

## Données de validation

Numéro de fiche	Titre
METROPOL_461	Silice cristalline M-461

### Données de validation principales

#### Généralités

##### Comparaison cyclones : Analyse directe du quartz sur filtre PVC par diffraction des rayons X

Ces essais ont été réalisés au laboratoire de février 2024 à juin 2025.

Substance \_\_\_\_\_ Quartz  
Existe-t-il une VLEP ? \_\_\_\_\_ oui  
VLEP 8h \_\_\_\_\_ 0,1 mg/m<sup>3</sup>

##### Dispositif de prélèvement :

Ces essais ont été réalisés pour 3 cyclones : Dorr-Oliver, GK2.69, Higgins-Dewell.

#### Validation Méthode Analytique

##### Description de la méthode :

##### Matériaux utilisés

- Quartz QUIN1 (cristallin à 94,5 %, fraction alvéolaire obtenue par sélection cyclones d'un quartz QUIN1 Bulk) (Stacey et al 2009).
- La calcite et l'oxyde de fer ont été choisis pour représenter respectivement une matrice d'absorption faible ou importante.

##### Instrument utilisé

##### Configuration optique de l'équipement

La configuration optique du diffractomètre de rayons X Panalytical Empyrean ainsi que les paramètres d'acquisition et de traitement du signal sont les mêmes pour l'ensemble des analyses de tous les cyclones.

Faisceau primaire (Incident) :

- Tube de 1800W à foyer long et fin, anode cuivre, fonctionnant à 45 kV et 40 mA.
- Monochromateur germanium.
- Pas d'atténuateur.
- Pas de soller.
- Fente de divergence en mode automatique : Longueur irradiée de 15 mm.
- Masque de 15.
- Fente anti-diffusion : 4°
- Spinner 1 tour/s.

Faisceau secondaire (Diffracté) :

- Fente anti-diffusion automatique : 15 mm.
- Fente de soller large : 0,02 rad.
- Pas de filtre nickel.
- Détecteur multicanaux (Pixel 3D).

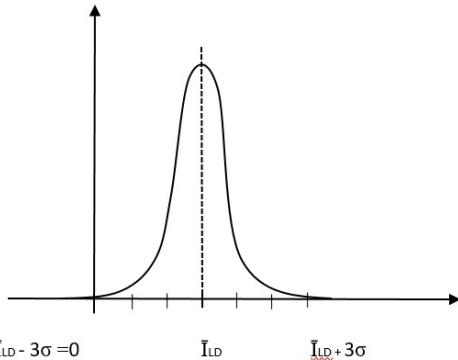
##### Limite de détection (LD) :

Certains logiciels de traitement du signal de diffraction ne permettent pas de traiter l'absence de pics des blancs rendant impossible la détermination de la LD ou LQ via la mesure de l'intensité moyenne des blancs additionnée respectivement de trois ou dix écarts-types.

Dans ce cas, il est toujours possible d'utiliser la méthode des coefficients de variation (CVs) décrite ci-dessous.

Dans le cadre de cet essai, la limite de détection (LD) et la limite de quantification (LQ) sont définies comme étant la plus petite intensité (ici mesurée en surface de pic) que l'équipement peut mesurer avec une probabilité au moins égale à 1-β où β correspond au risque de faux négatif, c'est-à-dire le risque de déclarer à tort l'absence de silice cristalline. 1-β correspondra à la densité de probabilité sous la courbe loi normale limitée par les deux bornes :  $I_{LD} \pm 3\sigma$  pour la LD et 10σ pour la LQ.

Déterminer l'intensité caractérisée par un σ dont l'ordre de grandeur place cette intensité à trois ou dix écart-types du seuil de détection du diffractomètre. Cela permet de poser les équations :  $I_{LD} - 3\sigma_{LD} = 0$  et  $I_{LQ} - 10\sigma_{LQ} = 0$



La valeur zéro de l'axe des intensités du graphe correspond à un pic de diffraction de hauteur non statistiquement différente du bruit de fond ce qui ne correspond pas à l'absence totale du composé quantifié mais au seuil de détection de l'équipement. Ce graphe symbolise le concept probabiliste où lors d'un très grand nombre de mesures d'une intensité  $I_{LD}$ , environ 99.865 % seront strictement supérieures au seuil de détection. Cette intensité  $I_{LD}$  correspondra à l'intensité limite de détection de l'équipement.

