1054

Norme
NF X43-295

Juin 1995

AFNOR
Association Française
de Normalisation

www.afnor.fr

1er tirage

X43-295

Air des lieux de travail

Détermination par rayons X de la concentration de dépôt alvéolaire de silice cristalline

Échantillonnage par dispositif à coupelle rotative.

Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent document, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective et, d'autre part, les analyses et courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées. La violation de ces dispositions impératives soumet le contrevenant et toutes personnes responsables aux poursuites pénales et civiles prévues par la loi.

Imprimé par AFNOR le
03 février 2004

pour
OMEGA SPECIALTY INSTRUMENT CO

avec l'autorisation de l'Editeur

AFNOR

ISSN 0335-3931

norme française

NF X 43-295
Juin 1995

Indice de classement : **X 43-295**

ICS : 13.040.30

Air des lieux de travail

Détermination par rayons X de la concentration de dépôt alvéolaire de silice cristalline

Échantillonnage par dispositif à coupelle rotative

E : Workplace air — X-ray determination of the concentration of crystalline silica alveolate deposit — Sampling by means of rotary cup device

D : Luftbeschaffenheit am Arbeitsplatz — Röntgenstrahlen-Bestimmung der Konzentration des alveolengängigen Quarzstaubs — Probenahme mit rotierender Schale

© AFNOR 1995 — Tous droits réservés

Norme française homologuée

par décision du Directeur Général de l'AFNOR le 5 mai 1995 pour prendre effet le 5 juin 1995.

Correspondance

À la date de publication du présent document, il n'existe pas de travaux européens ou internationaux traitant du même sujet.

Analyse

Le présent document définit une méthode d'échantillonnage sur les lieux de travail pour la détermination par rayons X de la concentration de dépôt alvéolaire de silice cristalline. La méthode fournit la concentration moyenne du dépôt alvéolaire pendant la durée d'échantillonnage.

Descripteurs

Thésaurus International Technique : air, qualité, pollution atmosphérique, local de travail, détermination, concentration, silice, échantillonnage, dosage, rayon X.

Modifications

Corrections

Éditée et diffusée par l'Association Française de Normalisation (AFNOR), Tour Europe 92049 Paris La Défense Cedex — Tél. : (1) 42 91 55 55

© AFNOR 1995

Membres de la commission de normalisation

Président : M HERVE-BAZIN

Secrétariat : MME GUILLAUME — AFNOR

M	BAUJON	LHCF
M	BLONDEL	ESSO SAF
M	BOINAY	RHONE POULENC INDUSTRIALISATION
M	BOURALY	ELF ATOCHEM CAL
M	CHAMPION	ARELCO ARC
M	CHERUBIN	UNM
MME	DEJEAN DE LA BATIE	UIC
M	FOLEMPIN	UNICLIMA
M	GUICHARD	INERIS
M	HERVE-BAZIN	INRS
M	IDIER	PSA PEUGEOT CITROEN
M	LAURENT	LABO D'HYGIENE DE LA VILLE DE PARIS
M	LE LENDU	ELF ATOCHEM CAL
M	MARTINON	LEPI
M	MONTMOREAU	AAF SA
M	MOULENE	ENVIRONNEMENT SA
MME	NIORT	INCHCAPE TESTING SERVICES ICS
M	PAOLI	LCPP
MLLE	PAUL	MINISTERE DU TRAVAIL — DRT
MME	PIVOTEAU	RNUR
M	PUJADE-RENAUD	METALEUROP SA
M	SLOIM	LCPP
M	STEFANN	MICHELIN ET CIE
M	VICARD	LAB SA
M	VU DUC	IUMT

Sommaire

Page

Avant-propos 4

1 **Domaine d'application** 5

2 **Références normatives** 5

3 **Définitions** 5

4 **Principe de la méthode** 6

5 **Matériel** 6

6 **Réactifs** 7

7 **Préparation des échantillons pour analyse** 7

8 **Analyse de l'échantillon** 8

9 **Calculs et expression des résultats** 12

10 **Rapport d'essai** 12

11 **Bibliographie** 13

Annexe A (normative) **Étalonnage et réglage du dispositif à coupelle rotative** 14

Annexe B (normative) **Méthode de correction des effets de matrice** 16

Annexe C (informative) **Procédure de traitement d'un échantillon massif** 18

Avant-propos

La silicose est une des maladies professionnelles dont la prévalence reste élevée, en France comme en de nombreux pays, depuis des décennies. Elle est provoquée par l'inhalation d'aérosols contenant de la silice cristalline dont les particules sont susceptibles de se déposer dans les régions profondes (zones non ciliées et sacs alvéolaires) de l'appareil respiratoire.

Bien qu'il soit suspecté que la silice amorphe soit capable de provoquer des pneumoconioses, sa toxicité de ce point de vue paraît nettement plus faible. Par ailleurs, le dosage spécifique de la silice amorphe (sans inclure les silicates, par exemple) ne peut être effectué par diffraction de rayons X. Aussi le présent document décrit-il une méthode qui n'est applicable qu'à la silice cristalline.

Un autre document, complémentaire, utilisant la technique d'absorption infrarouge avec transformée de Fourier, est en cours d'élaboration.

La méthode décrite dans le présent document comprend un ensemble de particularités qui rendent nécessaires le traitement d'un nombre minimal d'échantillons annuels et l'acquisition d'une certaine expérience pour la pratiquer avec discernement.

En ce qui concerne l'échantillonnage, il est nécessaire de connaître :

- *les définitions des différentes fractions conventionnelles et, en particulier, de la fraction de dépôt alvéolaire (voir NF X 43-262) ;*
- *les appareillages utilisables pour les collecter et leurs caractéristiques ;*
- *les modalités d'interprétation des diverses données obtenues à partir des échantillons.*

L'étude de la composition d'un échantillon massif ou de poussière déposée ne permet pas de déduire le pourcentage de silice cristalline de la fraction alvéolaire. On constate en réalité que ce pourcentage est parfois plus élevé dans cette dernière.

