

# Les métaux lourds dans les jouets

La sécurité des jouets doit être garantie. Tel est ce qu'exige la directive européenne 88/378/CEE dans laquelle sont clairement spécifiées les valeurs limites pour des substances comme l'arsenic, le plomb, le cadmium ou l'antimoine. Les quantités de métaux lourds contenus dans les jouets ne doivent présenter aucun risque pour la santé des enfants. Or ces derniers mois, des nouvelles rapportées dans la presse ont évoqué la détection de teneurs en métaux lourds dangereuses pour la santé. Plus les cas signalés sont nombreux, plus l'incertitude des consommateurs augmente, ce qui justifie donc un contrôle sans failles dans l'intérêt des fabricants.

## Du broyage à l'analyse

La méthode particulièrement appropriée pour l'analyse des métaux lourds dans les plastiques est la **spectrométrie d'absorption atomique (AAS)**, une technique dont la mise en œuvre est simple et économique et qui donne des résultats exacts et précis. Comme d'habitude l'AAS permet seulement l'analyse de substances dissoutes, il importe au préalable de broyer puis de désagréger les échantillons en les soumettant à une digestion. C'est ainsi que la préparation des échantillons dure en principe nettement plus longtemps que l'analyse proprement dite ; elle est en outre une source d'erreurs à ne pas sous-estimer. Lorsqu'un échantillon est par exemple broyé avec des ciseaux de bureau ou un robot de cuisine, le risque de contamination est important et les résultats obtenus sont fatalement faux.

Dans cet article, c'est sur l'exemple d'une poupée que nous décrivons la marche à suivre pour préparer correctement des échantillons jusqu'à l'obtention des résultats. Nous analysons également des matériaux de référence disponibles sur le marché afin de vérifier la justesse du procédé.



### BROYEUR À COUTEAUX HAUTE PERFORMANCE SM 2000

- Matière chargée : molle, mi-dure, caoutchouteuse, élastique, fibreuse
- Granulométrie initiale : < 60 x 80 mm
- Granulométrie finale : 0,25 – 20 mm



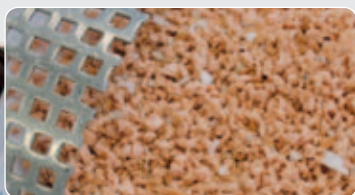
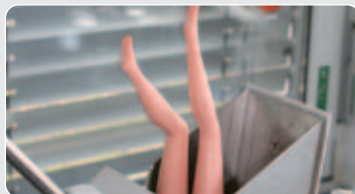
### VIBRO-BROYEUR MM 400

- Matière chargée : dure, mi-dure, molle, cassante, élastique, fibreuse
- Granulométrie initiale : ≤ 8 mm
- Granulométrie finale : ~ 5 µm

## Pré-broyage et broyage fin de l'échantillon



SM 2000



La poupée doit d'abord être démontée et dissociée en trois groupes d'analyse différents : corps, cheveux et vêtements.

Le **corps de la poupée** est avant tout soumis à un pré-broyage jusqu'à une finesse d'env. 3 à 4 mm. Un broyeur tout indiqué est le **broyeur à couteaux haute performance SM 2000** dont les lames de coupe en métal dur décalées et le puissant moteur d'entraînement permettent le broyage vigoureux de mélanges même très hétérogènes. L'étape suivante consiste en la division représentative de l'échantillon avec le diviseur d'échantillons rotatif PT 100 qui se distingue par sa très grande précision de division. La fraction d'échantillon obtenue doit ensuite être finement broyée, le **broyeur ultra-centrifuge ZM 200** s'avérant ici d'une efficacité remarquable. L'appareil broie l'échantillon vite et en douceur jusqu'à l'obtention d'une granulométrie

## Digestion par micro-ondes



© CEM GmbH

La digestion ou dissolution est l'étape intermédiaire entre la préparation mécanique de la poupée et l'analyse finale des échantillons à l'état liquide. L'objectif essentiel de la digestion est la désagrégation complète de l'échantillon pour obtenir une solution digérée qui contient tous les éléments et composés significatifs dans une quantité inchangée. Les substances inorganiques doivent être entièrement transformées en composants solubles et les substances organiques entièrement minéralisées.

De nos jours, il est non seulement dépassé mais aussi peu efficace de faire bouillir l'échantillon des heures durant sur une plaque chauffante, dans des acides minéraux concentrés. Les systèmes modernes de digestion par micro-ondes sont en mesure de désagréger l'échantillon solide en un bref laps de temps. Cet avantage temporel résulte du chauffage direct de la solution par les micro-ondes, du refroidissement rapide lorsque la digestion est terminée et de l'atteinte de températures nettement supérieures au point d'ébullition normal des acides de digestion.

