

Données de validation

Données de validation principales

Généralités

Substance _____ Quartz

Choix du domaine de validation :

Le domaine de validation a été choisi en fonction des valeurs en vigueur à la date des essais, mais peuvent être différentes aujourd'hui. Afin de connaître les valeurs actuelles, se reporter au document **ED984**.¹

¹<https://www.inrs.fr/media.html?refINRS=outil65>

Cette partie montre quelques résultats sur les essais réalisés lors de la validation de la méthode. Pour plus de détails se référer au document : C.EYPERT-BLAISON, J.C.MOULUT, T.LECAQUE, F.MARC, E.KAUFFER : Validation of analysis of respirable crystalline (quartz) in foams used with .CIP10-R sampler. Ann.Occup.Hyg. Vol55, N°4, pp357-368, 2011.

Dispositif de prélèvement :

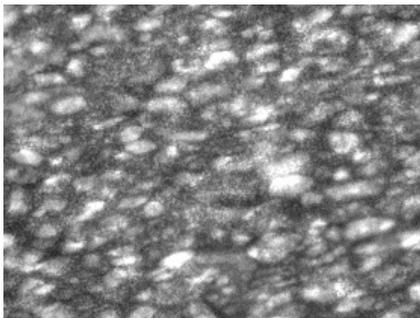
Informations complémentaires

- 1 - Repérage de la face rugueuse (mate) des filtres PVC dans le cas d'une détermination gravimétrique suivie d'une analyse par diffraction X.
- 2 - Schéma du disperseur à brosse à injection d'air.
- 3 - Quelques résultats de la validation du quartz prélevé sur CIP10-A.
- 4 - Principe du calcul permettant de corriger des effets de matrice.

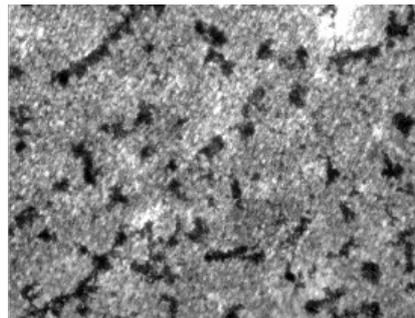
1 - Repérage de la face Rugueuse (mate) des filtres PVC dans le cas d'une détermination gravimétrique suivie d'une analyse par diffraction X.

- Tous les filtres en PVC présentent une face lisse et une face mate (plus irrégulière). Afin d'éviter une orientation préférentielle des particules sur le filtre, les prélèvements devront être réalisés en exposant la face mate du filtre aux poussières. Un repérage est donc nécessaire avant la préparation des cassettes porte-filtre.
- Selon la marque de filtres utilisée, faire un repérage directement à l'œil nu ou si la différence entre les deux faces est difficilement perceptible, utiliser une autre technique, par exemple une observation au microscope optique (voir photos A et B ci-dessous) ou une métallisation suivie d'une observation au microscope électronique (voir photos C et D) d'un des filtres de chaque pile de filtres utilisés (les filtres étant généralement orientés de façon uniforme à l'intérieur des piles de filtres dans leur emballage d'origine).

Exemple de repérage des faces d'un filtre PVC par microscopie optique (A et B) et par microscopie électronique (C et D) :