De même, la connaissance de la pollution particulaire de granulométrie alvéolaire à point fixe ne permet pas de préjuger de la pollution réelle à laquelle est exposé un ouvrier donné, même proche géographiquement.

La mousse utilisée pour la collecte des particules de dépôt alvéolaire doit être soigneusement lavée, en raison des impuretés qui pourraient s'y trouver du fait du processus de fabrication. La calcination après échantillonnage permet la récupération la plus complète des particules retenues ; des blancs doivent être réalisés pour y vérifier l'absence de particules de silice cristalline.

L'appareillage de rayons X est coûteux et son fonctionnement est, de préférence, confié à des techniciens spécialisés (réglage de paramètres, contrôles de dérive, étalonnage, paramétrage et suivi des programmes informatiques, interprétation des diagrammes, etc.).

Avertissement et précautions de sécurité

— *Diffraction de rayons X*

Le matériel, le procédé et l'organisation du travail doivent être conçus de telle sorte que les expositions professionnelles individuelles et collectives soient maintenues aussi bas qu'il est raisonnablement possible, en dessous des limites prescrites par la réglementation en vigueur.

— *Manipulation de substances chimiques*

Manipuler tout produit chimique avec les précautions exigées par ses propriétés physico-chimiques. En particulier, si des opérations de broyage d'échantillons doivent être effectuées, éviter toute exposition aux poussières.

1 Domaine d'application

Le présent document décrit une méthode d'échantillonnage sur les lieux de travail, à l'aide d'un dispositif à coupelle rotative (voir NF X 43-262), du dépôt alvéolaire d'aérosols et le dosage, sur les particules collectées, de la silice cristalline. La méthode de dosage décrite repose sur la diffractométrie de rayons X et peut être appliquée à des échantillons de particules d'aérosols obtenus avec différents types d'échantillonneurs, ou à d'autres échantillons (voir 7.4).

La méthode fournit la concentration moyenne du dépôt alvéolaire pendant la durée de l'échantillonnage ; elle ne peut s'appliquer au suivi en temps réel des variations de cette concentration, ni au dosage de la silice amorphe. Elle est applicable lorsque la concentration dans l'air des particules de la fraction conventionnelle alvéolaire de l'aérosol est supérieure à environ 10 $\mu g.m^{-3}$ de silice cristalline, pour une durée d'échantillonnage de l'ordre de 6 h.

2 Références normatives

Ce document comporte par référence datée ou non datée des dispositions d'autres publications. Ces références normatives sont citées aux endroits appropriés dans le texte et les publications sont énumérées ci-après. Pour les références datées, les amendements ou révisions ultérieurs de l'une quelconque de ces publications ne s'appliquent à ce document que s'ils y ont été incorporés par amendement ou révision. Pour les références non datées, la dernière édition de la publication à laquelle il est fait référence s'applique.

NF X 43-262 Qualité de l'air — Air des lieux de travail — Détermination gravimétrique du dépôt alvéolaire de la pollution particulaire — Méthode de la coupelle rotative.

NF EN 481 Atmosphères des lieux de travail — Définition des fractions de taille pour le mesurage des particules en suspension dans l'air (indice de classement : X 43-276).

3 Définitions

Pour les besoins du présent document, les définitions données dans les normes NF EN 481 et NF X 43-262 et les suivantes s'appliquent :

3.1 aérosol

Tout ensemble de particules solides ou liquides en suspension dans un milieu gazeux.

Les particules sont conventionnellement considérées comme en suspension si leur vitesse limite de chute maximale n'excède pas 0,25 $m.s^{-1}$.

Dans l'air immobile, à la température de 20 °C et à la pression de 101 325 Pa, cette vitesse correspond sensiblement à celle atteinte par une sphère de diamètre 100 µm et de masse volumique 10^3 $kg.m^{-3}$.

3.2 coupelle active (et mousse active)

Toute coupelle (et sa mousse) effectivement utilisée pour un échantillonnage.

3.3 zone respiratoire

Hémisphère de rayon 0,3 m, situé devant la face de la personne, centré sur le milieu du segment qui joint les deux oreilles, et dont la base est le plan passant par ce segment et le sommet de la tête.

4 Principe de la méthode

Les particules de l'aérosol présentes dans l'air à analyser sont aspirées dans un dispositif à coupelle rotative muni d'une mousse de polyuréthane de grade sélectionné, décrit dans la norme NF X 43-262. Pour chaque taille particulaire, l'efficacité de collecte de l'appareil est sensiblement proportionnelle à la probabilité correspondante du dépôt alvéolaire chez un individu sain, respirant dans des conditions ventilatoires moyennes.

Après lavage soigné et séchage de la mousse, celle-ci est pesée et disposée dans la coupelle. Une pesée est à nouveau effectuée après échantillonnage. Les particules retenues par la mousse sont ensuite récupérées quantitativement par calcination, puis collectées sur un filtre.

Après examen qualitatif du filtre par diffractométrie de rayons X pour déterminer la présence de silice cristalline et celle d'interférents éventuels, le dosage de la silice cristalline est effectué sur la raie de diffraction la plus intense et non interférée. L'étalonnage est réalisé au moyen de filtres chargés de masses connues de silice cristalline de référence (voir 8.3).

Le tableau 1 ci-dessous résume les lignes directrices de la méthode.

Tableau 1

Lignes directrices de la méthode	Remarques
Nettoyage et séchage des mousses	À effectuer avec le plus grand soin.
Pesée des coupelles	
Échantillonnage Pesée des coupelles Calcination des mousses	Se conformer aux prescriptions de la norme NF X 43-262.
Redéposition des cendres sur filtre polycarbonate, et dosage avec correction d'absorption par la méthode du filtre d'argent si la quantité par unité de surface déposée est supérieure à environ 0,6 $mg.cm^{-2}$.	Préparation de filtres étalons, par filtration en phase liquide, de quartz, cristobalite ou tridymite de granulométrie alvéolaire.