Pour l'analyse des éléments traces, le procédé de digestion doit en outre satisfaire aux exigences suivantes :

- La digestion doit être **facile** à réaliser, c.-à-d. sans grand volume de travail ni appareillages compliqués.
- La digestion doit être **sécurisée**, c.-à-d. que l'appareil de digestion doit disposer de toute une série de dispositifs de sécurité.
- La digestion doit être **adaptée de manière optimale à l'ensemble de la procédure d'analyse** de sorte que, par exemple, aucun changement de la composition de la matrice ne soit occasionné par les acides de digestion.
- Il doit être possible de saisir et commander les paramètres de digestion de manière à garantir des **conditions de digestion reproductibles**.

Chaque groupe d'analyse ainsi broyé de la poupée (respectivement env. 500 mg) est mélangé dans le récipient de digestion avec 10 ml d'acide nitrique. La méthode de digestion est ensuite lancée depuis un PC. L'évolution de la température de tous les échantillons est mesurée continuellement et régulée en fonction du déroulement de la réaction. Ceci peut être simultanément observé dans le profil de la digestion. Au bout de **seulement 30 minutes**, les échantillons sont dissous et peuvent être complétés jusqu'au volume nominal requis pour l'analyse spectrométrique.

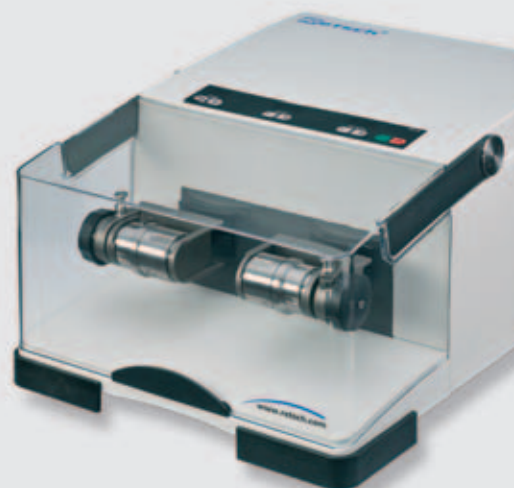


© CEM GmbH

inférieure à 200 µm. De la **glace sèche** est ajoutée **comme adjuvant de broyage** afin d'améliorer les propriétés de cassure et d'éviter la perte des substances très volatiles suite à un échauffement par friction.

Pour les **cheveux et la robe de la poupée**, l'appareil recommandé est le **vibro-broyeur MM 400** qui permet en l'espace de 1 à 2 minutes de broyer à des fins d'analyse une quantité d'échantillon de jusqu'à 40 ml. Avant d'être mis en place dans le broyeur, les bols de broyage remplis et vissés doivent avant tout être **prérefrigérés dans de l'azote liquide**.

Tous les broyeurs évoqués ici disposent d'outils de broyage pour le broyage **sans métaux lourds** afin d'éviter tout risque de contamination de l'échantillon pour l'analyse ultérieure.



MM 400

## Analyse

Les échantillons sont mesurés par le recours à la spectrométrie d'absorption atomique (AAS) avec tube en graphite afin de garantir une faible limite de détection. Pour ce faire, 5 à 50 microlitres de la solution échantillon sont placés dans un four graphite dont on augmente la température par paliers successifs jusqu'à ce que l'échantillon soit atomisé. Les spectromètres modernes permettent, avec des lampes fixes et un miroir actionné par un moteur, de déterminer quantitativement et automatiquement plusieurs éléments, en un minimum de temps.

La poupée a été analysée en vue de déceler la présence des métaux lourds toxiques arsenic (As), cadmium (Cd), plomb (Pb) et antimoine (Sb).

Les résultats obtenus sont les suivants :

Élément	Robe	Cheveux	Corps
	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Arsenic	-	-	-
Cadmium	-	-	31 ± 1
Plomb	-	-	-
Antimoine	32 ± 3	-	-

Du cadmium est décelé dans le corps de la poupée et de l'antimoine dans la robe. Les concentrations détectées sont certes inférieures aux valeurs limites recommandées pour les jouets (Cd : 75 mg/kg, Sb : 60 mg/kg) mais la valeur de l'antimoine contenu dans la robe de la poupée dépasse toutefois légèrement la concentration limite (30 mg/kg) spécifiée par l'Oeko-Tex Standard 100, un label de contrôle facultatif dont peuvent être pourvus les textiles particulièrement pauvres en substances nocives.

Pour vérifier la justesse de tout le procédé mis en œuvre, des matériaux de référence ont également été analysés, soit 5 échantillons de plastique à différentes teneurs en cadmium mis à disposition par l'Association allemande de l'Industrie automobile (VDA).

Échantillon	Teneur certifiée	Valeur mesurée
	mg/kg	mg/kg
1	114,6 ± 2,1	114,0 ± 1,0
2	40,9 ± 1,2	40,5 ± 0,6
3	75,9 ± 2,1	75,7 ± 1,0
4	197,9 ± 4,8	196,8 ± 1,3
5	407 ± 12	403 ± 6



© Varian Inc

Le fait que les valeurs mesurées (valeurs moyennes obtenues à partir de trois digestions indépendantes par micro-ondes) coïncident très bien avec les valeurs de référence amène à conclure que la méthode présentée ici pour l'analyse des métaux lourds dans les jouets fournit en peu de temps des valeurs exactes et parfaitement reproductibles.