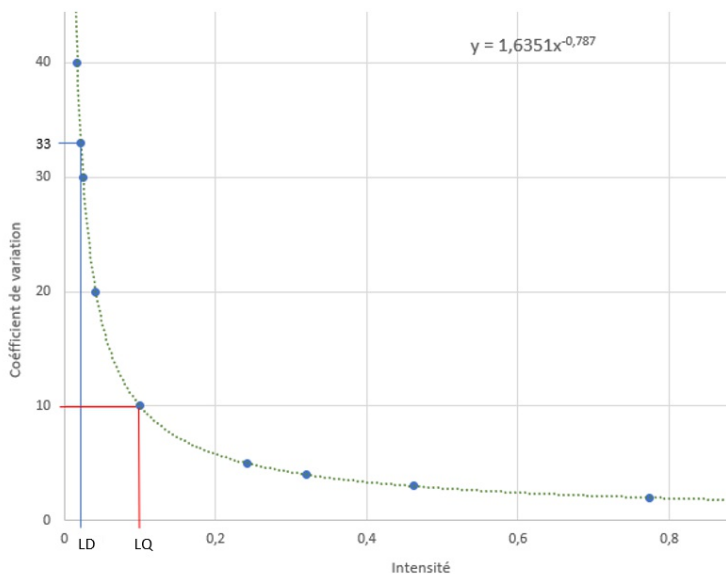
Pour déterminer cette intensité limite de détection et celle limite de quantification, répéter les mesures des raies habituellement utilisées pour quantifier la silice cristalline en particulier sur quelques filtres étalons les moins chargés pour viser des raies dont l'intensité est du même ordre de grandeur que celle  $I_{LD}$  et  $I_{LQ}$ . Répéter ces acquisitions sur quelques filtres très chargés. La production de rayons X est un phénomène purement aléatoire qui, dans un très grand nombre de cas, s'apparente à une loi normale, ce qui permet de définir pour chaque intensité mesurée une valeur moyenne associée à un écart-type permettant d'établir l'équation  $CV=f(I)$ . Puisque :

$$I_{LD} = 3 * \sigma_{ILD}$$

$$CV = \frac{\sigma_{ILD}}{I_{LD}} * 100$$

$$CV = \frac{\sigma_{ILD}}{3 * \sigma_{ILD}} * 100 = 33.33\%$$

La courbe  $CV=f(I)$  qui prend normalement la forme :  $CV = A * I_{LD}^{-B} = 33.33\%$  permettra de déduire  $I_{LD}$  et en suivant la même logique  $I_{LQ}$ .  
Agrandissement sur la partie concernée de la courbe  $CV=f(I)$