5 Matériel

5.1 Matériel d'échantillonnage tel que décrit dans la norme NF X 43-262.

5.2 Diffractomètre de rayons X de puissance nominale d'au moins 2 kW, équipé de fentes de divergence, de diffusion et d'analyse appropriées. Un monochromateur, un porte-échantillon tournant, une fente de divergence automatique et un passeur automatique d'échantillons sont des compléments utiles.

5.3 Four à moufle.

5.4 Dispositif de filtration en phase liquide sous vide partiel.

5.5 Matériel usuel de laboratoire (creusets de platine, béchers, bain à ultrasons, pinces, etc.).

6 Réactifs

6.1 Échantillons de référence pulvérulents (quartz, cristobalite, tridymite), de diamètre médian en masse des particules environ 4 µm, aucune particule n'ayant un diamètre supérieur ou égal à 20 µm.

Des échantillons de silice de granulométrie alvéolaire sont obtenus par prélèvement avec un sélecteur approprié.

NOTE : L'intensité des raies de diffraction des silices cristallines dépendant de la granulométrie des particules et de l'origine de la silice, il est important que les différents laboratoires se procurent les mêmes échantillons de référence, ou qu'ils s'étalonnent les uns par rapport aux autres. Des échantillons de silice pure peuvent renfermer un pourcentage non négligeable de silice amorphe.

6.2 Échantillon de silicium polycristallin, ou tout autre matériau permettant de mesurer la dérive à long terme du tube de rayons X.

7 Préparation des échantillons pour analyse

7.1 Matériel d'échantillonnage

Le matériel et ses conditions d'utilisation sont décrits dans la norme NF X 43-262. Quelques points seulement sont rappelés ou précisés dans ce qui suit pour l'application spécifique aux besoins du présent document.

7.2 Lavage des mousses et des coupelles

Cette opération est indispensable et doit être menée avec le plus grand soin.

NOTE : L'amélioration recherchée de la qualité des mousses à la fabrication peut permettre de simplifier le mode opératoire ci-dessous, moyennant une validation à effectuer sous la responsabilité du laboratoire. Ce dernier peut prendre contact avec son fournisseur pour obtenir les précisions qu'il souhaite et éventuellement un certificat.

Laver les trois types de mousses de l'appareil dans de l'eau distillée tiède additionnée d'un peu de détergent exempt de silice. Rincer soigneusement à l'eau distillée. Répéter trois fois cette opération de manière à réaliser quatre lavages et quatre rinçages au total.

Effectuer un cinquième lavage à l'eau déminéralisée filtrée additionnée d'un peu de tensioactif exempt de silice, puis rincer cinq fois avec la même qualité d'eau.

Laver séparément les coupelles et leur couvercle dans les mêmes conditions que le dernier lavage ci-dessus.

Sécher à l'étuve à 50 °C pendant au moins 12 h, les mousses posées à plat sur un plateau propre, ainsi que les coupelles et leur couvercle.

Peser les coupelles nécessaires aux échantillonnages prévus, en incluant le nombre de coupelles témoins nécessaires. Se conformer aux prescriptions de l'annexe A. Ne pas omettre de repérer coupelles et couvercles.

7.3 Échantillonnage sur les lieux de travail

Préparer et mettre en œuvre le matériel comme décrit dans la norme NF X 43-262 ; noter tous les paramètres utiles. Pour un échantillonnage de 8 h au débit de 10 $l.min^{-1}$, le volume d'air prélevé est de 4 800 l.

Pendant et après l'opération, jusqu'à la récupération de la coupelle active, maintenir l'ensemble dans la position normale de fonctionnement (axe du dispositif vertical) et éviter les chocs.

7.4 Échantillonnages complémentaires

L'utilisation d'un appareil d'échantillonnage portatif, comportant en outre un sélecteur de particules, entraîne la collecte de quantités de matière généralement faibles dans la mousse (quelques centaines de microgrammes). Ces quantités sont parfois insuffisantes pour effectuer l'analyse dans de bonnes conditions. Il est alors utile d'effectuer des échantillonnages complémentaires (possibilités citées ci-dessous par ordre décroissant de préférence) :

a) en utilisant des appareillages à plus fort débit. Les particules de l'aérosol ainsi recueillies peuvent être incinérées et transférées totalement ou partiellement (après pesée) sur un filtre adéquat par filtration en phase liquide comme décrit dans l'annexe C ;

b) en échantillonnant de la poussière déposée, par exemple sur des superstructures. Cette poussière peut être broyée ou tamisée pour présenter des caractéristiques plus proches de celles de l'aérosol, et transférée quantitativement comme décrit dans l'annexe C ;

c) en échantillonnant des produits formulés ou des constituants bruts en cours d'utilisation (voir annexe C).

NOTE : Ces échantillons complémentaires sont surtout utiles pour la détermination qualitative des principaux constituants de l'aérosol (étude des interférences possibles et choix des meilleures raies pour le dosage).

Les conditions dans lesquelles ces échantillonnages complémentaires sont effectués (préciser, selon la méthode utilisée, l'appareillage, le débit, le lieu, la durée, les opérations effectuées au voisinage du point d'échantillonnage, les informations éventuelles sur la composition, etc.) doivent être relevées et figurer dans le rapport d'intervention. L'utilisation faite de ces échantillons complémentaires doit être précisée.

NOTE : Les résultats obtenus à partir de ces échantillonnages complémentaires ne peuvent généralement pas être utilisés directement pour l'appréciation du risque pour la santé (fraction captée ne correspondant pas à la fraction conventionnelle alvéolaire, lieu ou moment différent pour l'échantillonnage, traitement de l'échantillon modifiant sa granulométrie, etc.). Ils permettent toutefois une minimisation de l'erreur systématique lors du dosage.

