

Silice cristalline M-176

Prélèvement : Actif sur CIP10-A

Analyse : gravimétrie + diffraction des rayons X

Données de validation _____ Validation partielle

Numéro de la méthode _____ M-176

Ancien numéro de fiche _____ 049

Substances

Informations générales

Nom	Lien CMR	Fiche Toxicologique
Quartz		
Tridymite		
Cristobalite		
Quartz	CMR-INRS	FT Silice cristalline

Nom	Numéro CAS	Formule Chimique	Masse molaire	Synonymes
Quartz	14808-60-7	SiO ₂	60,09	Silice cristalline
Tridymite	15468-32-3	SiO ₂	60,09	Silice cristalline
Cristobalite	14464-46-1	SiO ₂	60,09	Silice cristalline
Quartz	14808-60-7	O2Si	60.09	

Substance	données de validation
Quartz	Validation_147
Tridymite	
Cristobalite	
Quartz	

Famille de substances

- SILICE CRISTALLINE

Principe et informations

Cette méthode permet la détermination de la concentration moyenne de la fraction alvéolaire de silice cristalline.

Formule d'additivité

En présence de poussières alvéolaires contenant une ou plusieurs formes de silice cristalline et d'autres poussières non silicogènes, la condition suivante doit être satisfaite :

$$Cns/5 + Cq/0,1 + Cc/0,05 + Ct/0,05 \leq 1$$

avec : Cns (mg/m³) : concentration en poussières alvéolaires non silicogènes en mg / m³, qui correspond à la différence entre la concentration totale des poussières alvéolaires et la somme des concentrations correspondant aux silices cristallines

Cq, Cc, Ct (mg/m³) : concentrations respectives en quartz, cristobalite et tridymite.

Principe de prélèvement et d'analyse

Etat physique _____ Particules en suspension (liquides ou/et solides)

Type de prélèvements _____ Actif

Principe général et mise en œuvre pratique du prélèvement ¹

¹ <https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-prelevement-principe/metropol-prelevement-principe.pdf>

Nom du dispositif _____ CIP10-A

Technique analytique _____ GRAVIMETRIE;DIFFRACTION DES RAYONS X

Détecteur _____ DIFFRACTION DES RAYONS X

Domaine d'application

Substance	Quantité minimum sur le dispositif	Concentration minimum	Volume prélevé
Quartz	2.8µg	10µg/m ³	3600L
Tridymite	2.8µg	10µg/m ³	3600L
Cristobalite	2.8µg	10µg/m ³	3600L
Quartz			

Liste des réactifs

- ACIDE CHLORHYDRIQUE
- ECHANTILLON DE SILICE POLYCRISTALLIN
- ETALON CERTIFIE
- ETALON SECONDAIRE
- ETHANOL
- FLUORURE DE CALCIUM
- ISOPROPANOL

Consignes de sécurité pour les manipulations en laboratoire ²

² <http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%20953>

Méthode de prélèvement

Utilisation du dispositif CIP 10 pour le prélèvement d'aérosols³

³ <https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-prelevement-cip10/metropol-prelevement-cip10.pdf>

Dispositif de prélèvement

Type de dispositif _____ ■ CIP10-Alvéolaire
 Support ou substrat de collecte _____ ■ FILTRE EN MOUSSE POLYURETHANE

Commentaires, conseils, consignes :

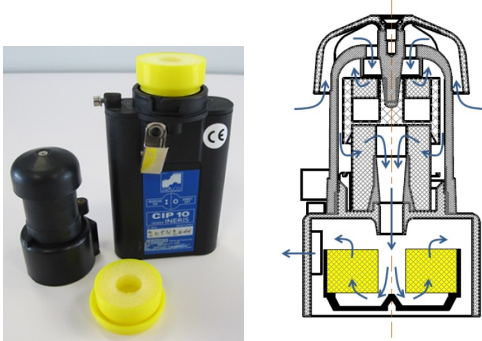


Photo d'un ensemble CIP10-A et représentation **schématique** du sélecteur de la fraction alvéolaire, avec sa coupelle rotative en place.

