


| | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------|
|  Health Santé Canada Canada | Title of publication-Titre de la publication Laboratoire de la sécurité des produits Manuel de référence Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire | Page C08-1 | Effective En vigueur 2000-10-25 |
| Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre Partie B : Section des méthodes d'essai; méthode C-08 ANALYSE DU PLOMB LESSIVABLE DANS LES PRODUITS DE CONSOMMATION MÉTALLIQUES QUI PRÉSENTENT UN RISQUE D'INGESTION | | | Amendment number- Numéro de la modification 26 |

1 PORTÉE


- 1.1 La présente méthode est une procédure générale pour analyser la quantité de plomb libérée des produits de consommation métalliques (bijoux, figurines) qui présentent un risque d'ingestion. Les jouets, les bijoux et les figurines qui ne font pas entièrement dans le cylindre droit tronqué (cylindre pour petites pièces) ne sont pas analysés parce qu'ils ne présentent aucun risque d'ingestion. Les échantillons de matériel de moins de 10 mg ne sont pas analysés.

2 DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE

- 2.1 *Standard Practice for Use of the Terms Precision and Bias in ASTM Test Methods*. vol. 14.02, ASTM 177-90a, pp.79-90, 1998.
- 2.2 *Standard Practice for Intralaboratory Quality Control Procedures and a Discussion on Reporting Low-Level Data*. vol. 1.01, norme D4210-89 de l'ASTM, pp. 412-419, 1998.
- 2.3 John Keenan Taylor, *Quality Assurance of Chemical Measurements*. Lewis Publishers, Inc., 328 p., 1987.
- 2.4 Norme britannique, *Safety of Toys*, partie 3, *Specification for migration of certain elements*, BS EN71-3:1995
- 2.5 M. Lanouette, *Determination of Lead Released by Metallic Consumer Product Which poses a Hazard from Ingestion*, Laboratoire de la sécurité des produits, rapport de projet 99-0515 (octobre 2000).

3 RÉACTIFS ET APAREILLAGE

- 3.1 Pipettes Pipetman (Gilson) de 100 µL, 200 µL et 1000 µL
- 3.2 Spectrophotomètre d'absorption atomique en mode de flamme (SAAF; seuil de détection de 0,050 ppm)
- 3.3 Feuille de plomb d'environ 0,06 mm d'épaisseur (100 % Pb) utilisée comme échantillon témoin interne (disponible de la firme Aldrich)
- 3.4 Solution de référence certifiée de plomb (Pb), 1000 µg/mL
- 3.5 Eau désionisée et distillée au verre Millipore, pH 6,0 à 8,0
- 3.6 Bécher de 50 mL
- 3.7 Acide chlorhydrique, 1,0 M
- 3.8 Acide chlorhydrique, 0,07 M
- 3.9 Papier filtre Whatman n° 4, 11 cm de diamètre
- 3.10 Entonneurs
- 3.11 Fiole jaugée de 25 mL

| | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------|
|  Health Santé Canada Canada | Title of publication-Titre de la publication Laboratoire de la sécurité des produits Manuel de référence Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire | Page C08-2 | Effective En vigueur 2000-10-25 |
| Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre Partie B : Section des méthodes d'essai; méthode C-08 ANALYSE DU PLOMB LESSIVABLE DANS LES PRODUITS DE CONSOMMATION MÉTALLIQUES QUI PRÉSENTENT UN RISQUE D'INGESTION | | | Amendment number- Numéro de la modification 26 |


- 3.12 Bain d'eau à circulation comme le modèle polystat 12050-00 (disponible du fabricant d'instruments Cole-Parmer)
- 3.13 Pellicule Parafilm M (disponible de la firme American CAN Company)
- 3.14 Cylindre droit tronqué (cylindre pour petites pièces)

4 MARCHE À SUIVRE

- 4.1 Laver les bijoux au préalable avec de l'acétone, laisser sécher à l'air et les placer dans un bécher de verre de 50 mL ayant les dimensions nominales suivantes : hauteur de 60 mm, et diamètre de 40 mm. Peser l'échantillon de façon précise. Ajouter un volume suffisant d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0,07 M à 37 ± 2 °C pour juste couvrir les bijoux. Couvrir le bécher d'une pellicule de Parafilm. Protéger le contenu de la lumière (c'est-à-dire couvrir le bain de tissu noir) et laisser reposer le contenu pendant deux heures à 37 ± 2 °C dans un bain d'eau.
- 4.2 Après 2 heures, retirer les bijoux de la solution et les rincer avec de l'HCL 0,07 M. Filtrer la solution à l'aide de papier filtre Whatman n° 4 dans une fiole jaugée de 25 mL. Ajouter 2 mL d'HCL concentrée dans chaque fiole. Remplir avec de l'HCL 0,07 M jusqu'à la marque.
- 4.3 Passer à la section 5 pour faire l'analyse.