7.5 Pesée des coupelles

Après échantillonnage, les coupelles actives et témoins sont pesés à nouveau dans les conditions décrites dans l'annexe A.

7.6 Filtres pour la diffractométrie

Les filtres utilisés doivent :

— ne pas présenter de raies caractéristiques dans les domaines utiles à l'analyse ;

— présenter un coefficient d'absorption des rayons X négligeable.

Après mise en suspension dans un liquide (voir 8.5), les poussières sont recueillies par filtration sur un filtre en polycarbonate de diamètre moyen de pores inférieur ou égal à 0,8 µm et de diamètre 25 mm.

8 Analyse de l'échantillon

8.1 Principe

Les mousses actives sont calcinées et les poussières, pesées après calcination, transférées quantitativement sur un filtre polycarbonate par filtration en suspension liquide. Ce filtre est déposé sur une membrane d'argent puis placé sur un porte-échantillon de l'appareil à rayons X. La silice cristalline est dosée avec correction d'absorption de la matrice (méthode du filtre d'argent, voir annexe B), lorsque la masse de matière déposée sur le filtre est supérieure à 1,5 mg.

NOTE : L'erreur faite en ne corrigeant pas des effets d'absorption pour une masse déposée inférieure à 1,5 mg, et pour des matrices de coefficient d'absorption moyen, ne dépasse pas 10 %. Lorsque le coefficient d'absorption de la matrice est élevé (présence d'oxydes de fer, par exemple), il peut être nécessaire de corriger des effets de matrice pour des masses déposées sur le filtre plus faibles.

La réponse de l'appareil (dépendant des paramètres de réglage, de la granulométrie des particules, du chargement du filtre) est reliée à la quantité de silice cristalline présente sur le filtre. Un étalonnage préalable permet de définir la relation et d'en déduire la quantité de silice cristalline présente sur chaque filtre.

8.2 Réglage de l'appareil à rayons X

Régler l'appareil en fonction de ses caractéristiques (tension d'alimentation, nature de l'anticathode, dimensions des fentes, foyer fin ou large, etc.) et des préconisations du constructeur. Déterminer tous les paramètres nécessaires à la répétition de l'essai dans les mêmes conditions et relever les valeurs adoptées.

8.3 Étalonnage

L'étalonnage consiste à établir une relation entre l'intensité des différentes raies de diffraction et la masse de matière présente sur le filtre. La courbe d'étalonnage est réalisée sur filtre type polycarbonate déposé sur une membrane d'argent.

L'étalonnage est pratiqué par réalisation de filtres de chargements connus en silice cristalline de granulométrie alvéolaire. La silice est pesée et disposée dans un bécher avec 10 ml d'isopropanol. La suite du mode opératoire est identique à celle décrite en 8.5.

L'étalonnage est à réaliser sur au moins 10 filtres étalons et plusieurs filtres blancs. En fonction des caractéristiques du filtre et de l'importance du dépôt, des phénomènes d'orientation préférentielle des particules déposées peuvent se produire et la courbe d'étalonnage n'est pas nécessairement linéaire. Il convient donc de rechercher une courbe d'étalonnage de type polynomial, sous la forme :

$$M_j = \sum k_{\alpha ij} I_{ij}^{\alpha} \qquad \text{(étalonnage sans correction d'absorption)}$$

ou :

$$M_j = \left(\sum k_{\alpha ij} I_{ij}^{\alpha} \right) f(t, L) \qquad \text{(étalonnage avec correction d'absorption)}$$

où :

M_j est la masse de matière de la phase j présente sur le filtre balayé, en milligrammes ;

I_{ij}^{α} est l'intensité pour la phase j de la raie de diffraction i, en coups degrés (2θ) par seconde, portée à la puissance α ;

$k_{\alpha ij}$ sont les coefficients de la régression polynomiale, en milligrammes (secondes par degré 2θ) porté à la puissance α ;

f(t,L) est le facteur de correction d'absorption de la matrice (voir annexe B), adimensionnel ; il est égal à l'unité pour un chargement inférieur ou égal à 1,5 mg.

Les coefficients $k_{\alpha ij}$ sont déterminés par ajustements successifs sur des polynômes de degrés croissants en testant, après chaque ajustement, la significativité des termes d'ordre supérieur introduits (coefficient statistiquement différent de zéro au risque de 5 %). On ne dépassera cependant pas le troisième degré ($\alpha \leq 3$).

Réaliser deux courbes d'étalonnage couvrant le domaine de 0 mg à 10 mg en deux parties (par exemple de 0 mg à 1,5 mg et de 1,5 mg à 10 mg). Si les filtres ont été préparés dans de bonnes conditions, une courbe passant très près de l'origine doit être obtenue pour les différentes raies des différentes phases.

Mesurer l'intensité $I°_{Si}$ de la raie d'indices de Miller 100 (distance inter-réticulaire 3,14 Å) d'un échantillon de silicium polycristallin.

8.4 Récupération par calcination des particules retenues par la mousse

Pendant 15 min, disposer un creuset de platine vide dans le four à mouffle porté à 600 °C ; laisser refroidir au dessiccateur pendant 4 h. Peser et noter sa masse (M_1).

Prendre une coupelle active. Avec une pince, faire effectuer à la mousse quelques rotations dans sa coupelle pour décoller les poussières de la coupelle. Placer la mousse dans un creuset taré.

Rincer la pince à l'alcool (éthanol ou isopropanol) au-dessus du creuset.

Rincer deux fois l'intérieur de la coupelle avec, chaque fois, 2 ml d'alcool afin d'y récupérer les poussières déposées. Le liquide de rinçage est versé sur la mousse dans le creuset. Presser la mousse dans le creuset à l'aide d'une tige de verre pour assurer un bon mouillage.

Rincer la tige de verre à l'alcool au-dessus du creuset.