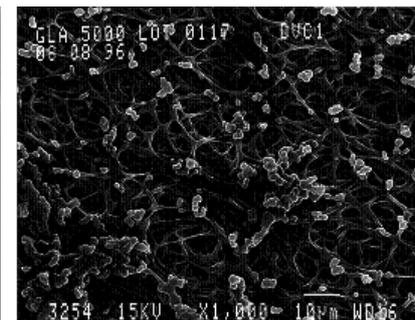
A : Face lisse



B : Face mate

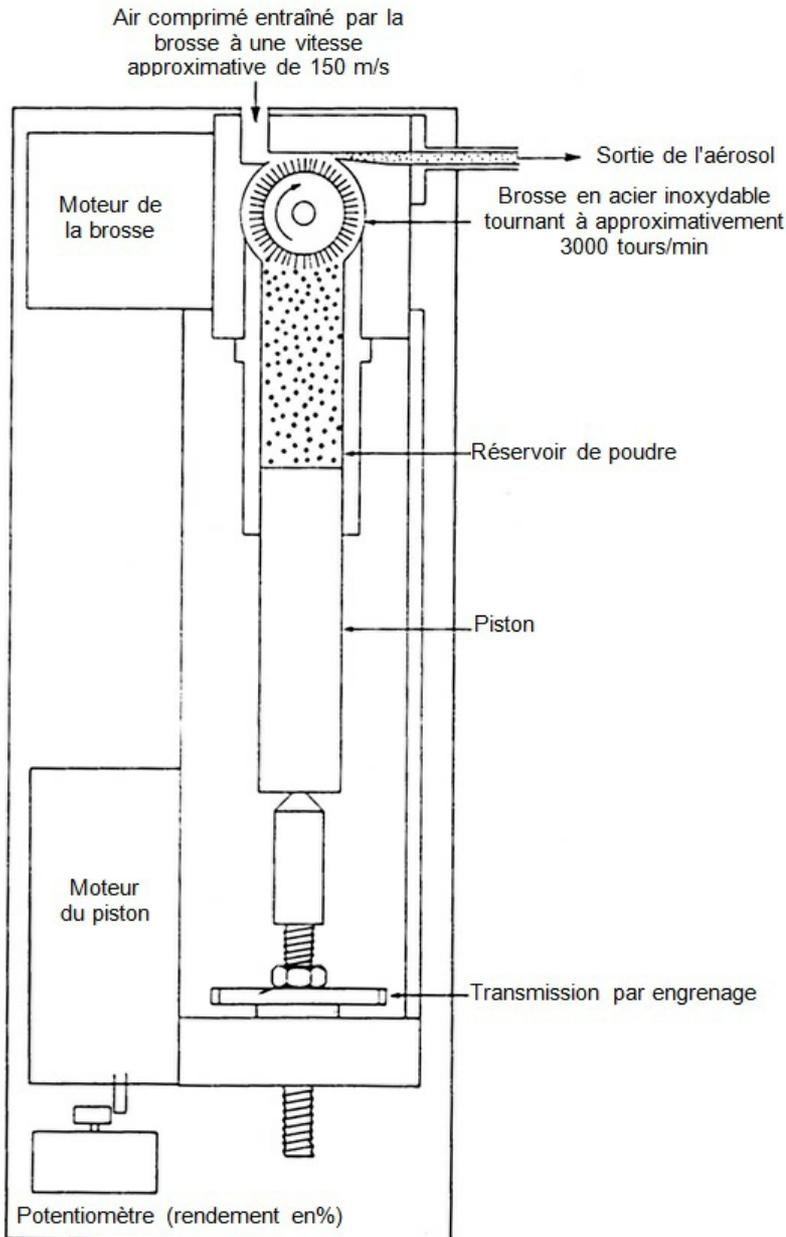


C : Face lisse



D : Face mate

2 - Schéma du disperseur à brosse à injection d'air (appareil TSI 3410)



3 - Résumé de quelques essais de validation du quartz prélevé sur CIP10-A

Pour plus de détail se référer au document :

C.EYPERT-BLAISON, J.C.MOULUT, T.LECAQUE, F.MARC, E.KAUFFER : Validation of analysis of respirable crystalline (quartz) in foams used with .CIP10-R sampler. Ann.Occup.Hyg. Vol55, N°4, pp357-368, 2011.

3.1- Méthodologie

3.1.1 Matériaux utilisés

- Quartz QUIN1 (cristallin à 94,5 %, fraction < à 5µm obtenue par sédimentation par voie liquide, coefficient d'absorption massique = 34,5 cm²/g). Le même quartz a été utilisé pour construire les courbes de calibration et pour fabriquer les mélanges.
- Calcite (Prolabo réf 22-296-294, fraction inférieure à 5µm obtenue par sédimentation par voie liquide, coefficient d'absorption massique = 70,9 cm²/g).
- Oxyde de fer (Sigma-Aldrich, réf. 310050, taille des particules < 5µm, coefficient d'absorption massique = 226,1 cm²/g)
- Fluorure de calcium (AlfaAesar, réf 232-188-7, diamètre moyen en volume = 2,34µm, coefficient d'absorption massique = 96,8 cm²/g)

3.1.2 Instrument utilisé

Les essais ont été réalisés sur le diffractomètre X'Pert (Philips) équipé d'un passeur automatique d'échantillons à quarante deux positions. Les conditions d'utilisation du diffractomètre sont les suivantes :

- tube de cuivre à foyer fin de puissance 2200 W utilisé à 40 kV et 50 mA.