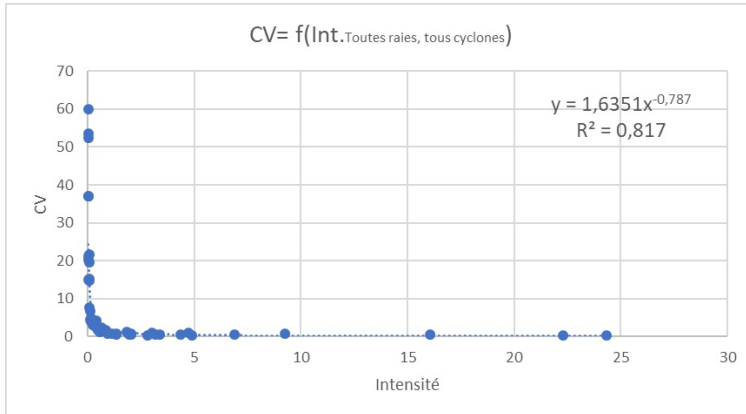


Même si cette méthode est longue à réaliser, elle a l'avantage de définir la LD ainsi que la LQ au risque  $\beta$  souhaité dans toutes circonstances mais elle permet de définir également une estimation de l'incertitude de chaque intégration de raie utile pour l'incertitude globale du résultat. De plus, elle permet de caractériser et de vérifier le bon fonctionnement du diffractomètre car un équipement bien réglé produit des étalonnages linéaires mais également des CV inversement proportionnels à l'intensité mesurée. Cette caractérisation expérimentale de l'équipement se distingue de l'estimation théorique de l'incertitude de comptage issue de la loi de Poisson.

#### Limite de quantification (LQa) :

##### Choix de la courbe $CV=f(I)$

Les coefficients de l'équation  $CV = f(\text{intensité})$  étant très sensibles aux valeurs extrêmes aussi bien basses que hautes pour comparer les équations spécifiques de chaque raie, il conviendrait que leur plage de données soit de même étendue ce qui, en pratique, n'est pas aisé du fait de leur différence d'intensité. De surcroît, l'usage d'une équation spécifique pour chaque raie nécessiterait un passage de beaucoup plus de filtres associé inévitablement à un temps de réalisation beaucoup plus long. Pour ces raisons, il est souvent choisi d'utiliser la courbe  $CV = f(\text{intensité})$  toutes raies confondues et tous cyclones confondus s'il y a lieu car elle est constituée d'un plus grand nombre de points mais également parce que le but est de qualifier la capacité de l'équipement à fitter des pics d'une façon à couvrir l'ensemble de la grande diversité des cas possibles associé à des prélèvements sur le terrain dont les profils de raie et de bruit de fond peuvent différer considérablement de ceux idéaux et spécifiques de chaque raie d'étalonnage.



Résultats obtenus pour  $CV=f(I)$  déterminé avec toutes les raies et cyclones confondus.

Rappel pour LQ :  $CV = A * I_{LQ}^{-B} = 10\%$

Raies	A	B	Pentes Dorr Oliver 1,5 L/min	Pentes Higgins Dewell	Pentes GK2.69	Intensité LQ CV=10%	Masse LQ Dorr Oliver 1,5 L/min (µg)	Masse LQ Higgins Dewell (µg)	Masse LQ GK 2.69 (µg)	Concentration LQ Dorr Oliver prélèvement 8 h (mg/m³)	Concentration LQ Higgins Dewell prélèvement 8 h (mg/m³)	Concentration LQ GK 2.69 prélèvement 8 h (mg/m³)
100	1,6351	-0,787	0,003146	0,003537	0,002836	0,1002	31,8	28,3	35,3	0,044	0,027	0,018
101			0,016078	0,018084	0,014548		6,2	5,5	6,9	0,009	0,005	0,003
112			0,002055	0,002245	0,001854		48,7	44,6	54,0	0,068	0,042	0,027
211			0,001433	0,001543	0,001256		69,9	64,9	79,7	0,097	0,061	0,040

Réponse analytique - linéarité :

### Analyse directe sur membrane PVC

La quantification se fait en exploitant les 4 raies de diffraction les plus intenses du quartz (Raie d'indice de Miller h,k,l : 100\_101\_112\_211) ainsi que la raie du silicium (111) pour corriger de la baisse d'intensité du tube.

- L'intégration des pics de quantification se fait sur 1,4 (°2θ) centré autour de la position théorique du pic considéré.
- Le pas est de 0,0131303 (°2θ).
- Le temps d'acquisition en mode continu est de 300 secondes pour la raie du silicium et de 1500 secondes pour chacune des raies de quartz.