Conditions de prélèvement

Débit (L/min) _____ 10

Temps de prélèvement maximum _____ 8

Compléments

Préparation des mousses pour CIP10 :

- 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. D'autre part, les mousses utilisées étant de fabrication industrielle, un soin particulier doit être apporté à leur lavage, préalablement à leur emploi.
- Les mousses sont lavées dans de l'eau savonneuse tiède et pressées plusieurs fois pendant le lavage et les premiers rinçages. Rincer au moins 5 fois à l'eau ultra-pure.
- Des mousses prêtes à l'emploi sont commercialisées, il est nécessaire de s'assurer que leur qualité et prétraitement sont compatibles avec les analyses à effectuer en réalisant des blancs de laboratoire.

Remarques :

- Si une analyse de silice cristalline doit être effectuée postérieurement à l'analyse gravimétrique, filtrer la dernière eau de rinçage sur une membrane et s'assurer de l'absence de silice sur celle-ci. Dans le cas contraire, continuer le lavage des mousses.
- Laver séparément les coupelles avec leur couvercle.
- Faire sécher les mousses et les coupelles à l'étuve en les plaçant à plat sur un plateau propre pendant environ 12 h à environ 50°C.
- Placer les mousses propres dans les coupelles au moyen d'une pince.
- Prévoir un certain nombre de coupelles qui ne seront pas utilisées mais serviront de blancs de terrain et blancs de laboratoire. En principe, utiliser au moins trois blancs de laboratoire pour 10 coupelles préparées.
- Ouvrir les coupelles et placer le couvercle sous la coupelle ouverte. Les mettre pendant 4 h à l'étuve à 50°C. Conditionner ensuite les coupelles par un séjour d'une nuit dans le local de pesée (les coupelles avec leur couvercle seront pesées avec les mousses).

Après le prélèvement, maintenir l'ensemble dans la position normale de fonctionnement et éviter les chocs jusqu'à récupération des mousses.

Préparation des dispositifs de prélèvement en vue d'une intervention en entreprise⁴

⁴ <https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-intervention-preparation/metropol-intervention-preparation.pdf>

Méthode d'analyse

Principe général de l'analyse en laboratoire⁵

⁵ <https://www.inrs.fr/dms/inrs/pdf/metropol-analyse-principe.pdf>

Préparation de l'analyse

Nombre d'étapes de préparation _____ 1

1 étape de préparation :

Etape de préparation n° 1

Autres conditions de préparation :

Détermination gravimétrique des échantillons prélevés

La détermination gravimétrique de la masse des particules prélevées est réalisée selon la méthode décrite dans la fiche du guide méthodologique " **Analyse gravimétrique** ⁶"

⁶ <https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-gravimetrie/metropol-analyse-gravimetrie.pdf>

Traitement des échantillons prélevés par CIP10-A

- Récupérer la mousse dans un bécher approprié et l'attaquer avec 15 mL d'acide chlorhydrique 3N.
- Ajouter 15 mL d'isopropanol et filtrer la solution obtenue sur filtre PVC.
- Disposer la mousse et le filtre PVC dans un creuset taré en platine.
- Imbiber la mousse et le filtre PVC avec de l'éthanol, puis enflammer l'ensemble.
- Calciner le creuset à 600°C pendant 3 h.
- Placer le creuset dans un dessiccateur et laisser refroidir pendant au moins 12 heures.
- Peser le creuset.
- Ajouter 1,5 mg de fluorure de calcium.
- Rincer avec de l'isopropanol et soumettre pendant quelques minutes aux ultrasons.
- Filtrer le mélange sur un filtre en polycarbonate taré.
- Monter ensuite le filtre dans un porte-échantillon de l'appareil de diffraction des rayons X.
- Effectuer une correction des effets de matrice en plaçant le filtre en polycarbonate sur un filtre ou support métallique présentant peu de pics de diffraction (par exemple une pastille support en aluminium-Cf données de validation - compléments)

Remarques :

- *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.
- Les échantillons servant de blancs de terrain sont traités de la même façon.