- monochromateur graphite arrière
- fente de divergence automatique
- fente d'analyse 0,3 mm
- dispositif d'échantillon tournant

3.1.3 Protocole retenu

Des mélanges binaires (quartz + calcite et quartz + oxyde de fer) ont été réalisés sur une fraction approchant la fraction alvéolaire des poussières obtenue par sédimentation par voie liquide. Ces mélanges sont composés de quartz (10 et 50 %) et de calcite ou d'oxyde de fer, dont les coefficients d'absorption massique (pour la raie $K\alpha$ du cuivre) sont respectivement égaux à 34,5 (quartz), 70,9 (calcite) et 226,1 (oxyde de fer). Des quantités diverses de ces mélanges (de 1 à 5 mg environ) ont été injectées dans des mousses de CIP10-R. La détermination de la quantité de quartz par diffraction des rayons X a été conduite en respectant le protocole suivant :

- Attaque de la mousse et des minéraux présents par l'acide chlorhydrique dilué (3N)
- Filtration de la solution sur un filtre en PVC
- Calcination de la mousse et du filtre en PVC à 600°C dans un creuset en platine
- Ajout d'une quantité d'environ 1,5 mg de fluorure de calcium
- Filtration du résidu de calcination et de l'ajout de fluorure de calcium sur un filtre en polycarbonate préalablement taré.

L'attaque acide a pour but d'éliminer la calcite dans les mélanges en contenant et d'éviter ainsi la formation d'un silicate de calcium.

L'ajout systématique de 1,5 mg de fluorure de calcium a pour but de s'affranchir de la non linéarité des courbes d'étalonnage lorsque la quantité de matière déposée sur le filtre en polycarbonate est faible.

3.1.4 Acquisition des données

Les poussières à analyser sont déposées sur un filtre en polycarbonate placé sur un support en aluminium. L'analyse qualitative est réalisée sur un spectre de diffraction enregistré sur un domaine angulaire étendu (5 à 75° 2 θ , vitesse 0,03° 2 θ /s). L'analyse quantitative est effectuée sur les raies 101, 100, 112 et 211 du quartz (domaine angulaire de 1,4° 2 θ à une vitesse angulaire de 0,002° 2 θ /s). Les raies 111 et 200 de l'aluminium sont également mesurées pour corriger des effets de matrice (domaine angulaire de 1,5° 2 θ à une vitesse angulaire de 0,02° 2 θ /s). Enfin la raie 100 d'un échantillon de silicium polycristallin est enregistrée régulièrement pour corriger de la dérive éventuelle de l'instrument.

3.1.5 Correction des effets de matrice

Lorsque la quantité de matière à analyser est importante (supérieure à environ 1 mg) on ne peut pas faire l'hypothèse que la concentration est une fonction linéaire de l'intensité des raies de diffraction. Il est alors nécessaire de corriger des effets d'absorption de matrice en utilisant la méthode décrite par Aitree -Williams et al. (voir :S4- Principe de calcul permettant de corriger les effets de matrice).

3.2 - Etalonnage

Deux courbes d'étalonnage ont été réalisées (figure 1) :

Pour l'une, Eta1, des quantités de quartz ont été déposées directement sur un filtre en polycarbonate, pour l'autre, Eta2, environ 1,5 mg de fluorure de calcium ont été ajoutés au quartz préalablement à son dépôt sur le filtre en polycarbonate

Conclusion :

L'étalonnage sans ajout de fluorure de calcium (figure 1) conduit à une ordonnée à l'origine fortement positive (87,856 (cps/sec)*deg), l'ajout de fluorure de calcium permet d'obtenir une courbe d'étalonnage passant par l'origine (ordonnée à l'origine non significativement différente de zéro).

