouté 14mL d'acide nitrique de qualité analytique à l'aide d'une pipette graduée, ainsi que de l'eau désionisée jusqu'au trait de jauge. Nous avons procédé de la même manière pour l'acétate de cadmium. Ainsi, nous avons obtenu deux solutions mères d'environ 1g.L<sup>-1</sup> aux imprécisions de pesées près.

#### **\*Préparation de la solution intermédiaire**

Nous désirons réaliser une solution intermédiaire de plomb et cadmium avec pour concentration en plomb 50mg.L<sup>-1</sup> et en cadmium 10mg.L<sup>-1</sup>. Pour cela, nous prélevons 5mL de la solution mère en plomb et 1mL de la solution mère en cadmium, que nous introduisons dans une même fiole de 100mL. Nous complétons avec de l'eau désionisée jusqu'au trait de jauge.



	Solution intermédiaire 50 mg.L <sup>-1</sup> Pb 10 mg.L <sup>-1</sup> Cd
Volume solution mère plomb (mL)	5
Volume solution mère cadmium (mL)	1

Figure 8: Volumes à prélever à partir des solutions mères

**\*Préparation des étalons**

La gamme d'étalonnage retenue au début de notre projet était la suivante :

N° étalon		1	2	3	4	5	6
Concentration (mg.L <sup>-1</sup> )	<i>En Plomb</i>	0,1	0,2	1	2	5	10
	<i>En Cadmium</i>	0,02	0,04	0,2	0,4	1	2
Facteur de dilution		10	10	50	25	10	5
Volume prélevé de la solution intermédiaire (mL) (ou d'une solution étalon)		(étalon 4) 5	(étalon 3) 5	1	2	5	10

Figure 9: Gamme d'étalonnage

On remarque que la concentration en plomb varie de 0,1 mg.L<sup>-1</sup> à 10 mg.L<sup>-1</sup>, tandis que la concentration en cadmium varie de 0,02 mg.L<sup>-1</sup> à 2 mg.L<sup>-1</sup>.

Suite à la première manipulation effectuée, nous avons pu remarquer que les étalons de concentrations trop faibles (les étalons n° 1 et 2, encadrés en orange) n'étaient pas détectés de manière précise par l'appareil, comme on peut le voir sur les courbes d'étalonnage.

⇒ *Courbes étalonnages plomb et cadmium (1<sup>er</sup> manipulation), annexe 6.3*

Ils avaient pour valeur 0, à la fois pour le plomb et pour le cadmium. Nous nous sommes donc demandé si ce résultat était dû à l'appareil, aux lampes, ou tout simplement à des erreurs de manipulations. Mais le problème s'est répété lors de la deuxième manipulation. De ce fait, nous avons supprimé ces étalons de notre gamme. Par la suite, nous avons pu expliquer ce phénomène car nous nous sommes rendus compte que ces valeurs étaient en dessous de la limite de détection que nous définirons plus tard.

En revanche, afin de disposer d'un nombre suffisant d'étalons, nous en avons rajouté un de concentration plus élevée :



N° étalon		7
Concentration (mg.L <sup>-1</sup> )	<i>En Plomb</i>	20
	<i>En Cadmium</i>	4
Facteur de dilution		2,5
Volume prélevé de la solution intermédiaire (mL)		20

*Figure 10: Complément gamme d'étalonnage*

Suite à cette modification de la gamme d'étalonnage, les problèmes ont été corrigés, nos courbes d'étalonnages étaient parfaitement exploitables.

⇒ *Courbes étalonnages plomb et cadmium (nouvelle gamme d'étalonnage), annexe 6.4*

Pour préparer nos solutions étalons, nous prélevons le volume indiqué ci-dessus de la solution intermédiaire (ou d'une solution étalon), puis nous l'introduisons dans une fiole de 50mL. Enfin, nous ajoutons 7mL d'acide nitrique de qualité analytique à l'aide d'une pipette jaugée ainsi que de l'eau désionisée jusqu'au trait de jauge.

### 3.3.2. **Protocole - Echantillons**

On distingue deux procédures :

- la procédure de digestion
- la procédure d'extraction

Pour notre projet, nous avons suivi la procédure de digestion ainsi que la dissolution simple des jouets dans de l'acide chlorhydrique.

Détaillons la procédure de digestion :

⇒ *Recommandations, matériel et solutions annexe 6.5*

1. Séparation des différents composants du jouet à l'aide d'une pince coupante : ces différentes parties doivent être analysées séparément.
2. Si on possède un jouet peint, il faut gratter la peinture afin d'obtenir une « poussière » et l'analyser séparément.
3. Peser la masse de la portion à analyser. Elle sera ensuite introduite dans un récipient propre. La masse de ce récipient avec la portion dedans sera aussi mesurée. Si la pression maximale atteinte pour cette composition est plus faible que la limite de la vaisselle, il faut analyser une plus grande portion. La masse de la portion à examiner ne doit pas excéder 5g.
4. Rajouter 8mL à l'aide d'une pipette jaugée ou bien 11.3 g d'acide nitrique dans le récipient. S'assurer que le récipient est en Téflon.





5. Rajouter 1mL d'eau oxygénée à 30%. Fermer le récipient avec le couvercle prévu à cet effet.
6. Ensuite, suivre le programme suivant :
  - Maximum power (Watts) : 1200
  - Control Pressure (psi) : 800
  - Ramp Time (min) : 25
  - Hold time (min) : 15
  - Control température (°C) : 200
7. Une fois que la vaisselle a baissé de température pour atteindre les 50°C, nettoyer abondamment le récipient. Diluer la solution de digestion avec 25mL d'eau desionisée. La solution analytique doit être recueillie dans une bouteille en plastique ou un tube en polypropylène de stockage.

### 3.3.3. **Protocole - Dopage échantillons**

Afin de vérifier la fiabilité des résultats obtenus nous avons dopé en plomb et cadmium certains échantillons, respectivement à 5 ppm et 1ppm. Le dopage consiste à ajouter une quantité connue d'élément à doser dans la solution testée et de vérifier que la nouvelle concentration prend en compte cet ajout.

⇒ *Protocoles dopages échantillons, annexe 6.6*

### 3.3.4. **Protocole – Analyse S.A.A**

#### **\*Recommandations**

Passer des blancs plusieurs fois afin de vérifier qu'il n'y a aucune contamination. Les blancs sont des solutions ne contenant ni plomb ni cadmium mais qui doivent avoir subi le même traitement que les échantillons, c'est-à-dire qu'il faut également les avoir passés au four à micro-ondes.

Il peut parfois être nécessaire de diluer à nouveau les solutions si leur concentration n'est pas comprise dans la gamme d'étalonnage.

#### **\*Manipulations**

1. Allumer la machine. Attendre 30 minutes.
2. Allumer les lampes voulues correspondantes aux éléments à doser. Attendre 10 minutes.
3. Effectuer le calibrage. Attendre que l'appareil se stabilise.
4. S'assurer que l'élément et la longueur d'onde sont bien sélectionnés.



5. Etalonner grâce aux solutions étalons préalablement préparées.
6. Vérifier que les résultats sont à environ 5% des valeurs attendues. Sinon il faut re-calibrer l'appareil.
7. Analyser les échantillons immédiatement après l'étalonnage.

### 3.4. Résultats des manipulations

Afin de décrire au mieux nos résultats et l'évolution de nos manipulations tout au long de ce projet, nous avons choisi d'analyser séparément les résultats concernant les étalons et ceux concernant les échantillons. En effet, nous ne pouvions réellement tester des échantillons que lorsque notre gamme d'étalonnage était validée. De ce fait, nous étudierons dans une première partie les courbes d'étalonnages puis, dans un second temps, les résultats des analyses des échantillons.

#### 3.4.1. Courbes d'étalonnages

Comme dit précédemment, ce n'est qu'à la suite de la deuxième manipulation que nous avons pu considérer notre gamme d'étalonnage comme adaptée à la capacité de détection du spectromètre. En effet, les valeurs de faibles concentrations étaient considérées comme des « blancs » par l'appareil. Une fois le problème résolu, les courbes étaient parfaitement exploitables et convenables pour débiter l'analyse des échantillons.