2 conditions analytiques :

Condition analytique n° 1

L'analyse gravimétrique, de la préparation des supports de collecte à l'interprétation des pesées est décrite dans la fiche du guide méthodologique " **Analyse gravimétrique** ⁷" .

⁷ <https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-gravimetrie/metropol-analyse-gravimetrie.pdf>

Technique analytique _____ ■ GRAVIMETRIE

Condition analytique n° 2

Les conditions analytiques utilisées lors du développement de la méthode sont fournies avec les données de validation.

Technique analytique _____ ■ DIFFRACTION DES RAYONS X

Détecteur _____ ■ DIFFRACTION DES RAYONS X

Commentaires, conseils ou conditions particulières :

Réglage de l'appareil à rayons X et paramètres de fonctionnement

- Régler l'appareil en fonction de ses caractéristiques 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.
- Une analyse qualitative est réalisée sur un spectre de diffraction enregistré sur un domaine angulaire étendu. L'analyse quantitative est effectuée sur les raies correspondant aux distances inter-réculaires d du quartz (3,34 Å, 4,26 Å, 1,82 Å et 1,54 Å) ; de la cristobalite (4,04 Å, 2,49 Å, 2,47 Å et 2,84 Å) ; et de la tridymite (4,11 Å, 4,33 Å et 3,82 Å).

Remarques

- La seconde raie du quartz présente une intensité d'environ 20 % de la raie principale.
- La présence de quartz est fréquente sur les filtres, la cristobalite et la tridymite sont plus rares (respectivement 10 % et moins de 1 % des cas).
- Effectuer l'analyse quantitative sur une raie non interférée.

Interférences

Elles sont dues à la présence dans l'échantillon de composés dont certaines raies de diffraction coïncident ou sont très proches de celles du quartz ou de la cristobalite (par exemple : silicate de calcium, kaolin, biotite).

Étalonnage et expression des résultats

La méthode d'étalonnage indiquée est celle utilisée lors du développement. Elle n'a cependant pas de caractère obligatoire

Méthodes d'étalonnage pour la quantification des polluants⁸

⁸ <https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-etalonage/metropol-analyse-etalonage.pdf>

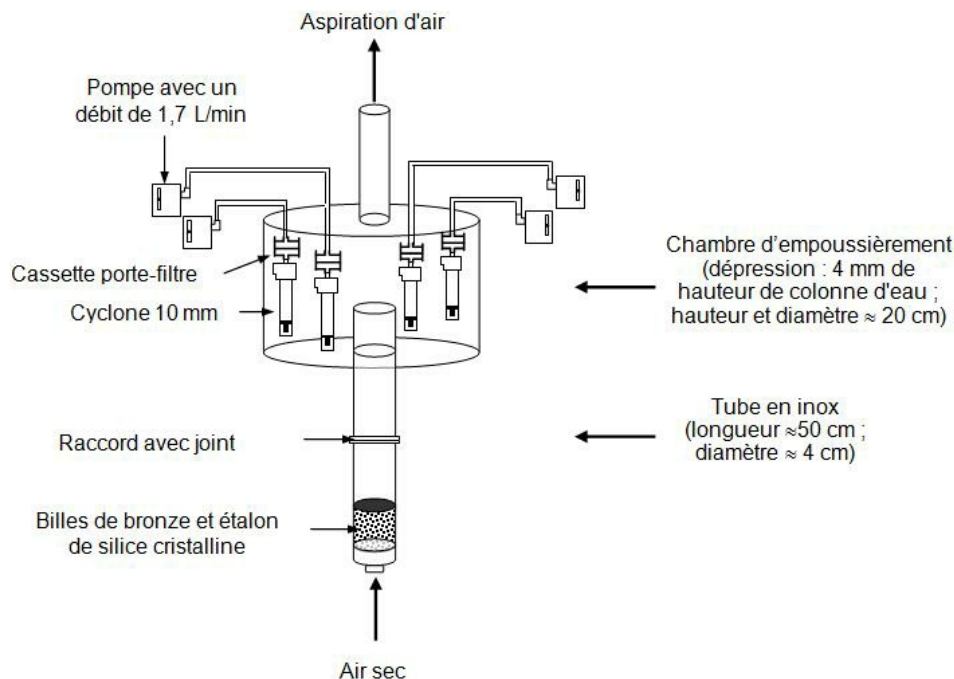
Principe d'étalonnage _____ externe

Commentaires :