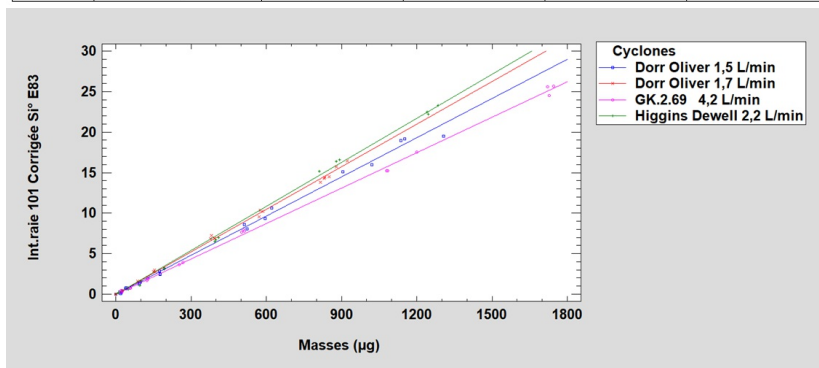
### Étalonnage

Dans le cadre d'un seul passage d'acquisition pour établir les différentes courbes d'étalonnage à l'aide d'un seul ensemble de filtres étalons et suivant les conditions d'analyse déjà décrites, le tableau ci-dessous affiche les intervalles de confiance à 95 % des pentes issues de l'équation :

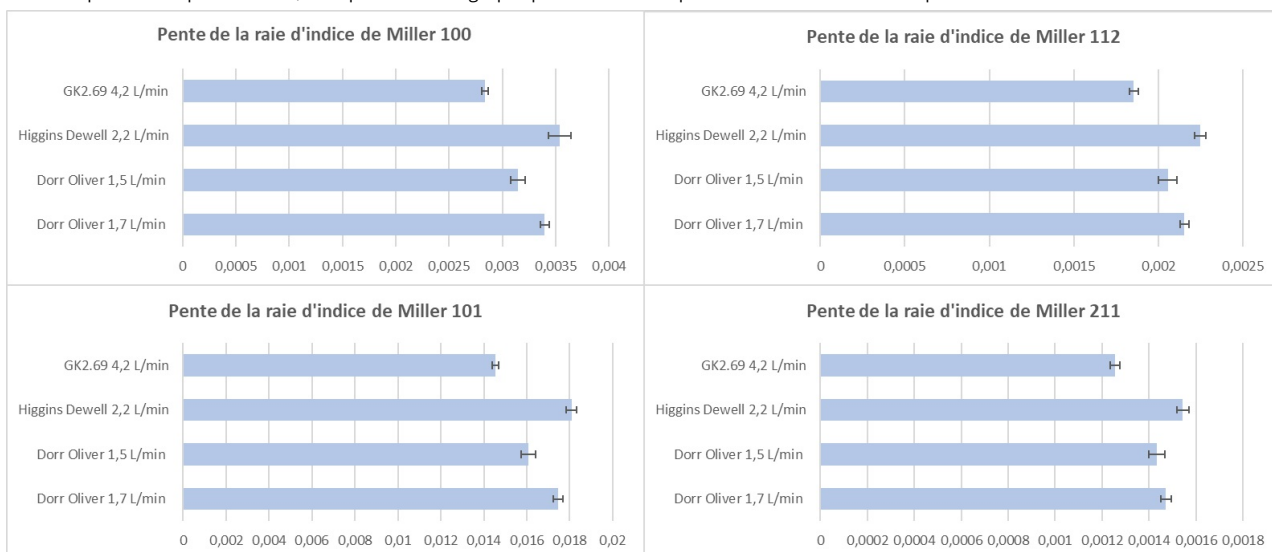
$$\text{Intensité (Coups/seconde*degré (2θ))} = \text{Pente} * \text{Masse (µg)}$$

Toutes les données sont rapportées à la valeur du silicium Si<sup>3</sup> E83 de l'étalonnage Dorr Oliver 1,7 L/min pour tenir compte de la baisse d'intensité du tube dans l'intervalle de temps qui sépare les différents étalonnages (Variation de 37 % de la valeur du silicium de référence dans cet intervalle de temps). L'incertitude de cette correction est de l'ordre de ± 1,5 %