5 ANALYSE

- 5.1 Préparer une série d'au moins trois solutions aqueuses étalons de travail de plomb (2, 5, 10, 20 µg/mL) de concentrations appropriées, en diluant la solution de Pb de référence certifiée de 1000 µg/mL avec de l'acide chlorhydrique 1 M, selon les besoins.
- 5.2 Préparer une solution en blanc avec de l'eau désionisée et distillée Millipore contenant de l'acide chlorhydrique 1 M.
- 5.3 Préparer une courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration de plomb, en employant les solutions étalons de travail dans la gamme appropriée. Déterminer la concentration de plomb dans l'échantillon analysé. Déterminer la concentration de plomb dans la solution en blanc, et soustraire cette concentration de celle de l'échantillon, s'il y a lieu.
- 5.4 Mesurer l'absorbance de la solution de lessivage de l'échantillon préparée selon les directives de la section 4 à l'aide du spectrophotomètre d'absorption atomique en mode

| | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------|
|  Health Santé Canada Canada | Title of publication-Titre de la publication Laboratoire de la sécurité des produits Manuel de référence Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire | Page C08-3 | Effective En vigueur 2000-10-25 |
| Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre Partie B : Section des méthodes d'essai; méthode C-08 ANALYSE DU PLOMB LESSIVABLE DANS LES PRODUITS DE CONSOMMATION MÉTALLIQUES QUI PRÉSENTENT UN RISQUE D'INGESTION | | | Amendment number- Numéro de la modification 26 |

de flamme à une longueur d'onde de 217,0 ou de 283,3 nm, selon les instructions du fabricant de l'instrument¹.

- 5.5 Diluer la solution de lessivage de l'échantillon au besoin avec de l'acide chlorhydrique 1 M par un facteur convenable afin de s'assurer que les mesures sont prises dans la gamme dynamique linéaire de l'instrument.

6 CALCULS ET PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

- 6.1 Calculer la concentration de plomb dans l'échantillon à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Plomb (Pb), \% (p/p)} = \frac{0,0025 \times C \times Df}{P}$$

$$\text{Plomb (Pb), ug/g, mg/kg ou ppm} = \frac{25 \times C \times Df}{P}$$

où :

C = Concentration de plomb mesurée dans la solution analysée (µg/mL)

Df = Facteur de dilution

P = Poids de l'échantillon utilisé (g)


Résultat corrigé de l'analyse = Soustraire 30 % des résultats obtenus en raison des essais interlaboratoires selon les exigences de la norme EN-71.

- 6.2 Lorsque l'analyse démontre qu'il n'y a pas de plomb dans l'échantillon, ce résultat doit être présenté comme étant plus petit ou égal à la limite de détermination de la concentration définie à la section 10.
- 6.3 Si applicable, on doit calculer l'écart moyen de l'analyse effectuée en double ou l'écart type des analyses répétées (s pour $n > 2$)² (si plus d'un échantillon a été envoyé), et les résultats des analyses doivent être présentés selon le format suivant :

¹ On peut utiliser d'autres techniques de mesure comme la PIH-MS ou la PIH-SÉA pour faire cette analyse.

² On peut se servir de l'équation suivante pour calculer l'écart type (s) des résultats des essais; x_i est le résultat de chaque analyse individuelle, \bar{x} est la moyenne des analyses répétées et n est le nombre total d'analyses répétées.