Nous avons néanmoins rencontré d'autres aléas, comme par exemple avec la courbe d'étalonnage du cadmium datant du 28 mars. On peut voir que les deux premiers points sont au même niveau c'est-à-dire qu'ils ont la même absorbance.

⇒ *Courbes étalonnages du 28 mars, annexe 6.7*

Nous n'avons pas réussi à expliquer de manière certaine ce phénomène. Les étalons ont été passés 3 fois de suite mais le même résultat a été obtenu à chaque fois. De plus, l'étalonnage du plomb était correct, ce qui veut dire qu'il n'y avait pas d'erreur de manipulation. L'hypothèse que nous avons retenue est donc celle d'un problème avec l'appareil ce jour-là, qui a dû garder quelques dépôts dans le capillaire suite au passage de certains échantillons troubles entre l'étalonnage en plomb et celui du cadmium.

On peut cependant noter qu'il y a un souci récurrent : toutes les valeurs trouvées sont inférieures à celles attendues. La courbe est bonne, ce qui ne fausse donc pas les résultats, mais l'absorbance affichée n'est pas celle attendue.

Par exemple pour le plomb, pour 7mg/L, l'absorbance attendue est de 0,4. D'après l'équation de nos courbes d'étalonnage, nous avons calculé que pour 7mg/L, nous obtenions une absorbance de 0,133, bien plus faible que celle attendue.



Ce problème est sûrement dû à la vétusté de la lampe, mais rien n'est certain, les valeurs sont certes plus faibles mais donnent tout de même une courbe d'étalonnage correcte, ce qui confirme néanmoins le bon fonctionnement de la machine.

Nous avons également effectué des analyses sur des solutions de concentrations connues que nous avons préparées à l'avance. Encore une fois, les valeurs des concentrations de ces solutions étaient plus faibles que les résultats attendus.

### 3.4.2. Résultats teneur en plomb et en cadmium dans les échantillons

Les échantillons ont été réalisés avec le groupe « recherche de métaux lourds dans des jouets par spectroscopie d'émission atomique ». Cette collaboration et ce partage du travail nous a permis de pouvoir analyser le plus possible d'échantillons afin de garantir des résultats satisfaisants, dans le but d'être capable de mieux conclure sur la teneur des métaux lourds dans les jouets.

#### Première approche :

Lors de nos premières manipulations, nous étions un peu désespérés, nous ne connaissions pas encore l'appareil, et étions encore incertains sur les protocoles que nous avons établis.

Afin d'avoir une première approche, et ce malgré un étalonnage qui manquait encore de précision, nous avons commencé par tester deux échantillons (une bague et une barrette) qui avaient été préparés par l'autre groupe qui travaille sur le spectromètre d'émission atomique.

Concernant l'élément plomb, nous n'avons analysé que la bague. La valeur obtenue est une concentration de 0,6918 U ppm et un DSR de 23.6 %. Le DSR correspond à la  $\frac{\text{valeur expérimentale}}{\text{valeur théorique}}$ . Un résultat est satisfaisant si le DSR d'un échantillon est inférieur à 1% (la valeur expérimentale coïncide avec la valeur théorique) et si le DSR d'un blanc est grand. De ce fait, pour les échantillons, nous prendrons en compte par la suite les valeurs relativement petites (inférieur à 5%). De plus, bien qu'ayant fait des recherches nous n'avons pas trouvé la signification des lettres « C » et « U » situées de temps à autre derrière les concentrations. Nous avons par conséquent été contraints de ne pas en tenir compte.

Pour l'élément cadmium nous avons analysé les deux jouets d'enfants. Pour la bague, on obtient une concentration de 0,0491 ppm avec un DSR de 3,2 %. La concentration semble acceptable, puisque la teneur en élément cadmium des jouets vendus en France ne doit pas dépasser 0,15 ppm.

Pour la barrette on obtient une concentration de 0,0420 (C) ppm. Comme nous l'avons mentionné précédemment nous n'avons pas trouvé la signification de la lettre « C ». De plus le DSR étant trop élevé car il atteint 26 %, nous n'avons une nouvelle fois pas pu conclure sur la teneur en cadmium de cet échantillon.

Cette première approche n'est donc pas très concluante. En effet sur les trois analyses effectuées, seule une est exploitable. A l'issue de cette campagne, nous avons donc décidé de nous concentrer sur l'étalonnage afin de constater si ces mauvaises valeurs étaient uniquement dues à des erreurs d'étalonnage.

Pour un seul et même jouet on fera par la suite plusieurs échantillons pour comparer les résultats et vérifier qu'on a les mêmes à 5 % près.



Test technique :

Afin de pouvoir analyser de façon précise nos résultats, nous avons calculé la limite de détection qui indique le seuil à partir duquel on peut prouver la présence d'un élément dans une solution. Nous avons également calculé la limite de quantification c'est-à-dire la valeur à partir de laquelle on pourra considérer notre résultat comme fiable.

Pour cela, nous avons passé 10 fois le même blanc puis calculé la valeur moyenne de sa concentration :

$$C_{moy} = \sum_{i=1}^{10} \frac{C_i}{10} \quad \text{avec } C_i \text{ la concentration au } i \text{ ème passage}$$

On a donc trouvé :  $C_{moy} = -0.0903 \text{ ppm}$  .

On a alors un écart type :  $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (C_i - C_{moy})^2}{29}} = 0.0458 \text{ ppm}$

Soit :

Limite de détection :  $3s = 0.1374 \text{ ppm}$

Limite de quantification :  $10s = 0.4580 \text{ ppm}$

Pour confirmer d'éventuelles erreurs de manipulation, nous avons procédé à un test de répétabilité. Il s'agissait de passer 3 fois le même échantillon réalisé sous le même protocole, dans les mêmes conditions et en même temps. Ce test nous a finalement amené à conclure à de grosses erreurs de manipulation lors de la réalisation des échantillons puisque les résultats obtenus différaient de plus de 5% pour certains.

En effet, pour 3 échantillons de plomb réalisés selon les critères cités ci-dessus, on obtenait des concentrations en plomb égales à 3,5576 ppm, 3,0312 ppm et 3,5117 ppm. De même pour des échantillons contenant un mélange de plomb et de cadmium, nous avons obtenu des concentrations en plomb de 4,5773 ppm, 4,4886 ppm et 0,0444 ppm. Concernant les résultats pour le cadmium, la répétabilité était une fois encore problématique avec des concentrations allant de 1,1411 ppm à 1,4269 ppm. Elle était en revanche satisfaisante pour le mélange avec des concentrations comprises entre 1,5405 ppm et 1,7222 ppm.

Cependant, ces solutions en plomb d'une part, en cadmium d'autre part et les mélanges n'ont pas été réalisés à partir d'une seule et même solution ce qui explique qu'il est possible que l'on ait une bonne répétabilité pour certaines et non pour d'autres. En effet, des erreurs de manipulation ont pu être réalisées pour les solutions dont la répétabilité est mauvaise tandis que les autres ont pu être réalisées de façon plus consciencieuse.

Pour finir, nous avons également réalisé des tests afin de vérifier l'absence d'interférences pouvant fausser nos analyses. Pour cela, nous avons alors préparé une solution de concentration connue en cadmium et en plomb. Nous avons alors cherché à retrouver la concentration en plomb et en cadmium attendue et à vérifier qu'il n'y avait pas d'interférences du contre-ion. Le résultat est le suivant : 4.3729 ppm pour le plomb au lieu de 5ppm et 1.6673ppm pour le cadmium au lieu de 2 ppm.



### Test des jouets pour enfants :

⇒ *Liste des jouets analysés, annexe 6.8*

Après validation de notre gamme d'étalonnage, nous avons testé 18 échantillons différents dont deux de concentration connue en sels de plomb et de cadmium (1 solution à 5ppm d'acétate de plomb et 1 solution à 2ppm de nitrate de cadmium) ainsi qu'un blanc.