Sous hotte, enflammer l'alcool dans le creuset. Dès la fin de la combustion, calciner le creuset à 400 °C pendant 30 min, puis à 600 °C pendant 3 h. Laisser refroidir en dessiccateur pendant 4 h. Peser (M_2).

La même opération menée sur des mousses témoins permet de vérifier que celles-ci sont exemptes de silice cristalline.

La masse du résidu de poussières échantillonnées calcinées est : $M_2 - M_1$.

8.5 Préparation des filtres pour la diffractométrie de rayons X

Après calcination et pesée (voir 8.4), les particules sont quantitativement récupérées dans un bécher, en rinçant le creuset plusieurs fois à l'alcool. Passer le bécher recouvert d'un verre de montre aux ultrasons pendant 3 min. Vérifier la mise en suspension des particules ; au besoin, recommencer l'opération. Nettoyer le dessous du verre de montre par un jet d'alcool, en recueillant le liquide dans le bécher.

Préparer l'appareil de filtration en phase liquide, en y disposant un filtre du type polycarbonate.

Sans tirer au vide, verser 2 ml à 3 ml d'alcool sur le filtre et ajouter la suspension des particules en commençant à tirer sous vide (trompe à eau). Rincer plusieurs fois le bécher à l'alcool et verser sur le filtre, en réglant la vitesse de filtration pour que le niveau du liquide ne soit jamais inférieur à environ 4 cm au-dessus du filtre tant qu'il reste des rinçages à effectuer.

Une fois les rinçages terminés, amener le filtre à sec en continuant à tirer sous vide. Quand le filtre est sec, cesser de tirer sous vide, démonter l'appareil et le filtre. Monter ce dernier dans un porte-échantillon de l'appareil à rayons X.

8.6 Dosage par diffractométrie de rayons X

8.6.1 Principe de la méthode

L'intensité des raies de diffraction est mesurée en totalisant le nombre de coups enregistrés dans le domaine angulaire concerné et en soustrayant le bruit de fond mesuré aux deux extrémités de ce domaine pendant un temps égal à celui nécessaire pour enregistrer la raie.

Pour chaque variété de silice, les raies sont explorées dans l'ordre des intensités relatives décroissantes. Si le nombre de coups comptés sur une raie n'est pas statistiquement différent du bruit de fond, les raies suivantes ne sont pas explorées.

8.6.2 Paramètres de fonctionnement

L'analyse qualitative est réalisée sur un spectre de diffraction enregistré sur un domaine angulaire étendu (par exemple : 5° 2θ à 75° 2θ pour la radiation Kα du cuivre).

L'analyse quantitative est effectuée sur les raies correspondant aux distances inter-réticulaires *d* de 3,34 Å, 4,26 Å, 1,82 Å et 1,54 Å pour le quartz ; de 4,04 Å, 2,49 Å et 2,47 Å pour la cristobalite (les raies à 2,49 Å et 2,47 Å de la cristobalite, voisines, sont enregistrées ensemble) ; et de 4,11 Å et 4,33 Å pour la tridymite.

La raie secondaire du quartz présente une intensité d'environ 20 % de la raie principale. En pratique, seules les raies principales de la cristobalite et de la tridymite sont utilisables en raison de faible intensité des suivantes.

NOTE : La présence de quartz est fréquente sur les filtres actifs, celle de cristobalite est moins fréquente (environ 10 % des cas), celle de tridymite rare (moins de 1 % des cas).

Les raies d'indices de Miller 111 (distance inter-réticulaire 2,36 Å) et 200 (distance inter-réticulaire 2,04 Å) de l'argent sont également balayées en vue de corriger les effets de matrice (voir annexe B).

Les raies de l'argent et du silicium sont enregistrées sur un domaine angulaire de 1,5° 2θ (pour une anticathode de cuivre) à une vitesse de 0,02° 2θ. Le temps de comptage de la raie est de 75 s, celui du bruit de fond est de 37 s de chaque côté de la raie.

L'intensité I_{Si} de la raie d'indices de Miller 100 d'un échantillon de silicium polycristallin (voir 6.2) est enregistrée régulièrement pour corriger la dérive éventuelle de l'instrument.

NOTE : Les données quantitatives précédentes et suivantes sont fournies à titre indicatif, les valeurs effectives dépendant des appareillages utilisés.

8.6.3 Exemple indicatif d'application

À titre indicatif, si l'on dispose d'une installation automatisée et pour une anticathode de cuivre, la façon de procéder pour évaluer au mieux l'intensité des raies lors de l'analyse quantitative peut être la suivante, si le matériel disponible le permet :

— la position angulaire (MAX) du maximum est recherchée dans un domaine de ± 0,02° de part et d'autre de la position théorique de la raie ;

— le bruit de fond est mesuré, tous les 0,1°, pendant 10 s, dans le domaine angulaire [MAX – 0,75°, MAX – 0,35°] ainsi que dans le domaine angulaire [MAX + 0,35°, MAX + 0,75°], ce qui permet de déterminer la position angulaire du bruit de fond minimum BG1 ou BG2 de chaque côté de la raie ;

— enfin, le bruit de fond est mesuré en BG1 et en BG2 et la raie intégrée entre BG1 et BG2.

Cette façon de procéder conduit à des temps de comptage différents en fonction des positions angulaires BG1 et BG2, et donc de la largeur de la raie ; afin de s'en affranchir, les résultats sont exprimés en coups degrés par seconde.

À titre indicatif, des temps de comptage d'environ 20 min pour un intervalle angulaire de 1,5° 2θ et un tube réglé à la puissance de 1,8 kW conduisent aux limites de détection données en 8.6.5.

8.6.4 Interférences

Une des principales sources d'erreurs lors de l'analyse quantitative résulte de la présence dans l'échantillon de composés dont certaines raies de diffraction coïncident avec (ou sont très proches de) celles du quartz ou de la cristobalite, par exemple le silicate de calcium, la biotite, la montmorillonite, la muscovite ou la wollastonite (voir 11 [1], [2], et aussi pages 15 à 18 de [17]).