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

| | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------|
|  Health Santé Canada Canada | Title of publication-Titre de la publication Laboratoire de la sécurité des produits Manuel de référence Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire | Page C08-4 | Effective En vigueur 2000-10-25 |
| Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre Partie B : Section des méthodes d'essai; méthode C-08 ANALYSE DU PLOMB LESSIVABLE DANS LES PRODUITS DE CONSOMMATION MÉTALLIQUES QUI PRÉSENTENT UN RISQUE D'INGESTION | | | Amendment number- Numéro de la modification 26 |

| N° d'échantillon n | N° de spécimen | Description | [Plomb] _{lessivé} mg/kg (ppm) | CORR. EN- 71 -30 % |
|--------------------------|----------------|-------------|-------------------------------------------|--------------------------|
| 1 | 1A | | xx | xx |

7 PROCÉDURES DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ

- 7.1 On doit effectuer les procédures de contrôle de la qualité suivantes en même temps que l'analyse de l'échantillon afin de s'assurer que les instruments disponibles fonctionnent correctement et que l'exactitude et la précision des mesures analytiques respectent les prescriptions de la méthode.
- 7.2 Le SAA doit être vérifié selon les indications suivantes pour s'assurer qu'il fonctionne correctement et normalement :
- 7.2.1 *Dans le cas du SAA en mode de flamme* : Mesurer l'absorbance d'une solution étalon de travail de plomb de 10 µg/mL.
- 7.2.2 Noter l'absorbance des solutions étalons de travail dans le livret de contrôle de la qualité de l'instrument analytique, et vérifier si les lectures se situent dans les limites de tolérance des valeurs attendues. Si ces mesures de contrôle sont acceptables, noter dans le dossier de l'échantillon que l'étalonnage de l'instrument se situait dans les « limites de contrôle ». Si le SAA est brisé ou déréglé, on doit immédiatement le faire réparer ou l'étalonner pour le remettre en état de fonctionnement prescrit avant de faire l'analyse.
- 7.3 Suivre les directives suivantes pour vérifier l'état de fonctionnement de la méthode d'essai :
- 7.3.1 Peser avec précision une feuille de plomb circulaire de 1 cm de diamètre (100 % plomb), coupée à l'aide d'un poinçon, dans un bécher de 50 ml. Ajouter 5 ml d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0,07 M à une température de 37 ± 2 °C. Couvrir le bécher d'une pellicule de Parafilm. Protéger le contenu de la lumière (c'est-à-dire couvrir le bain de tissu noir) et laisser reposer le contenu pendant deux heures à 37 ± 2 °C.
- 7.3.2 Après 2 heures, retirer l'échantillon témoin de la solution et le rincer avec de l'HCL 0,07 M. Filtrer la solution à l'aide de papier filtre Whatman n° 4 dans une fiole jaugée de 25 mL. Ajouter 2 mL d'HCL concentrée dans chaque fiole. Remplir avec de l'HCL 0,07 M jusqu'à la marque.

| | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------|
|  Health Santé Canada Canada | Title of publication-Titre de la publication Laboratoire de la sécurité des produits Manuel de référence Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire | Page C08-5 | Effective En vigueur 2000-10-25 |
| Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre Partie B : Section des méthodes d'essai; méthode C-08 ANALYSE DU PLOMB LESSIVABLE DANS LES PRODUITS DE CONSOMMATION MÉTALLIQUES QUI PRÉSENTENT UN RISQUE D'INGESTION | | | Amendment number- Numéro de la modification 26 |

7.3.3 Déterminer la concentration de plomb dans la solution. Noter le résultat de l'essai dans le livret de contrôle de la qualité de l'instrument, et vérifier si ce résultat se situe dans les limites de tolérance de la valeur attendue. Si cette mesure de contrôle se situe dans l'intervalle de valeurs acceptables, noter dans le dossier de l'échantillon que la méthode d'essai était dans les « limites de contrôle ». Si le résultat de l'analyse de l'échantillon témoin ne se situe pas dans l'intervalle de valeurs acceptables de la méthode, l'analyse doit être répétée au complet, pourvu qu'un échantillon frais soit disponible.³

8 PRÉCISION ET ERREUR

8.1 *Fidélité de la méthode.* Lorsque la méthode fonctionne normalement et correctement, l'écart entre les résultats d'analyses répétées de matière identique (c'est-à-dire l'échantillon témoin de plomb) obtenus par le même analyste, avec le même appareil et dans des conditions constantes, doit rencontrer ou être inférieure à une limite de fidélité de 28 % à un niveau de confiance de 95 % (n = 9) pour un résultat d'analyse de 0,5 % (p/p) de Pb lessivable.