Pour l'échantillon blanc, aussi bien pour l'analyse du plomb que celle du cadmium, nous avons obtenu une absorbance quasiment nulle et un DSR supérieur à 5 %. Ceci est en accord avec les valeurs attendues, c'est donc satisfaisant.

En ce qui concerne les autres échantillons intéressants à exploiter, nous avons tout d'abord la « peinture G » pour laquelle nous avons obtenu une concentration en plomb de 6,3724 ppm et une concentration en cadmium de 0.0636 ppm, avec dans les deux cas un DSR convenable. Nous avons également l'échantillon « bracelet » qui a une concentration de 1.4255 ppm en plomb et de 0.0480 ppm en cadmium.

On remarque que pour ces deux échantillons de jouets la concentration en plomb est au-dessus de la teneur maximale autorisée et de la limite de détection.

L'analyse nous donne également une valeur en plomb de 0.0409 ppm pour l'échantillon « porte voiture », cependant nous avons un DSR élevé qui peut être expliqué par le fait que cette valeur est très inférieure à la limite de détection et de quantification qui sont respectivement égales à 0.1374 ppm et à 0.4580 ppm (calculs dans le paragraphe « test technique »). Les résultats obtenus pour cet échantillon ne sont donc pas exploitables.

Il en est de même pour deux autres échantillons : « peinture miroir » ainsi que « Ferrari jaune ». En effet on obtient une concentration en cadmium de 0.0009 ppm pour « Peinture Miroir » et 0.0015 ppm pour « Ferrari Jaune », et une concentration en plomb nulle.

Concernant tous les échantillons restants, c'est-à-dire « peinture M », « Voiture police », « Ombre paupière », « Gloss », « peinture rouge », peinture bleue », « bague », « Mecano », « moto » et « micromachine », ils présentent une absorbance quasiment nulle et donc une concentration négative en plomb et en cadmium (cf annexe tableau).

Enfin, nous avons également réalisé des tests pour vérifier la fiabilité de nos analyses. Pour cela, nous avons préparé des échantillons de concentration connue en utilisant des sels différents. En effet, nos étalons étaient conçus à partir de nitrate de plomb et d'acétate de cadmium. De ce fait, pour ces tests, nous avons utilisé de l'acétate de plomb et du nitrate de cadmium. Les résultats obtenus ne sont pas probants. En effet, bien qu'ayant un résultat acceptable pour le cadmium (1.8242 ppm obtenu pour 2ppm attendu), nous avons obtenu une concentration de 3.6923 ppm pour l'acétate de plomb pour une concentration attendue de 5 ppm.

### **3.5. Comparaison entre une enquête de l'association « 60 millions de consommateurs » et nos expériences.**

⇒ *Résultats enquête de l'association « 60 millions de consommateurs », annexe 6.9*

Suite aux problèmes concernant la sécurité des enfants, l'Institut National de la Consommation «60 millions de consommateurs » a décidé de mener une analyse sur 66 jouets.



Au final, l'expérience a permis de montrer que 30 de ces jouets renferment des substances chimiques dangereuses. Nous allons nous intéresser ici à la recherche des métaux lourds qu'ils ont effectués au sein de ces jouets et nous allons essayer de faire un rapprochement avec les différentes analyses que nous avons menées.

L'étude de l'association « 60 millions de consommateur » a révélé la présence d'antimoine, d'arsenic, du baryum, du cadmium, du chrome, du plomb, du mercure et du sélénium. Pour notre part, au total, nous pouvons déjà dire que sur 15 échantillons de jouets analysés, nous avons eu deux cas concluants d'après les valeurs limites concernant la teneur en métaux lourds dans les jouets. L'association « 60 millions de consommateurs » quant à elle a eu cinq résultats positifs sur les 25 jouets analysés (pour l'étude du plomb et du cadmium).

De plus, tout comme nous, ces résultats se sont avérés positifs uniquement pour le plomb. Nous pouvons encore constater un rapprochement dans les taux de résultats trouvés. En effet, l'association « 60 millions de consommateur » a eu un résultat positif dans 20 % des cas alors que nous avons eu des résultats positifs dans 13.33 % des cas. La différence entre ces deux taux peut être due à des techniques de manipulations moins professionnelles.

Deux grands types de jouets contiennent ces éléments : les jouets en bois et les maquillages pour enfants. Les jouets en bois sont revenus à la mode ces dernières années car ils dégagent un côté naturel et écologique. Cependant, derrière l'image véhiculée par ces jouets se cachent des métaux lourds particulièrement dans les peintures. Sur les jouets testés par l'association « 60 millions de consommateurs », 6 articles contenaient du baryum mais aussi du plomb, du sélénium et de l'antimoine en quantité moins importante. Le plus mauvais élève de cette expérience est la valise puzzle magnétique Janod qui comptait 4 de ces métaux lourds.

Les maquillages, tatouages et peintures pour enfant ne dépendent pas de la réglementation sur les jouets or les substances chimiques présentes dans ces produits sont en contact direct avec la peau. Sur les 5 coffrets de maquillage testés par l'association seule la boîte « La Belle au bois dormant » de Smoby ne contenait pas de métaux lourds. En effet du Baryum a été détecté dans les 4 autres coffrets : maquillage d'Halloween (MGM Supertoy International), 2 petits ensembles de maquillage de la marque Miss plus un coffret. Du plomb a encore été découvert dans un des coffrets Miss.

Dans notre cas, les expériences que nous avons réalisées ont révélé la présence de plomb dans de la peinture qui certes ne provenait pas d'un jouet pour enfant mais qui pourrait bien se retrouver à l'intérieur de notre maison. Notre deuxième résultat positif provient d'un bracelet en métal pour enfant. Ces deux échantillons présentaient donc un résultat positif en plomb. Pour notre part, les métaux lourds dans les jouets se situaient plutôt dans de la peinture et du métal.

Cependant il ne faut pas oublier que dans cette enquête, les ingénieurs de l'association « 60 millions de consommateurs » et nous-mêmes avons seulement testé la présence des métaux lourds mais la toxicité des produits dépend de la capacité des métaux à migrer dans l'organisme.



## 4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

### \*Conclusions sur le travail réalisé

En conclusion à ce projet, nous pouvons dire que la présence de métaux dans les jouets n'est pas un fait rare. En effet, chaque semaine des rapports de RAPEX signalent la présence de substances toxiques dans les jouets.

L'ensemble des expériences que nous avons réalisées à l'aide de jouets bon marchés que l'on peut trouver dans les grandes surfaces ou grâce à de vieux jouets de notre enfance, ne nous a heureusement pas conduit à beaucoup de résultats positifs.

Cependant comme le montre notre comparaison avec l'étude de l'association « 60 millions de consommateurs », nos résultats restent proches de ceux des professionnels. L'écart constaté entre ces résultats est peut-être dû à notre appareil qui n'était sans doute pas assez sensible pour la réalisation de notre projet. On pourrait encore prendre en considération, la différence de niveaux qu'il existe encore entre les ingénieurs qui ont réalisées ces expériences et nos facultés à manipuler en laboratoire.

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

- Conclusion du groupe

Cette EC de P6 aura eu pour but principal de consolider notre capacité à travailler en groupe autour d'un projet commun. En effet, cet aspect du travail, représentera une part considérable de notre future profession d'ingénieur. Il est donc important de connaître l'organisation d'un groupe afin d'arriver à des objectifs communs. Nous avons alors essentiellement appris à communiquer afin d'avancer dans notre projet mais nous avons également appris à nous partager les tâches afin que chacun soit impliqué dans celui-ci à sa juste valeur.

Au cours de ce projet, nous avons pu nous intéresser à un problème peu connu pour des jeunes de notre âge. En effet, nous ne sommes pour l'instant pas vraiment confrontés à ce genre d'inquiétude quant à la santé de nos enfants. Nous avons donc découvert que, malgré les nombreuses réglementations en vigueur censées empêcher l'intoxication des individus par ingestion de certaines substances nocives, il était encore possible de trouver des métaux lourds dans les jouets.