Préparation des étalons

Comparaison étalon certifié/étalon secondaire

- Les étalons sont réalisés à l'aide d'un étalon secondaire raccordé à un étalon de silice certifié. L'intensité des raies augmentant avec la taille des particules, ces étalons doivent être de granulométrie proche pour pouvoir être comparés sinon l'influence de la granulométrie doit être étudiée.
- Cette étape est réalisée à l'aide du montage ci-dessous dont l'intérêt est de réduire le plus possible la quantité de matière nécessaire, la quantité d'étalon certifié étant toujours très limitée.
- Les dimensions sont données à titre indicatif.



Mode opératoire

- Repérer les faces des filtres à l'œil nu ou suivant la méthode décrite dans les données complémentaires.
- Préparer les filtres (neutralisation de l'électricité statique...) et les peser conformément à la méthode **Aérosols en fraction alvéolaire sur cyclone**.
- Placer un dispositif de prélèvement (cyclone et cassette porte-filtre) dans la chambre d'empoussièrment. Relier ce système à une pompe à débit réglé à 1,7 L/min ($\pm 5\%$).
- Générer de la poussière de silice (dans un premier temps l'étalon certifié puis l'étalon secondaire).
- Attendre l'homogénéisation de la chambre, puis prélever à des temps définis de façon à obtenir des dépôts de silice de masse croissante.
- Après prélèvement, nettoyer l'extérieur du dispositif de prélèvement, séparer le cyclone de la cassette et boucher la cassette.

Remarques

- Ces manipulations doivent être réalisées en maintenant l'ensemble en position normale de fonctionnement et en évitant les chocs.
- Le cyclone devra être nettoyé par aspiration des poussières à l'aide d'un aspirateur contenant "un filtre absolu" ou tout autre système permettant de limiter l'exposition. Cette étape permet d'éviter une accumulation de particules sur les parois du cyclone qui modifierait ces propriétés.
- Retirer le filtre de la cassette avec précaution, le conditionner et le peser à nouveau pour avoir la masse exacte de poussière déposée.
- Analyser en diffraction des rayons X les différents filtres, comparer les résultats obtenus et établir la corrélation entre ces deux étalons.

Préparation des filtres étalons pour CIP10-A

- Peser la silice cristalline alvéolaire et ajouter 1,5 mg de fluorure de calcium.
- Disposer l'ensemble dans un bécher avec 10 mL d'isopropanol.
- Couvrir le bécher avec un verre de montre et passer aux ultrasons pendant au moins 3 minutes. Renouveler l'opération si toutes les particules ne sont pas en suspension.
- Filtrer la suspension obtenue ainsi que la solution de rinçage (isopropanol) du bécher et du verre de montre sur un filtre polycarbonate taré.
- Conditionner le filtre et le peser. Tenir compte des éventuelles pertes pour déterminer la masse réelle de silice cristalline.
- Monter ensuite le filtre dans un porte-échantillon de l'appareil de diffraction des rayons X.
- Effectuer une correction des effets de matrice en plaçant le filtre en polycarbonate sur un filtre ou support métallique présentant peu de raies de diffraction (par exemple une pastille support en aluminium-Cf données de validation - compléments).

La gamme de chargement à réaliser est de 25 μg à au moins 2000 μg sur des filtres en polycarbonate de diamètre de pore 0,4 μm .