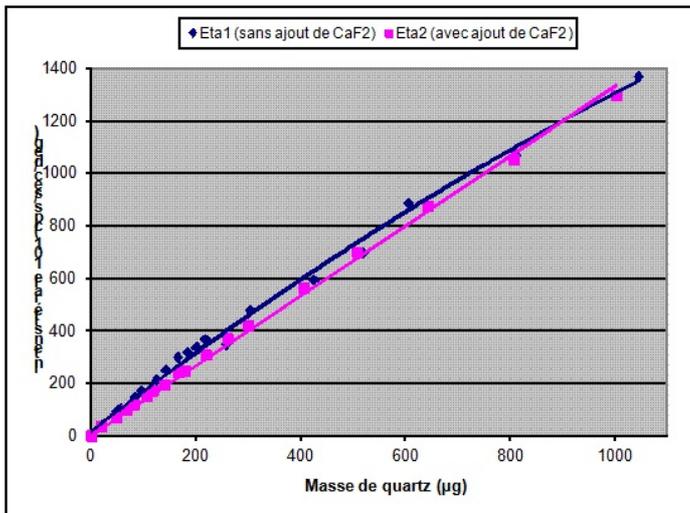


Figure 1 : Intensité mesurée en fonction de la quantité de quartz déposée pour les deux étalonnages Eta1 et Eta2 (raie 101, masses déposées inférieures à 1 mg).

3.3 - Biais, dispersion et incertitude globale

Le biais B_{ij} est donné par :

$$B_{ij} = \frac{(Qm_{ij} - Qv_{ij})}{Qv_{ij}} \quad Qm_{ij} \text{ est la quantité de quartz mesurée pour l'échantillon } i \text{ de la matrice } j$$

Qv_{ij} est la quantité de quartz vraie déterminée à partir des constituants du mélange pour l'échantillon i de la matrice j

La valeur limite est donnée ici pour : $0,1 \text{ mg/m}^3$

Pour une matrice j donnée, n échantillons (généralement 3) ont été préparés pour des quantités de quartz correspondant à une fraction k de la valeur limite (le chargement en quartz pour un prélèvement de 8 heures effectué dans un lieu de travail où la concentration est égale à la valeur limite en quartz est égal à $480 \mu\text{g}$). On peut ainsi

déterminer le biais moyen $\overline{B_{j,k}}$ et la fidélité analytique $S_{j,k}$ pour des chargements en quartz correspondant à une fraction k de la valeur limite.

$$\overline{B_{j,k}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{Qm_{ij} - Qv_{ij}}{Qv_{ij}} \right)$$

$$S_{j,k} = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (B_{ij} - \overline{B_{j,k}})^2 \right)^{0.5}$$

En regroupant les résultats obtenus pour les deux matrices étudiées on peut de même déterminer le biais moyen $\overline{B_k}$ et la fidélité analytique S_k , toutes matrices confondues, pour des chargements en quartz correspondant à une fraction k de la valeur limite.

L'incertitude élargie intégrant l'incertitude sur le prélèvement ($S_{pré}$), liée aux variations de débit, l'incertitude par rapport à la convention d'échantillonnage ($S_{éch}$) et

l'incertitude introduite lors du raccordement d'un étalon secondaire de quartz à un étalon primaire ($S_{éta}^2$), pour des chargements en quartz correspondant à une fraction k de la valeur limite est donnée par :

$$U = 2 \times \sqrt{\overline{B_k^2} + S_k^2 + S_{pré}^2 + S_{éch}^2 + S_{éta}^2} \quad \overline{B_{j,k}} \quad S_{j,k}$$

Les tableaux 1 et 2 donnent, pour les mousses dopées, la valeur du biais $\overline{B_{j,k}}$ et de la fidélité analytique $S_{j,k}$ pour des masses de quartz exprimées en fraction de la valeur limite et pour les deux matrices étudiées. Le tableau 1 se réfère aux mélanges quartz + calcite, tandis que le tableau 2 concerne les mélanges quartz + oxyde de fer. Dans les deux cas les valeurs obtenues à partir des étalonnages Eta1 et Eta2 sont présentées pour les différentes raies analytiques étudiées. L'oxyde de fer interfère la raie 112 du quartz, ce qui explique l'absence de résultats pour cette raie dans le tableau 2.