La raie secondaire du quartz est voisine de la raie primaire de la cristobalite ; la raie secondaire de la cristobalite coïncide avec une raie du quartz. La tridymite, présente en quantités suffisantes, interfère avec tous les pics principaux du quartz et la cristobalite.

L'analyse quantitative doit s'effectuer sur une raie non interférée.

8.6.5 Estimation du seuil de détection

Les seuils de détection et la précision de la méthode dépendent essentiellement de l'appareillage utilisé, du type de filtre choisi, des valeurs des paramètres de réglage et de la matrice. L'ordre de grandeur de ces seuils, estimé à partir d'une formule théorique (voir 11 [17]), est fourni à titre indicatif dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2 : Limites de détection (en microgrammes) **pour les différentes raies du quartz** (Q) **et de la cristobalite** (C)

Q 101 (d = 3,34)	Q 100 (d = 4,26)	Q 112 (d = 1,82)	Q 211 (d = 1,54)	C 101 (d = 4,04)	C 200 + 112 (d = 2,49 et 2,47)
3	9	13	18	3	9
d est la distance inter-réticulaire, exprimée en angströms. Les temps d'intégration utilisés sont de 20 min environ.					

8.6.6 Estimation de la fidélité de la méthode

Selon le NIOSH (voir article 11 [18]), le coefficient de variation en répétabilité de la méthode est d'environ 8 % pour une masse de quartz (raie principale) sur le filtre comprise entre 50 µg et 200 µg. Ce coefficient est d'environ 17 % en reproductibilité, sans inclure la variabilité due à l'échantillonnage.

9 Calculs et expression des résultats

La concentration C de silice cristalline (dépôt alvéolaire), exprimée en milligrammes par mètre cube, dans l'air échantillonné est donnée par :

$$C = \frac{\sum k_{\alpha ij} I_{ij}^{\alpha}}{V_A} \frac{I^{\circ}_{Si}}{I_{Si}} f(t, L)$$

où :

I_{ij}^{α} est l'intensité pour la phase j de la raie de diffraction i (principale raie non interférée), en coups degrés (2θ) par seconde, portée à la puissance α ;

$k_{\alpha ij}$ sont les coefficients de la régression polynomiale déterminés par étalonnage, en milligrammes (secondes par degré (2θ)) porté à la puissance α ;

I°_{Si} est l'intensité de la raie d'indices de Miller 100 de l'échantillon de silicium mesurée lors de l'étalonnage, en coups degrés ;

I_{Si} est l'intensité de la raie d'indices de Miller 100 de l'échantillon de silicium enregistrée lors du mesurage, en coups degrés ;

f(t,L) est le facteur de correction d'absorption de la matrice (voir annexe B), adimensionnel, il est égal à l'unité si la masse sur le filtre est inférieure à 1,5 mg ;

V_A est le volume d'air échantillonné, en mètres cubes.

10 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit faire référence au présent document et indiquer, outre les résultats obtenus, toutes les conditions de l'essai et les détails opératoires, facultatifs ou non, prévus par le présent document, ainsi que les éléments ou incidents susceptibles d'avoir une influence sur les résultats.

11 Bibliographie

[1] Pickard K.J., Walker R.F., West N.G. A comparison of X-ray diffraction and infra-red spectrophotometric methods for the analysis of alpha-quartz in airborne dust. Ann. Occup. Hyg. 29, 149-167 (1985).

[2] Altree-Williams S., Lee J., Mezin N.V. Quantitative X-ray diffractometry on respirable dust collected on Nuclepore filters. Ann. Occup. Hyg. 20, 109-126 (1977).

[3] Edmonds J.W., Henslee N.W., Guerra R.E. Particle size effects in the determination of respirable α-quartz by X-ray diffraction. Anal. Chem. 49(14), 2196-2203.

[4] Blackford D.B., Harris G.W., Revelle G. The reduction of dust losses with the cassette of the SIMPEDS personal dust sampler. Ann. Occup. Hyg. 29(2), 169-180 (1985).

[5] Buchan R.M., Soderholm S.C., Tillery M.I. Aerosol sampling efficiency of 37 mm filter cassettes. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 47, 825-831 (1986).

[6] Cohen B.S., Harley N.H., Lippmann M. Bias in air sampling techniques used to measure inhalation exposure. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 45(3), 187-192 (1984).

[7] Demange M. et al. Aerosol evaluation difficulties due to particle deposition on filter holder inner walls. Ann. Occup. Hyg. 34(4), 399-403 (1990).

[8] Mark D. Problems associated with the use of membrane filters for dust sampling when compositional analysis is required. Ann. Occup. Hyg. 17, 35-40 (1974).

[9] Mark D. The use of dust-collecting cassettes in dust samplers. Ann. Occup. Hyg. 34(3), 281-291 (1990).

[10] Mark D. and Vincent J.H. A new personal sampler for airborne total dusts in workplaces. Ann. Occup. Hyg. 30(1), 89-102 (1986).

[11] Mark D., Vincent J.H., Stevens D.C., Marshall M. Investigations of the entry characteristics of dust samplers of a type used in the British nuclear industry. Atmos. Environ. 20(12), 2389-2396 (1986).

[12] Wood J.D. and Birkett L. External airflow effects on personal sampling. Ann. Occup. Hyg. 22, 290-310(1979).

[13] Vaillant G. et coll. Pneumoconiose aiguë à silice amorphe. À propos d'une observation. Rev. Fr. Mal. Resp. 11, 504-505 (1983).

[14] Brambilla C. et coll. Pneumoconiose aux fumées de silice amorphe. Étude minéralogique et ultrastructurale de six cas. Rev. Fr. Mal. Resp. 8, 383-391 (1980).

[15] Perdrix A. et coll. Risques de pneumoconiose dans deux usines de fabrication de silicium. Arch. Mal. Prof. 292-296 (1983).