Nous avons alors appris comment il était possible de contrôler les teneurs de ces métaux à l'aide de différents tests que nous avons mis au point en nous basant sur des sources bien précises. Il ne s'agissait donc pas seulement d'un apport expérimental mais également d'un apport théorique de connaissances.

De plus ce projet de P6 nous aura permis de mettre en pratique nos connaissances en chimie des deux premières années de cycle STPI. Il nous aura aussi été possible de découvrir la chimie d'une autre façon car nous nous retrouvions plus indépendants qu'à l'habituel. Plus particulièrement, les différentes expériences que nous avons réalisées auront pu nous aider à entrevoir des applications industrielles de la chimie.



- Benjamin REcart-CONORT

Ce projet s'étalant sur tout le semestre m'a permis de bien comprendre ce que nous faisons et pourquoi nous le faisons, d'avoir du recul sur notre projet. Par ailleurs ce projet se faisant en groupe, cela nous a demandé une certaine autonomie lors de la préparation et de l'analyse des échantillons. Enfin le matériel mis à notre disposition ainsi que le fait de travailler dans le bâtiment Darwin furent des avantages à ce projet.

- Claire BERTHELOT

Ce projet était très instructif puisque très complet. En effet, il s'inscrit pleinement dans notre formation d'ingénieur. Le métier d'ingénieur demande de la réactivité, un esprit d'analyse et de synthèse et requiert également de savoir s'intégrer au sein d'une équipe. Pour ce projet, nous étions sept pour réfléchir et œuvrer ; il a fallu établir le protocole et obtenir des résultats exploitables. C'était donc, selon moi, une expérience très enrichissante.

- Julie DAMAY

De par ma fonction de secrétaire, j'ai appris à rendre compte de la façon la plus claire des informations les plus importantes citées au long de la réunion du groupe afin de garder une trace écrite pour d'éventuels besoins ultérieurs mais également pour permettre aux personnes absentes de se tenir au courant de l'avancée du projet. Les différentes manipulations en laboratoire m'auront permis d'améliorer ma capacité à travailler de manière autonome, ce qui est entièrement bénéfique pour ma poursuite d'étude. De plus, ce travail m'aura permis de conforter mon désir de devenir ingénieur et plus particulièrement ingénieur chimiste. Pour terminer, la participation à un tel projet m'aura permis d'apprendre à faire confiance aux personnes de mon équipe et de découvrir qu'en répartissant l'ensemble des tâches, chaque collaborateur fait ensuite part de ses connaissances aux autres et le travail en est d'autant plus riche.

- Mélanie MARTINS

Je voudrais tout d'abord mettre en avant ce qui m'a paru comme le point le plus important de ce projet, c'est-à-dire l'apprentissage d'un travail de groupe en autonomie. Nous avons appris ensemble à monter un projet, des premières recherches jusqu'à l'exploitation des résultats, en passant par les manipulations nous avons travaillé tous ensemble afin de surmonter les difficultés rencontrées et atteindre nos objectifs. Nous avons donc, en plus d'avoir appris à manipuler de nouveaux instruments, appris à être autonome, responsable tout en apprenant le travail de groupe. En tant que chef de projet je me suis efforcée d'organiser notre travail afin que nous soyons le plus efficace possible et j'ai pu me rendre compte qu'il n'est pas évident de faire avancer tout un groupe dans la même direction, tout en prenant en compte les idées de chacun. De plus, ce projet m'a doublement conforté dans mon choix d'orientation, voulant m'orienter vers le département chimie, ce projet m'a permis de découvrir le fonctionnement dans les salles de TP, mais également de me conforter sur le choix du métier d'ingénieur, car j'ai réellement apprécié la construction de ce projet collectif.





- Mickaël DEPREZ

Personnellement, ce projet de chimie m'a apporté tout ce que je pouvais attendre d'un projet, à commencer par le travail en groupe, très important pour la suite de nos études et pour notre futur métier d'ingénieur. En effet, c'est le point le plus important du projet selon moi, le fait de travailler en groupe en prenant en compte les considérations de chacun a été un élément déterminant de ce projet. Le fait que ce projet concerne la chimie a aussi été important, il s'est trouvé être en adéquation avec la formation que nous recevons dans la thématique CFI et nous a permis de manipuler et d'utiliser du matériel que nous serons amené à utiliser par la suite si nous continuons dans le département. Ce projet n'a donc été que bénéfique pour moi, m'apportant à la fois un aperçu du travail collectif mais également de l'autonomie quant aux manipulations en laboratoire, il m'a donné un aperçu de ce qui m'attend pour la suite des études.

- Mylène GRENIER

Pour ma part, ce projet m'aura semblé particulièrement intéressant puisqu'il nous aura permis de réaliser des expériences de chimie avec une autonomie supplémentaire que durant les TP de chimie des autres EC de chimie. De plus, nous avons pu mettre nos connaissances en chimie en pratique et ainsi découvrir un aspect concret de cette matière. Ce projet a encore été très instructif et nous a permis d'apprendre à travailler en équipe et de comprendre qu'avec une bonne organisation, il était possible d'atteindre nos objectifs. Cela m'a permis de me conforter dans mon choix d'orientation vers le métier d'ingénieur.

- Nicolas FAJARDO

Ce projet a été très enrichissant sur le fait qu'il nous a permis d'être confrontés au travail de groupe, bien que cela ne soit pas toujours facile. Il m'a permis de consolider mon opinion de ce qui nous attend plus tard après la fin de nos études. En effet, en plus d'avoir des connaissances scientifiques, le métier d'ingénieur demande aussi des capacités à travailler en équipe, faire part de son savoir-faire, travailler en autonomie, doubler d'efforts lorsque les conditions de travail sont plutôt délicates, mais aussi valoriser le travail d'autrui afin de garder toujours une bonne dynamique de travail. Je souhaitais ajouter que ce projet m'a conforté dans mon choix d'orientation, car je suis maintenant sûr que le travail en laboratoire de chimie me plaît et j'aimerais bien rentrer dans le département CFI l'année prochaine.

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

Nous nous permettons de proposer quelques pistes dans le but de conseiller ou d'élargir le champ d'expérience de ce projet pour les futurs groupes qui souhaiteraient poursuivre ce projet de P6 :

- Nous pensons qu'il est important de travailler au moins une fois avec des échantillons dopés en métaux ou dont on est sûr qu'ils contiennent des métaux afin d'observer ce qu'il se passe si aucun des vrais échantillons ne s'avéraient positifs.
- Il serait également intéressant de prendre de vrais morceaux de métaux pour réaliser des échantillons.



- Un autre aspect qui pourrait être étudié, bien qu'il ne soit en rapport direct avec notre technique de détection, serait la digestion de jouets dans l'estomac d'un enfant (avec les conditions d'obscurité, de chaleur nécessaires).
- On pourrait aussi essayer d'élargir la gamme de métaux recherchés ou encore procéder à la recherche d'autres substances toxiques telles que les phtalates, le formaldéhyde, les colorants azoïques ou des conservateurs. Evidemment il faudrait vérifier que cela soit possible puisque cela ne se réalise pas avec les mêmes techniques de recherches et il faudrait voir si cela pourrait correspondre à un projet de P6.