$$\text{Limite de fiabilité à 95 \%} = 1,960 \sqrt{2} \text{ CV } \%_r^4 = 2,8 \text{ CV } \%_r^4 = 2,8 (10) = 28$$

8.2 *Reproductibilité.* Lorsque la méthode fonctionne normalement et correctement, l'écart entre les résultats d'analyses répétées avec du matériel d'essai identique (c'est-à-dire un échantillon témoin de plomb) dans un même laboratoire par des analystes différents, doit être inférieur à une limite de reproductibilité de 32 % à un niveau de confiance de 95 % (n = 18) pour un résultat d'essai de 0,57 % (p/p) de Pb lessivable.

$$\text{Limite de reproductibilité à 95 \%} = 1,960 \sqrt{2} \text{ CV } \%_R^5 = 2,8 \text{ CV } \%_R^5 \text{ (entre les analystes)} = 2,8 (11,4) = 32$$


8.3 *Erreur.* On ne peut établir l'erreur⁶ parce qu'il n'existe aucune valeur de référence acceptée.

³ En raison du fait que cette analyse détruit la surface d'essai de l'échantillon, une fois que l'on a analysé un article, il est impossible de répéter l'analyse du même échantillon. On doit donc nécessairement répéter l'analyse avec un nouvel échantillon.

⁴ CV %_r = Coefficient de variation de fidélité exprimé en pourcentage (dans un même laboratoire) - Méthode d'essai E177-90a de l'ASTM.

⁵ CV %_R = Coefficient de variation de reproductibilité exprimé en pourcentage (différentes conditions) - Méthode d'essai E177-90a de l'ASTM.

⁶ Se reporter aux documents de référence 2 et 3.

| | | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------|
|  Health Santé Canada Canada | Title of publication-Titre de la publication Laboratoire de la sécurité des produits Manuel de référence Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire | Page C08-6 | Effective En vigueur 2000-10-25 |
| Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre Partie B : Section des méthodes d'essai; méthode C-08 ANALYSE DU PLOMB LESSIVABLE DANS LES PRODUITS DE CONSOMMATION MÉTALLIQUES QUI PRÉSENTENT UN RISQUE D'INGESTION | | | Amendment number- Numéro de la modification 26 |

9 SEUIL DE DÉTECTION

9.1 Le seuil de détection (SD) de la présente méthode, déterminé par SAA en mode de flamme à une longueur d'onde de 283,3 nm avec un extrait d'échantillon dopé de 2 ppm ($\mu\text{g/mL}$) est évalué à 3 mg/kg (ppm) pour le plomb lessivable.

$$\text{SD} = 2 \times 1,645 \times s = 2 \times 1,645 \times 0,11 = 0,36 \text{ ppm } (\mu\text{g/mL})$$

$$\text{SD (pour un échantillon de 3 g)} = C (\mu\text{g/mL}) \times D_f \times V/p = 0,36 \mu\text{g/mL} \times 1 \times 25 \text{ mL} / 3\text{g} = 3 \mu\text{g/g (ppm)} = 3 \text{ mg/kg}$$

s = écart type obtenu pour des analyses répétées (n = 7).

10 LIMITE DE DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION

10.1 La limite de détermination de la concentration (LDC) de la présente méthode, déterminée par SAA en mode de flamme, à une longueur d'onde de 283,3 nm, est évaluée à 9 mg/kg pour le plomb lessivable en se servant d'un extrait d'échantillon dopé de 2 ppm ($\mu\text{g/mL}$) [document de référence 2.5]. On doit inscrire le résultat < 9 mg/kg lorsque le résultat de l'analyse est inférieur à la limite de détermination de la concentration.

$$\text{LDC} = 10 \times s = 10 \times 0,11 = 1,1 \mu\text{g/mL (ppm)}$$

$$\text{LDC (pour un échantillon de 3 g)} = C (\mu\text{g/mL}) \times D_f \times V/p = 1,1 \mu\text{g/mL} \times 25 \text{ mL} / 3\text{g} = 9 \text{ mg/kg}$$

s = écart type obtenu pour des analyses répétées (n = 7).

..... FIN