[16] Abrams H.K. Diatomaceous earth silicosis. Am. J. Ind. Med. 18, 591-597 (1990).

[17] Kauffer E., Moulut J-C. Prélèvement et dosage de la silice cristalline. Note scientifique et technique de l'INRS n° 62, 31 pages. N° édition : NS 0062, septembre 1986.

[18] Silica, crystalline, respirable. NIOSH method 7500, issued 2/15/84 (10 pages).

Annexe A

(normative)

Étalonnage et réglage du dispositif à coupelle rotative

Les mousses en polyuréthane contenues dans les coupelles rotatives de prélèvement sont relativement sensibles à l'humidité de l'air ambiant sur le plan de leur stabilité massique. Des corrections de variation massique devront être effectuées au moyen de coupelles témoins.

Accessible à tout laboratoire, la technique gravimétrique doit être mise en œuvre moyennant quelques précautions.

La procédure suivie dépend de la précision que l'on recherche sur la concentration pondérale de l'aérosol et aussi du poids de matière collectée mais, dans tous les cas, il est nécessaire d'utiliser des coupelles témoins. Les deux méthodes décrites ci-dessous ne sont pas exclusives et toute autre méthode donnant des résultats au moins équivalents peut leur être substituée.

A.1 Méthode générale

Un soin particulier est apporté, d'une part au nettoyage des mousses (y compris les mousses neuves dont la fabrication industrielle ne garantit pas la propreté), et d'autre part au contrôle de l'ambiance de pesée. Par ailleurs, pour chaque série d'une dizaine de coupelles actives, on utilisera deux ou trois coupelles témoins qui seront traitées exactement de la même manière que les coupelles actives, avant et après prélèvement. La procédure est la suivante :

— laver les mousses (mousses neuves ou éventuellement réutilisées) dans de l'eau savonneuse tiède. Presser plusieurs fois les mousses pendant le lavage, et changer plusieurs fois la solution de lavage ;

— laver séparément les coupelles avec couvercle ;

— rincer abondamment les mousses, puis les coupelles, en terminant par de l'eau distillée filtrée ;

— faire sécher les mousses posées à plat sur un plateau propre, ainsi que les coupelles et leur couvercle, à l'étuve pendant 12 h à une température d'environ 50 °C à 60 °C ;

— garnir chaque coupelle d'une mousse, en manipulant celle-ci à l'aide d'une pince. Porter à l'aide d'un marqueur indélébile (vis-à-vis de l'eau) une inscription de repérage sur chaque coupelle et sur chaque couvercle associé. Conditionner ensuite chaque coupelle ayant à proximité immédiate son couvercle, dans le local de pesée, pendant au moins 12 h. Le local devra être dépoussiéré et ventilé grâce à l'introduction d'air filtré après passage sur un filtre à très haute efficacité. Le taux d'humidité relative dans le local doit être relativement stable. On pourra utiliser également une hotte à flux laminaire. Pendant les manipulations des coupelles, on veillera à ne pas les toucher avec les doigts et on utilisera si nécessaire des gants ;

— poser sur chaque coupelle son couvercle, et peser l'ensemble sur une balance adaptée, dont le point zéro aura été vérifié et éventuellement recalé. Attendre que la lecture soit stabilisée, ce qui pourra nécessiter un intervalle de temps Δt de l'ordre de quelques dizaines de secondes. La procédure complète doit être répétée au moins une fois pour l'ensemble des coupelles d'une même série.

Après prélèvement, répéter la même procédure de conditionnement et de pesée que pour les coupelles vierges. Il pourra être utile de placer auparavant les coupelles et leur couvercle entrouvert dans une étuve à une température d'environ 50 °C à 60 °C pendant 4 h au moins, afin d'éliminer rapidement l'eau éventuellement condensée dans la mousse.

La précision de la pesée dépend de la technique opératoire et de la balance. Il est nécessaire d'utiliser une balance de sensibilité au moins égale à 0,1 mg de manière à obtenir, par la procédure décrite ci-dessus, une reproductibilité d'environ ± 0,4 mg.

On tiendra compte dans la détermination de la quantité de matière collectée à l'intérieur de chaque coupelle de la variation du poids de ces coupelles témoins, due pour une bonne part aux variations d'hygrométrie [1)]. L'intervalle de confiance au niveau de risque 5 % de la masse de matière (impliquant donc deux pesées) est habituellement de l'ordre de ± 0,4 mg en utilisant trois coupelles témoins. Dans des conditions habituelles de manipulation, un résultat utilisable de concentration d'aérosol ne pourra être obtenu que si la quantité minimale de matière collectée est de l'ordre de deux ou trois fois cette valeur numérique, c'est-à-dire au moins égale à 1,0 mg. Le temps de prélèvement doit donc être adapté en conséquence.

A.2 Méthode simplifiée utilisant une coupelle témoin

— Garnir les coupelles avec les mousses destinées au prélèvement et associer à chacune un couvercle. Disposer chaque coupelle ouverte et son couvercle pendant au moins 12 h dans le local de pesée. Faire de même pour la coupelle témoin qui pourra être la plus légère du lot ;

— poser sur chaque coupelle son couvercle et peser l'ensemble sur une balance analytique de sensibilité 0,1 mg. Procéder ainsi pour toutes les coupelles du lot, y compris le témoin, en veillant à ce que la température et l'humidité relative du local de pesée ne varient pas brutalement durant cette opération ;

— après prélèvement, répéter la procédure de conditionnement décrite ci-dessus. Lorsque le prélèvement s'est fait en atmosphère humide, voire en présence de gouttelettes d'eau, il est recommandé de sécher au préalable les échantillons, en les mettant dans une étuve portée à une température d'environ 50 °C à 60 °C, pendant 4 h au moins ;

— peser les coupelles ainsi que le témoin ;

— le poids de la matière collectée par une coupelle rotative est égal à l'augmentation de la différence de poids qui existe entre la coupelle et le témoin, après puis avant prélèvement ;

— sauf cas particulier (par exemple poussières hygroscopiques), l'incertitude absolue sur le poids de la matière collectée est égale ou inférieure à 0,7 mg.