## 5. REFERENCES

### 5.1. Bibliographie

#### Liens internet :

- <http://www.fda.gov/Food/ScienceResearch/LaboratoryMethods/ElementalAnalysisManualEAM/ucm204245.htm> (valide à la date du 05/06/2012)
- <http://www.fda.gov/Food/ScienceResearch/LaboratoryMethods/ElementalAnalysisManualEAM/ucm197535.htm> (valide à la date du 05/06/2012)
- <http://www.fda.gov/Food/ScienceResearch/LaboratoryMethods/ElementalAnalysisManualEAM/ucm224850.htm> (valide à la date du 05/06/2012)
- (+1 lien Mylène invalide à rajouter)
- [http://www.bureauveritas.fr/wps/wcm/connect/bv\\_fr/local/home/about-us/our-business/our-business-consumer-products/regulatory\\_bulletins/nouvelle-directive-securite-des-jouets?presentationtemplate=bv\\_master/CPS\\_full\\_story\\_presentation](http://www.bureauveritas.fr/wps/wcm/connect/bv_fr/local/home/about-us/our-business/our-business-consumer-products/regulatory_bulletins/nouvelle-directive-securite-des-jouets?presentationtemplate=bv_master/CPS_full_story_presentation) (valide à la date du 10/06/2012)

#### Articles :

- Béatrice HERAUD, « Des jouets plus sûrs sous le sapin ? », Novethic – Le media expert du développement durable, vu sur [http://www.novethic.fr/novethic/entreprises/environnement/des\\_jouets\\_plus\\_surs\\_sapin/132148.jsp](http://www.novethic.fr/novethic/entreprises/environnement/des_jouets_plus_surs_sapin/132148.jsp) (valide à la date du 05/06/2012).
- Emmanuel PEROCHON, « Des jouets non toxiques à Noël », Santé Magazine, décembre 2010.
- Victoire N'SOND et Claire WALLAERT, « Essais : trop de toxiques sous le sapin, Magazine Millions de consommateurs n°444, décembre 2009.

#### Documents PDF :

- Standard Operating Procedure for Determining Lead (Pb) and Its Availability in Children's Metal Jewelry, UNITED STATES CONSUMER PRODUCT SAFETY COMMISSION DIRECTORATE FOR LABORATORY SCIENCES DIVISION OF CHEMISTRY, [www.cpsc.gov/businfo/pbjeweltest.pdf](http://www.cpsc.gov/businfo/pbjeweltest.pdf) (valide à la date du 05/06/2012).
- Standard Operating Procedure for Determining Total Lead (Pb) in Children's Metal Products (Including Children's Metal Jewelry), UNITED STATES CONSUMER PRODUCT SAFETY COMMISSION DIRECTORATE FOR LABORATORY SCIENCES DIVISION OF CHEMISTRY, <http://www.cpsc.gov/about/cpsia/cpsc-ch-e1001-08.pdf> (valide à la date du 10/06/12)





## 5.2. Table des illustrations

<i>Figure 1: Répartition des tâches</i>	8
<i>Figure 2: Schéma d'organisation du groupe</i>	9
<i>Figure 3: Micro-onde utilisé pour la digestion</i>	10
<i>Figure 4: Spectromètre d'absorption atomique</i>	11
<i>Figure 5: Schéma explicatif du SAA</i>	12
<i>Figure 6: Tableau récapitulatif des valeurs limites en plomb et cadmium</i>	13
<i>Figure 7: Masses des sels à peser</i>	14
<i>Figure 8: Volumes à prélever à partir des solutions mères</i>	15
<i>Figure 9: Gamme d'étalonnage</i>	15
<i>Figure 10: Complément gamme d'étalonnage</i>	16



## 6. ANNEXES

## 6.1. Etude toxicologique

Produits	Symboles	Risques		Précautions
<b>Nitrate de plomb</b>	Toxique Dangereux pour l'environnement  	<i>Inhnalation</i>	Toux, mal de gorge	Ne pas rejeter à l'évier, ne pas inhaler, ne pas ingérer, évitez tout contact!
		<i>Peau</i>	Rougeur, douleur	
		<i>Yeux</i>	Rougeur, douleur	
		<i>Ingestion</i>	Nausées, vomissements	
<b>Acétate de cadmium</b>	Nocif Dangereux pour l'environnement  	<i>Inhnalation</i>	Toux, mal de gorge	Ne pas rejeter à l'évier, ne pas inhaler, ne pas ingérer, évitez tout contact!
		<i>Peau</i>		
		<i>Yeux</i>		
		<i>Ingestion</i>	Nausées, vomissements	
<b>Acide nitrique</b>	Comburant Corrosif  	<i>Inhnalation</i>	Brûlures, toux...	Évitez tout contact, manipuler sous hotte ventilée, bien se protéger
		<i>Peau</i>	Brûlures, coloration jaune	
		<i>Yeux</i>	Rougeur, douleur	
		<i>Ingestion</i>	Sensation de brûlure	
<b>Acide chlorhydrique</b>	Nocif Corrosif  	<i>Inhnalation</i>	Essoufflement, toux...	Évitez tout contact, manipuler sous hotte ventilée, bien se protéger
		<i>Peau</i>	Gelures, brûlures	
		<i>Yeux</i>	Troubles de la vue	
		<i>Ingestion</i>		



## 6.2. Protocole – Etalons

### \*Matériel

- Balance de précision
- 3 fioles de 100mL
- 6 fioles de 50mL
- Pipettes jaugées de 1, 2, 5 et 10mL

### \*Solutions

- Nitrate de plomb
- Acétate de cadmium
- Acide nitrique de qualité analytique
- Acide acétique à 4%

### \*Nettoyage de la verrerie

Il est très important de stériliser toute la verrerie utilisée grâce à de l'acide acétique à 4%. Il faut en effet éliminer toutes les impuretés dues aux précédentes manipulations avec le matériel.

### \* Plomb

Nous avons à notre disposition du nitrate de plomb de formule  $(Pb(NO_3)_2)$  et de masse molaire  $M_{Pb(NO_3)_2} = 331,20 \text{ g.mol}^{-1}$ . Or la masse molaire du plomb est de  $207,2 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Nous avons vérifié la valeur de cette masse molaire :

$$M_{Pb} + 2 \times (M_N + 3 \times M_O) = M_{Pb(NO_3)_2}$$

$$M_{Pb} = M_{Pb(NO_3)_2} - 2 \times (M_N + 3 \times M_O)$$

$$M_{Pb} = 331,20 - 2 \times (14 + 3 \times 16)$$

$$M_{Pb} = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$$

Le plomb représente donc  $\frac{207,2 \times 100}{331,2} = 62,56\%$  de la masse totale en sel.

Donc 1g de sel contient 0,6256 g de plomb.

Or nous désirons obtenir une solution mère de concentration  $1\text{g.L}^{-1}$  en plomb. Pour fabriquer une solution d'1 L, il faut peser  $\frac{1}{0,6256} = 1,598 \text{ g}$  de nitrate de plomb.

Nous nous sommes limités à la fabrication d'une solution mère de 100mL, pour cela, nous devons peser 159,8 mg de nitrate de plomb.



\*Cadmium

Nous avons à notre disposition de l'acétate de cadmium de formule  $(\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  et de masse molaire  $M_{\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 266,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Or la masse molaire du cadmium est de  $112,41 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Nous avons vérifié la valeur de cette masse molaire :

$$M_{\text{Cd}} + 2 \times (M_{\text{C}} + 3 \times M_{\text{H}} + M_{\text{C}} + 2 \times M_{\text{O}}) + 2 \times (2 \times M_{\text{H}} + M_{\text{O}}) = M_{\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$$

$$M_{\text{Cd}} = M_{\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} - 2 \times (M_{\text{C}} + 3 \times M_{\text{H}} + M_{\text{C}} + 2 \times M_{\text{O}}) - 2 \times (2 \times M_{\text{H}} + M_{\text{O}})$$

$$M_{\text{pb}} = 112,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Le cadmium représente donc  $\frac{112,5 \times 100}{266,5} = 42,21\%$  de la masse totale en sel.