Fraction Valeur Limite	Raie 100		Raie 101		Raie 112		Raie 211	
	Biais (%)	Fidélité analytique (%)	Biais (%)	Fidélité analytique (%)	Biais (%)	Fidélité analytique (%)	Biais (%)	Fidélité analytique (%)
0,05	62,1	20,5	-261,0	5,5	-22,3	17,2	113,4	71,2
	-5,7	18,9	21,2	5,4	-24,2	16,8	109,9	70,1
0,11	41,4	11,3	-119,2	14,5	-13,5	12,2	72,7	60,2
	3,6	10,3	15	14,6	-15,7	11,9	69,9	59,2
0,22	23,7	3,5	-60,8	6	-11,3	4,6	6,4	2,9
	1,2	3	1,9	3,5	-13,6	4,4	4,7	2,8
0,65	9,3	1,2	-15,5	0,4	-2,6	1	-0,5	2
	-3,2	1	1,3	0,6	-5,1	1	-2,1	2
1,06	13,2	1,7	-6,8	3,4	-2,4	3,2	-1,4	2,8
	2,1	1,6	1,1	3	-4,9	3,1	-3	2,8
1,47	5,6	0,6	-6,8	0,7	-4,2	1,4	-1,7	0,7
	-4,2	0,5	-2,6	0,7	-6,7	1,4	-3,3	0,7
2,09	2,6	2,3	-5,5	1,7	-5,3	1,6	0,2	1,2
	-6,4	2,2	-4,2	1,6	-7,7	1,6	-1,4	1,2
3,13	4,5	2,4	-3,7	1,2	-3,5	1	-2,8	1,4
	-4,2	2,2	-4,8	1,1	-5,9	1	-4,4	1,3
7,28	-1,5	2,1	-5,2	1,6	-5,5	1,2	-5,1	1
	-9,2	1,9	-8,8	1,5	-7,9	1,1	-6,7	1

Tableau 1 : valeurs du biais et de la fidélité analytique en fonction de la masse de quartz exprimée en fraction de la valeur limite. Les chiffres en caractères normaux ont été obtenus avec l'étalonnage Eta1 (sans ajout de fluorure de calcium), ceux en caractères gras ont été obtenus avec l'étalonnage Eta2 (avec ajout de fluorure de calcium). Cas des mousses dopées, mélange quartz + calcite.

Fraction Valeur Limite	Raie 100		Raie 101		Raie 112		Raie 211	
	Biais (%)	Fidélité analytique (%)	Biais (%)	Fidélité analytique (%)	Biais (%)	Fidélité analytique (%)	Biais (%)	Fidélité analytique (%)
0,05	97,9 26,4	21,4 19,3	-278,3 9,9	3,9 1,7			-31,9 -33,0	39,6 39,0
0,11	52,3 14	5,1 5	-137,3 -3,6	0,7 0,7			-4,4 -5,9	60,8 59,8
0,21	40,4 16,1	8,5 8,1	-70,3 -4,2	4,2 3			-12,8 -14,2	26,4 26
0,63	23,4 9,6	6,4 5,9	-25,8 -7,6	6 5,6			-15,3 -16,7	3,9 3,9
1,06	8,7 -2,1	1,8 1,7	-11,6 -3,4	1,2 1,1			-3,5 -5	6,4 6,3
1,25	5,8 -4,4	4,9 4,6	-20,5 -13,9	4,1 3,9			-12,7 -14,1	6,9 6,8
2,13	4,3 -4,8	2,5 2,3	-9,1 -7,7	1,9 1,8			-8,3 -9,8	1,7 1,7
3,12	0,7 -7,7	2,5 2,3	-7,2 -8,1	1,6 1,5			-9,5 -10,9	1,7 1,7
6,23	-1 -8,9	3,9 3,6	-5,2 -8,4	2,9 2,8			-3,6 -5,1	2,9 2,9

Tableau 2 : valeurs du biais et de la fidélité analytique en fonction de la masse de quartz exprimée en fraction de la valeur limite. Les chiffres en caractères normaux ont été obtenus avec l'étalonnage Eta1 (sans ajout de fluorure de calcium), ceux en caractères gras ont été obtenus avec l'étalonnage Eta2 (avec ajout de fluorure de calcium). Cas des mousses dopées, mélange quartz + oxyde de fer.