NOTE : Les mousses ayant la capacité de collecter une relativement grande quantité de matière, des prélèvements de longue durée (24 h en utilisation sur batterie) sont possibles. En pratique, on veillera à ne pas dépasser une quantité collectée de l'ordre de 50 mg. Dans le cas de ces fortes rétentions, il est recommandé d'imprégner la mousse de la petite coupelle supérieure d'une ou deux gouttes de polyéthylèneglycol 400. Cette précaution suffira à éviter des problèmes de réentraînement accidentel de matière au niveau de l'étage sélecteur.

---

1) KAUFFER E., VIGNERON J.C., FABRIES J.F. Mesure de la concentration pondérale de particulaires atmosphériques en hygiène professionnelle, étude de quelques média Analusis, 17(7), 389-393 (1989).

Annexe B

(normative)

Méthode de correction des effets de matrice

Lorsque la quantité de matière à analyser sur le filtre est importante (supérieure à 1 mg environ pour un filtre de diamètre 25 mm), il est nécessaire de corriger des effets d'absorption de la matrice. Les quantités de matière dont on dispose pouvant ne pas dépasser quelques milligrammes, les méthodes de correction par étalon interne sont difficiles à mettre en œuvre. La méthode recommandée, décrite ci-dessous, est connue sous le nom de «méthode du filtre d'argent».

Les poussières à analyser sont placées sur un filtre polycarbonate (voir 7.6). Lors du mesurage, ce dernier est posé sur un filtre d'argent. Le rapport de l'intensité des raies de diffraction du filtre d'argent recouvert, soit d'un filtre polycarbonate vierge, soit d'un filtre polycarbonate chargé d'une quantité connue de matière, permet de mesurer le coefficient d'absorption moyen du dépôt.

Après calculs [17], on parvient à l'expression mathématique :

$$M_j = \left(\sum k_{\alpha ij} I_{ij}^{\alpha} \right) \frac{I^{\circ}_{Si}}{I_{Si}} f(t, L)$$

où :

M_j est la masse de la phase j, en milligrammes ;

$k_{\alpha ij}$ sont les coefficients de la régression polynomiale déterminés par étalonnage, en milligrammes (secondes par degré (2θ)) porté à la puissance α ;

I_{ij}^{α} est l'intensité pour la phase j de la raie de diffraction i, en coups degrés (2θ) par seconde, portée à la puissance α ;

f(t,L) est le facteur de correction tenant compte des effets de matrice, adimensionnel.

$$t = \frac{\sin\theta_{Ag}}{\sin\theta_{ij}} \quad \text{et} \quad f(t, L) = -Lt \frac{1}{1 - \exp(Lt)}$$

où :

θ_{Ag} est l'angle d'incidence du faisceau de rayons X correspondant à la raie de diffraction utilisée pour l'argent ;

θ_{ij} est l'angle d'incidence du faisceau de rayons X correspondant à la raie de diffraction i de la phase j.

$$L = \mathrm{Log}\left(I_{Ag} I^{\circ}_{Si} / (I^{\circ}_{Ag} I_{Si}) \right)$$

où :

I°_{Ag} et I_{Ag} sont les intensités de diffraction d'une des raies de l'argent d'indices de Miller (111 ou 200) respectivement au moment de l'étalonnage (sans dépôt de poussière) et au moment du mesurage (après dépôt des poussières sur le filtre) ;

I°_{Si} et I_{Si} sont les intensités de diffraction de la raie d'indices de Miller 100 du même échantillon de silicium polycristallin (voir 6.2), respectivement au moment de l'étalonnage et au moment du mesurage.

NOTE 1 : Le mesurage de la raie 100 du silicium permet de tenir compte de la dérive éventuelle de l'ensemble de l'appareillage et du vieillissement du tube de rayons X. Tout matériau autre que le silicium, stable dans le temps, peut également être utilisé.

NOTE 2 : L'expérience montre que l'utilisation d'un filtre membrane en argent n'est pas indispensable. Il suffit d'un filtre ou support métallique présentant peu de raies X. Par exemple, une pastille support en aluminium convient.

Pour éviter des calculs fastidieux et limiter les risques d'erreurs, une table (réf. [17], page 31 ; une table moins complète figure dans la référence [18], pages 7500-8 et 7500-9) donne la valeur de ce facteur en fonction de $I_{Ag}\ I°_{Si}/(I°_{Ag}\ I_{Si})$ et des différentes raies du quartz, de la cristobalite et de l'argent utilisées.

Annexe C

(informative)

Procédure de traitement d'un échantillon massif

Par échantillon massif, on entend le résultat de l'échantillonnage soit d'un produit formulé, soit de poussières déposées (par exemple sur des superstructures).

Dans un premier temps, l'échantillon (ou une partie) est broyé dans un broyeur à anneaux, de façon à obtenir une poussière de granulométrie inférieure à 40 µm.

Une masse connue de cette poussière, de l'ordre de 5 mg, est déposée sur un filtre de type polycarbonate par la méthode de filtration en phase liquide (voir 8.5). Une analyse qualitative est effectuée pour déterminer la présence de silice cristalline et d'interférents éventuels (choix de la meilleure raie pour le dosage).

Une gamme étalon est réalisée à partir de silice cristalline (de granulométrie inférieure à 40 µm) par filtration sur des filtres identiques, dans la gamme de chargement 1 mg à 10 mg (voir 8.3).

Le dosage est réalisé en tenant compte de l'influence de la matrice (annexe B). À partir de la masse de matière sur le filtre (connue par double pesée) et de la masse de silice (mesurée par diffractométrie X), on obtient une estimation du pourcentage de silice cristalline dans l'échantillon analysé.