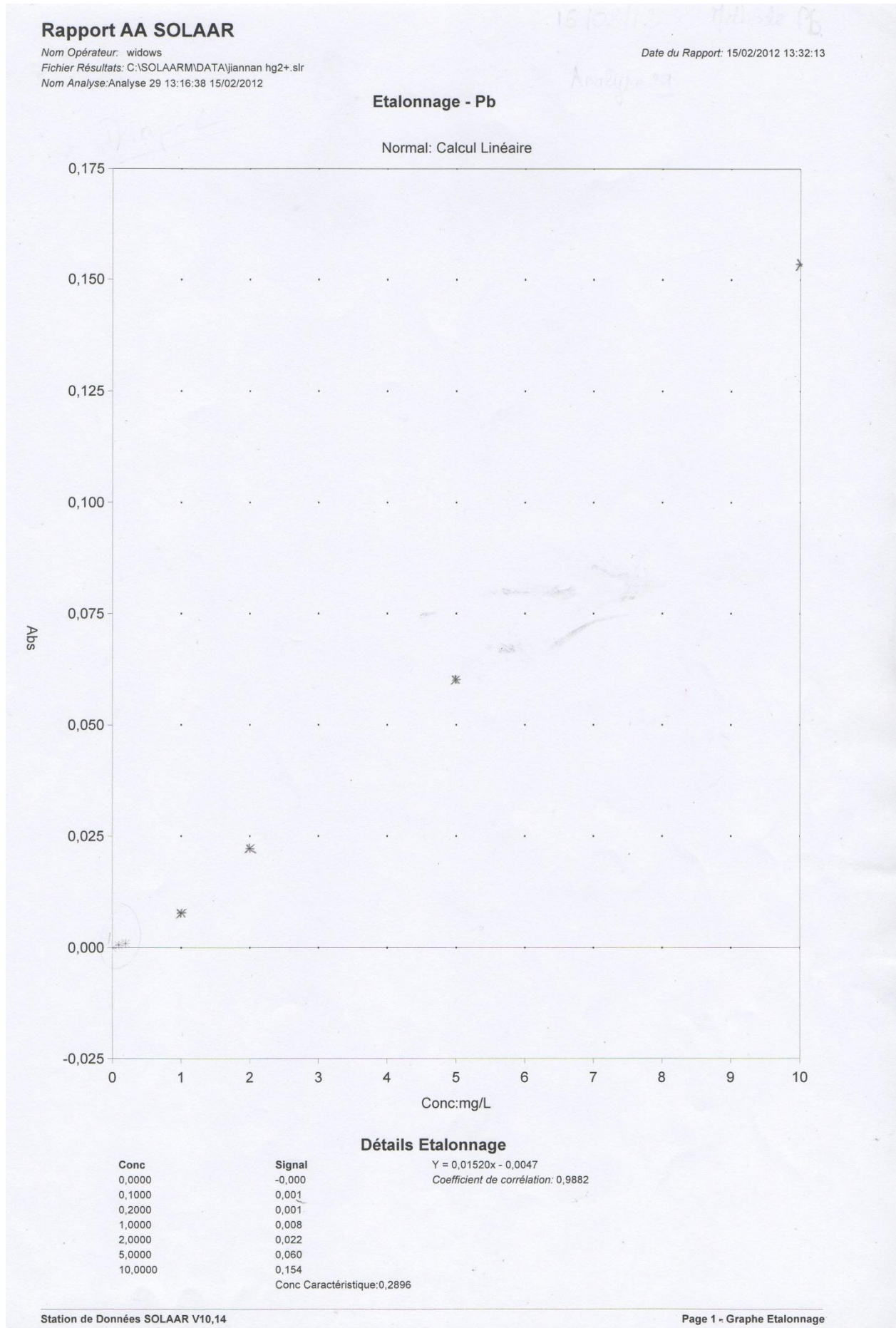
Donc 1g de sel contient 0,4221 g de cadmium.

Or nous désirons obtenir une solution mère de concentration  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  en cadmium. Pour fabriquer une solution d'1 L, il faut peser  $\frac{1}{0,4221} = 2,369 \text{ g}$  d'acétate de cadmium.

Nous nous sommes limités à la fabrication d'une solution mère de 100mL, pour cela, nous devons peser 236,9 mg d'acétate de cadmium.



### 6.3. Courbes étalonnages plomb et cadmium (1<sup>er</sup> manipulation)





## Rapport AA SOLAAR

Nom Opérateur: widows

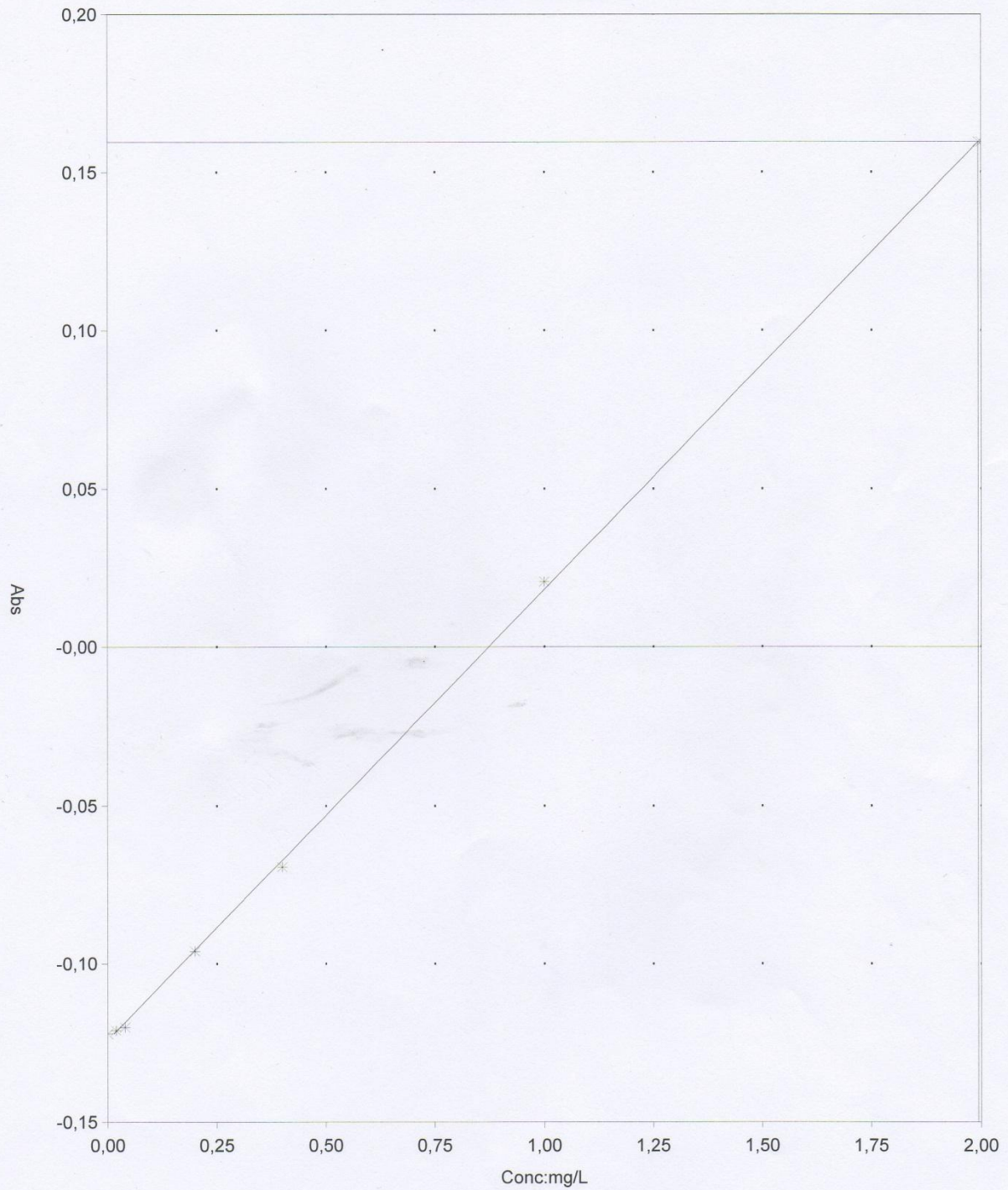
Fichier Résultats: C:\SOLAARM\DATA\alex-jess Hg.slr