3.4 - Limites de détection

Les limites de détection et de quantification ont été calculées à partir de la dispersion des intensités mesurées sur 10 filtres en polycarbonate sur lesquels ont été déposés environ 1,5 mg de fluorure de calcium. Par convention, les limites de détection et de quantification correspondent à la quantité de quartz calculée (étalonnage Eta2) à partir de l'intensité moyenne mesurée plus 3 écart-types (limite de détection) ou 10 écart-types (limite de quantification). Les valeurs correspondantes figurent dans le tableau suivant pour les quatre raies analytiques étudiées :

	Raie 100	Raie 101	Raie 112
Limite de détection (µg)	17	2	18
Limite de quantification (µg)	50	6	61

3.5 - Conclusion

Les données présentées montrent que les exigences générales de performance préconisées dans la norme EN 482 sont respectées, à savoir : une incertitude élargie inférieure à 50 % pour des masses de quartz comprises entre 0,1 et 0,5 fois la valeur limite 8h et inférieure à 30 % pour des masses de quartz comprises entre 0,5 et 2 fois la valeur limite 8h. Le tableau qui donne les limites de détection et de quantification de la méthode montre que trois raies analytiques (100, 101 et 112) permettent de quantifier le dixième de la valeur limite.

4 - Principe du calcul permettant de corriger des effets de matrice.

Méthode décrite par Altree-Williams et al.

Les poussières à analyser sont placées sur un filtre en polycarbonate. Lors de la mesure, ce dernier est posé sur un support en aluminium. Le rapport de l'intensité des raies de diffraction du support en aluminium recouvert, soit d'un filtre en polycarbonate vierge, soit d'un filtre en polycarbonate supportant la matière, permet de mesurer le coefficient d'absorption moyen de la matrice. En effet :

$$\frac{I_{Ai}}{I_{Ai}^0} = e^{\frac{-2\mu\bar{M}}{\sin(\theta_{Ai})}} \quad (1)$$

où I_{Ai}^0 et I_{Ai} sont les intensités de diffraction d'une des raies de l'aluminium (111 ou 200) avant et après dépôt des poussières sur le filtre.

μ est le coefficient d'absorption massique de l'échantillon

\bar{M} est la masse par unité de surface de l'échantillon

θ_{Ai} est l'angle d'incidence du faisceau de rayons X correspondant à la raie de diffraction utilisée.

Par ailleurs, l'équation reliant la masse de l'échantillon à l'intensité d'une raie de diffraction est la suivante :

$$I_{ij} = k_{ij} \times \frac{w_j}{\mu} \times \left(1 - e^{\frac{-2\mu\bar{M}}{\sin(\theta_{ij})}} \right) \quad (2)$$

où I_{ij} est l'intensité de diffraction de la raie i de la phase j .

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

$$W_j = \frac{M_j}{(M \times A)} \text{ est la masse relative de la phase } j \quad (3)$$

A est la surface de déposition sur le filtre.

k_{ij} est une constante dépendant des conditions d'analyse.

En combinant (1), (2) et (3) on obtient

$$M_j = C_{ij} \times I_{ij} \times f(t, L)$$

$$\text{avec } t = \frac{\sin(\theta_{Ai})}{\sin(\theta_{ij})} \quad L = \text{Log}\left(\frac{I_{Ai}}{I_{Ai}^0}\right) \quad \text{et } f(t, L) = -L \times t \times \frac{1}{(1 - e^{-L \times t})}$$

C_{ij} est, pour la raie de diffraction i de la phase j , une constante déterminée par étalonnage. $f(t, L)$ est le facteur correctif tenant compte des effets de matrice.