Calcul de la quantité de substance sur le dispositif:

La concentration de silice cristalline C (mg/m^3) dans l'air échantillonné est donnée par :

$$C = \frac{\sum k_{\alpha ij} I_{ij}^{\alpha} I_{Si}^0}{V_A I_{Si}}$$

avec :

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

$k_{\alpha ij}$: coefficients de la régression polynomiale (3^e degré maximum) déterminés par étalonnage, pour la puissance α de la phase j de la raie de diffraction i. Seuls les coefficients significativement différents de 0 ($\leq 5\%$) sont pris en compte

I_{Si}^0 : intensité de la raie d'indices de Miller 100 de l'échantillon de silicium, mesurée lors de l'étalonnage, en (coups/seconde)*degrés

I_{Si} : intensité de la raie d'indices de Miller 100 de l'échantillon de silicium, enregistrée lors du mesurage, en (coups/seconde)*degrés

V_A : volume d'air échantillonné, en m³

Remarque

- Si des effets de matrice ont été corrigés, multiplier la concentration par le facteur de correction d'adsorption de la matrice.
- Le comptage du blanc de laboratoire doit toujours être inférieur à la LQ, si non, identifier le problème.

Calcul de la concentration atmosphérique⁹

⁹<https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-resultat-calcul-concentration/metropol-resultat-calcul-concentration.pdf>

Contacts

metropol@inrs.fr

Bibliographie

- NF X 43-296. Juin 1995. - Détermination par rayons X de la fraction conventionnelle alvéolaire de la silice cristalline. Échantillonnage sur membrane. La Plaine Saint-Denis, AFNOR, 1995, 19 p.
- NF X 43-259. Mai 1990. - Prélèvement individuel ou à poste fixe de la fraction alvéolaire de la pollution particulaire. Méthode de séparation par cyclone 10 mm. La Plaine Saint Denis, AFNOR, 1990, 15 p.
- D. LORBERAU, P. CARSEY, J. FISCHBACH, J. MULLIGAN. - Evaluation of direct-on-filter methods for the determination of respirable a-quartz. Applied occupational and environmental hygiene, 1990, 5 (1), pp. 27-35.
- Décret n° 97-331 du 10 avril 1997 relatif à la protection de certains travailleurs exposés à l'inhalation de poussières siliceuses sur les lieux de travail. Journal officiel du 12 avril 1997, p. 5578.
- NF X 43-295. Juin 1995. - Détermination par rayons X de la fraction conventionnelle alvéolaire de la silice cristalline. Échantillonnage par dispositif à coupelle rotative. Paris-La-Défense, AFNOR, 1995, 18 p.
- 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.
- NF X 43-262. Mars 2012. - Air des lieux de travail – Prélèvement d'aérosols solides à l'aide d'une coupelle rotative (fractions alvéolaire, thoracique et inhalable) ; La Plaine Saint-Denis, AFNOR, 2012, 19 p.
- NF EN 482. Juillet 2012. – Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques. La Plaine Saint-Denis, AFNOR, 2012, 18 p.

Historique

Version	Date	Modification(s) faisant l'objet de la nouvelle version	Paragraphes concernés
049	15/04/1999	Création	
049/V01	15/09/2005	Nouvelle présentation Suppression de l'annexe 2 (intercalaire en aluminium et grille inox) Annexe 3 devient annexe 2 Historique	Prélèvement Matériel de prélèvement
049/V02.01	2013	Révision de la terminologie Cas des échantillons prélevés par CIP10R : - Conditions de prélèvement - Préparation des filtres étalons - Traitement des échantillons Ajout de références bibliographiques Modification de l'annexe 1 Ajout des annexes 3, 4 et 5	Tous Tous
M-176/V01	Novembre 2015	Mise en ligne Prélèvement CIP10® - Analyse diffraction X	
M-176/V02	Janvier 2018	Ajout Préparation des mousses CIP10	Méthode de prélèvement
M-176/V03	Mars 2024	Renvoi vers le guide Analyse gravimétrique Suppression du terme poussières sans effet spécifique dans la formule d'additivité	