Nom Analyse:Analyse 9 17:26:41 14/03/2012

Date du Rapport: 14/03/2012 17:37:23

### Etalonnage - Cd

Normal: Calcul Linéaire



### 6.4. Courbes étalonnages plomb et cadmium (nouvelle gamme d'étalonnage)

#### Rapport AA SOLAAR

Nom Opérateur: widows

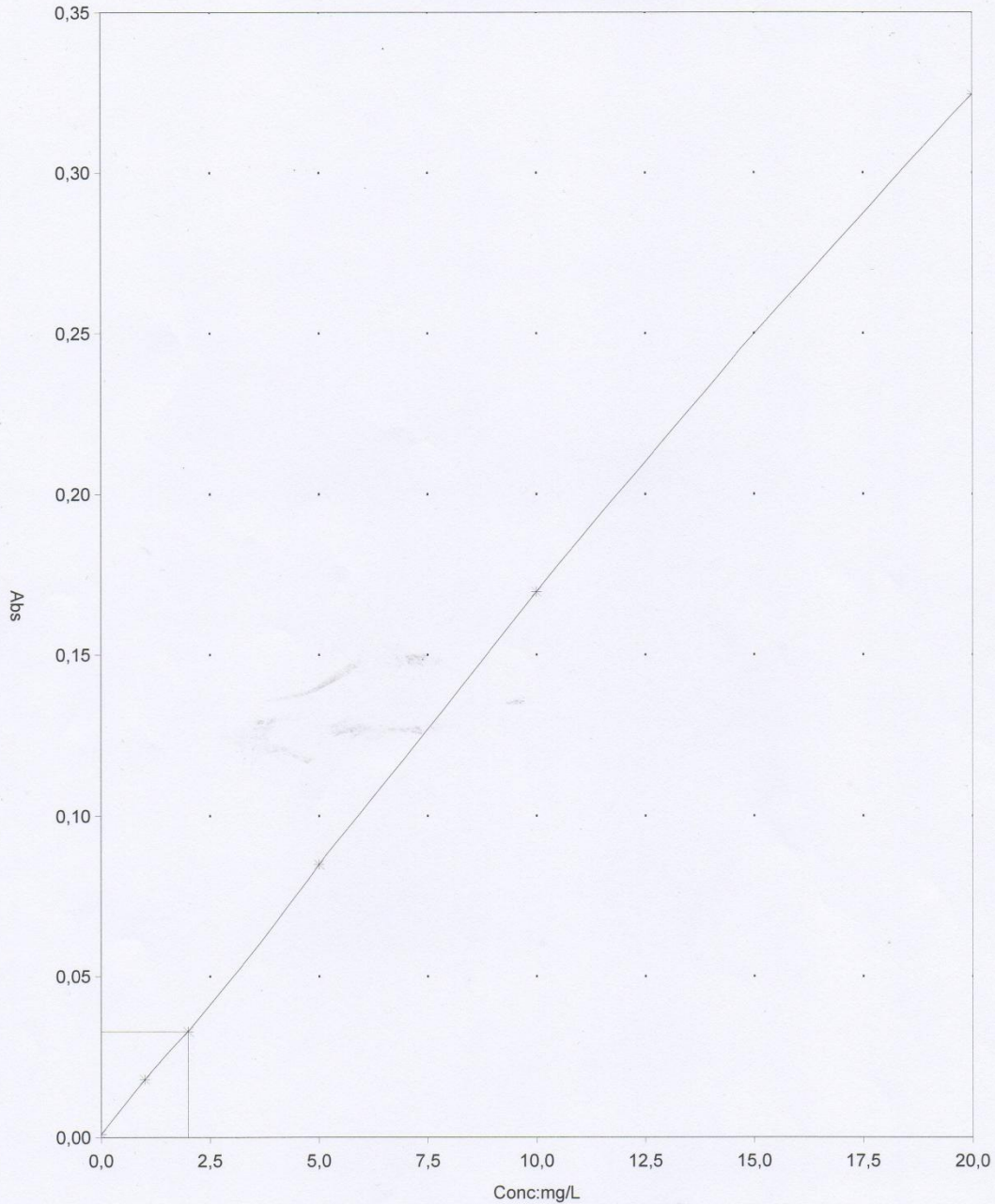
Date du Rapport: 20/04/2012 08:39:41

Fichier Résultats: C:\Documents and Settings\widows\Mes documents\flamme\dequidt-sanchez-28-03.slr

Nom Analyse: Analyse 18 08:15:00 20/04/2012

#### Etalonnage - Pb

Normal: Courbe Ségmentée



#### Détails Etalonnage

Conc	Signal
0,0000	0,001
1,0000	0,018
2,0000	0,033
5,0000	0,085
10,0000	0,170
20,0000	0,324

Courbure Minimale: -4%  
 Courbure Maximale: 7%  
 Conc Caractéristique: 0,2582

### Rapport AA SOLAAR

Nom Opérateur: widows

Fichier Résultats: C:\Documents and Settings\widows\Mes documents\flamme\dequidt-sanchez-28-03.slr

Nom Analyse:Analyse 19 08:51:40 20/04/2012

Date du Rapport: 20/04/2012 09:05:25

#### Etalonnage - Cd

Normal: Calcul Linéaire



#### Détails Etalonnage

Conc  
0,0000  
0,2000  
0,4000  
1,0000  
2,0000  
4,0000

Signal  
0,015  
0,039  
0,065  
0,150  
0,287  
0,512  
Conc Caractéristique:0,0351

Y = 0,12543x + 0,0190  
Coefficient de corrélation: 0,9975

## 6.5. Protocole – Echantillons

### *\*Matériel*

- Pince coupante
- Four micro-ondes
- Balance de précision
- Fioles de 50mL
- Tubes en téflon adaptés au four

### *\*Solutions*

- Acide chlorhydrique (de qualité analytique)
- Acide nitrique (de qualité analytique)

### *\*Recommandations*

Les opérations suivantes doivent être effectuées dans un environnement propre pour réduire les chances de contamination.

Attention aux impuretés dans les solutions d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique ! Il y a des éléments que l'on ne souhaite pas doser. Il faut donc choisir des solutions de qualité analytique.

Ces manipulations sont à effectuer pour chaque échantillon à analyser, ainsi que les blancs qui vont être passés également au spectromètre.



## 6.6. Protocole – Dopage échantillons

Attention : faire 3 solutions de dopage pour l'élément plomb et cadmium pour la rentabilité.

### *\*Dopage solution plomb :*

On dispose d'une solution échantillon de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ . Nous allons la diluer afin qu'elle ait une concentration de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Facteur de dilution = 200

- 5 mL dans 100mL
- 5mL dans 50mL

Prélever 10 mL de cette solution à  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  et transvaser ce volume dans un bêcher sec et propre.

On va doper celui-là à +5ppm en Pb.

**Masse à ajouter** =  $5 \times 10. 10^{-3} = 5. 10^{-2} \text{ mg}$

Volume à prélever de la solution mère en Pb à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  ( $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ )

**V prélevé** =  $\frac{5.10^{-2}}{1000} = 5. 10^{-5} = 0,05 \text{ mL} = 50\mu\text{L}$

Éventuellement, le faire au-dessus d'une balance et vérifier que le volume prélevé équivaut à 50 mg.

### *\*Dopage solution cadmium :*

On dispose d'une solution échantillon de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ . Nous allons la diluer afin qu'elle ait une concentration de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Facteur diminution = 1000 =  $100 \times 10$

- 1 mL dans 100 mL
- 1 mL dans 10 mL

Prélever 10 mL de cette solution à  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  et le transvaser dans un bêcher propre et sec. On va doper à un 1 ppm en Cd.

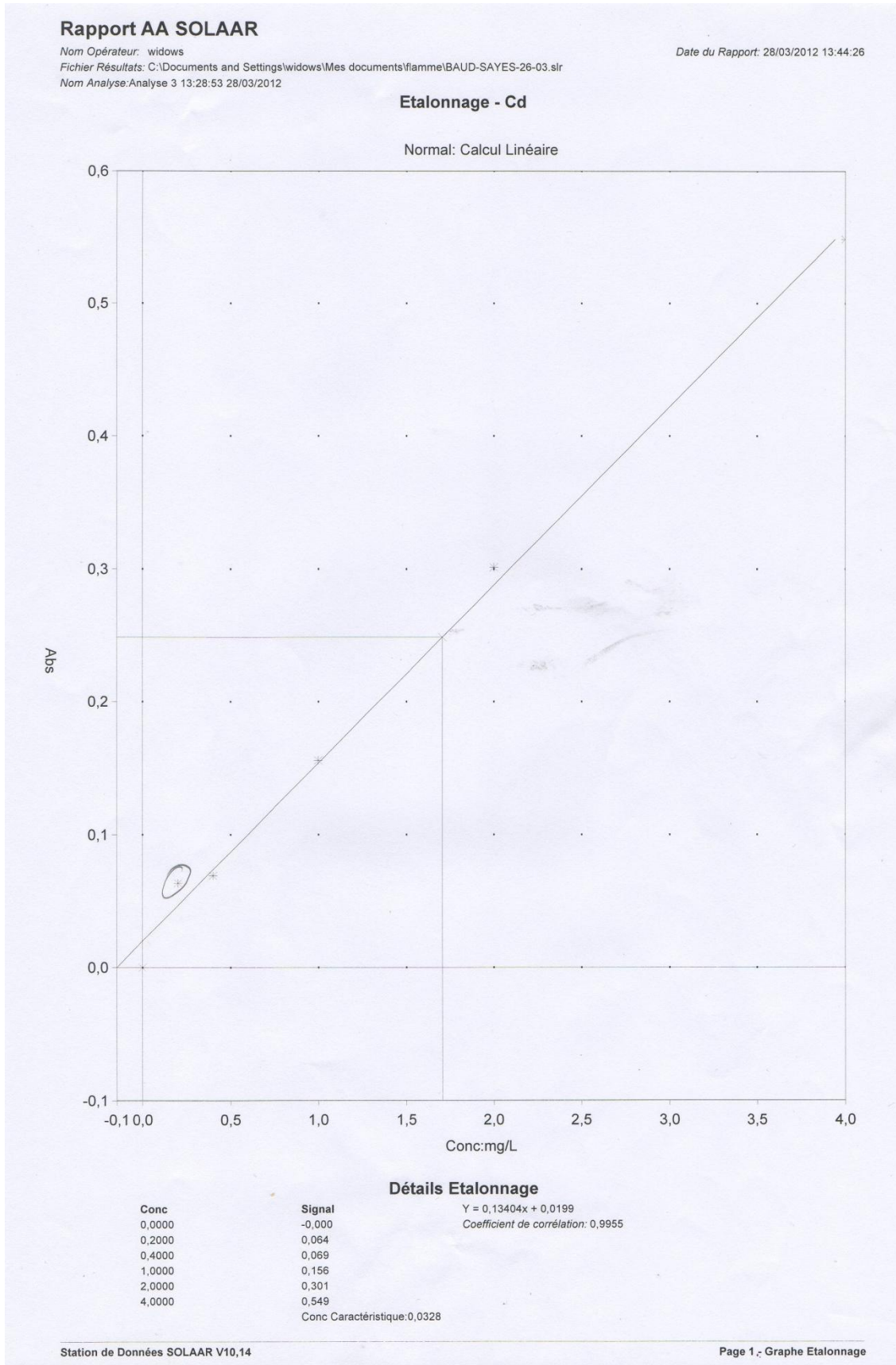
**Masse à ajouter** =  $1 \times 10. 10^{-3} = 0,01 \text{ mg}$

Volume à prélever de solution mère en Cd à  $1 \text{ g.L}^{-1}$

**V prélevé** =  $\frac{0,01}{1000} = 1. 10^{-5} = 1\mu\text{L}$



### 6.7. Courbe d'étalonnage du 28 mars



### 6.8. Liste des échantillons

Bague		
Bracelet		
Ferrari jaune		
Ferrari rouge		
Gloss		
Mécano		
Micro-machine		
Miroir		
Moto		
Ombre à paupière		
Porte voiture		
Voiture		
Voiture police		



## 6.9. Résultats enquête de l'association « 60 millions de consommateurs »

Description	Marque/fabricant	Prix indicatif	Lieu indicatif d'achat	Composés détectés
Bracelet en bois peint	Vilac	2,75 €	Petit magasin	Formaldéhyde
Puzzle bois 7 pièces animaux		2,80 €	Petit magasin	Formaldéhyde
Puzzle magnétique bois Ma valise puzzle magnétique 9 pièces + 18 mois	Janod	18,50 €	La Grande Récré	Baryum, antimoine, plomb, selenium, formaldéhyde
Calendrier cube Fou d'bois	CP International	6,60 €	Petit magasin	Baryum, formaldéhyde
Boikido eco-friendly «Gaston le hérisson» A empiler + 18 mois Imprimé à l'encre de soja	Boikido	15 €	La Grande Récré	Baryum
Crocodile bois Labiboule animaux + 12 mois	Okoia Addendo	10 €	La Grande Récré	Baryum
Alphabet & number blocks 24 pièces + 1 an	Pintoy	22 €	BHV	-
Marionnette Jumping Jack + 3 ans	Sevi 1831	21 €	BHV	Formaldéhyde
Le couineur Louna + 1 an	Moulin Roty	9,90 €	BHV	Baryum, formaldéhyde
Voiture rouge + 5 ans	Jejura	15,80 €	BHV	Plomb
Ours en bois empilable	La Malle aux jouets	10 €	Carrefour	-
Tortue puzzle bois multicolore	LudiBois	6 €	Carrefour	Baryum, plomb, formaldéhyde
Puzzle + 1 an	Goula	7,99 €	ToysRus	Formaldéhyde
Puzzle + 2 ans	Universe of Imagination Geoffery Inc.	5,99 €	ToysRus	Formaldéhyde
25 tampons de bois et encreurs	Universe of Imagination Geoffery Inc.	9,99 €	ToysRus	Plomb

Nom et description	Marque/fabricant	Prix indicatif	Lieu indicatif d'achat	Composés détectés
Maquillage Halloween Maquille toi et effraie tes amis pour fêter Halloween	MGM Supertoy International	3,25 €	Petit magasin	Baryum
Petit ensemble maquillage Fard à joues, brillant à lèvres, vernis à ongles, brillant à lèvres pailleté, rouge à lèvres + 7 ans	Miss	3 €	La Grande Récré	Baryum
Petit ensemble maquillage Fard à joues, ombres à paupières + 7 ans	Miss	3 €	La Grande Récré	Baryum, plomb
Maquillage «La Belle au bois Dormant» Disney Princess + 3 ans	Smoby	5,90 €	BHV	-
Mon maquillage	Potentier	5,50 €	Carrefour	Baryum





Nom et description	Marque/fabricant	Prix indicatif	Lieu indicatif d'achat	Composés détectés
Peinture au doigt + 3 ans - Très facile	Wooz'art	8 €	La Grande Récré	-
Super gouache verte Prête à l'emploi Super lavable + 2 ans	Giotto Be-bé	3,50 €	La Grande Récré	MI, BIT
Tatouage Super Tatoo Hannah Montana + 6 ans	Giochi preziosi	26,90 €	La Grande Récré	-
Ma super machine à tattoo	Potentier	15 €	La Grande Récré	-
Peinture au doigt Mini kids Kit de peinture au doigt lavable + 2 ans	Crayola	15 €	BHV	-

MI : 2-methylisothiazol-3(H)-one

BIT : benzisothiazolinone



## 6.10. Propositions de sujets de projets (en lien ou pas avec le projet réalisé)

Propositions de sujets de projets sous réserve qu'ils soient faisables :

- Etude de la digestion des métaux lourds dans un estomac d'enfant
- Recherche de colorants azoïques dans les jouets
- Recherche de conservateurs dans les jouets
- Recherche de formaldéhyde dans les jouets
- Recherche de phtalates dans les jouets
- Recherche de produits toxiques dans des aliments