		Dorr Oliver 1,7 L/min 26/08/2022 E83	Dorr Oliver 1,5 L/min 22/01/2025	Higgins Dewell 2,2 L/min 02/02/2024	GK2.69 4,2 L/min 14/03/2025
Raie 100	Pente	0,00340	0,00315	0,00354	0,00284
	Limite inférieure	0,00336	0,00308	0,00343	0,00280
	Limite supérieure	0,00344	0,00321	0,00364	0,00287
Raie 101	Pente	0,01746	0,01608	0,01808	0,01455
	Limite inférieure	0,01723	0,01575	0,01783	0,01440
	Limite supérieure	0,01769	0,01641	0,01834	0,01470
Raie 112	Pente	0,00215	0,00206	0,00225	0,00185
	Limite inférieure	0,00213	0,00200	0,00221	0,00183
	Limite supérieure	0,00218	0,00211	0,00228	0,00188
Raie 211	Pente	0,00147	0,00143	0,00154	0,00126
	Limite inférieure	0,00145	0,00140	0,00152	0,00124
	Limite supérieure	0,00149	0,00147	0,00157	0,00128



Pour chaque raie de quantification, les représentations graphiques ci-dessous reprennent les valeurs numériques du tableau ci-dessus.



Les jeux de données utilisés pour construire les droites d'étalonnage présentées dans le tableau ci-dessus ont fait l'objet d'une analyse de variances avec pour tous les cyclones la même ordonnée à l'origine. Ce test ANOVA révèle une différence statistique significative des pentes pour toutes les raies de tous les cyclones même pour les cyclones Dorr Oliver 1,5 et 1,7 L/min.

### Correction des effets de matrice (voir données de validation -2)

NB : Lorsque la quantité de matière à analyser est importante, de 1,5 à 2 mg en fonction de l'absorption de la matrice, 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 Altree-Williams et al. (voir données de validation - informations complémentaire :§3-Principe de calcul permettant de corriger les effets de matrice).

### Conclusion :

D'une façon générale, pour minimiser les biais, il est essentiel de réaliser les courbes d'étalonnage de la même façon que sont réalisés les prélèvements qui devront être traités par ces courbes, même nature de filtre, même dispositif de prélèvement, même débit de prélèvement etc.

## Données de validation - données 2

### Analyse des filtres polycarbonates

Ces essais ont été réalisés au laboratoire avant 2011.

Ces résultats sont extraits des essais de validation du quartz prélevé sur CIP10-R après filtration du résidu sur filtre en polycarbonate taré.

Cette partie montre quelques résultats sur les essais réalisés lors de la validation de la méthode pour les CIP10-R. 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.

Ces données de validation correspondent à l'analyse des filtres en polycarbonate préalablement tarés obtenus après filtration du résidu de calcination des mousses.

### 1- Méthodologie

#### Matériaux utilisés

- Quartz QUIN1 Bulk (cristallin à 95,2 %, fraction < à 5 µm obtenue par sédimentation par voie liquide, coefficient d'absorption massique = 34,5 cm<sup>2</sup>/g). Le même quartz a été utilisé pour construire les courbes de calibration et pour fabriquer les mélanges, dans le cadre de cette étude.
- Calcite (Prolabo réf 22-296-294, fraction inférieure à 5 µm obtenue par sédimentation par voie liquide, coefficient d'absorption massique = 70,9 cm<sup>2</sup>/g).
- Oxyde de fer (Sigma-Aldrich, réf. 310050, taille des particules < 5 µm, coefficient d'absorption massique = 226,1 cm<sup>2</sup>/g).
- Fluorure de calcium (AlfaAesar, réf 232-188-7, diamètre moyen en volume = 2,34 µm, coefficient d'absorption massique = 96,8 cm<sup>2</sup>/g).

La calcite et l'oxyde de fer ont été choisis pour représenter respectivement une matrice d'absorption faible ou importante.

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.

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

#### Correction des effets de matrice

Lorsque la quantité de matière à analyser est importante, de 1,5 à 2 mg en fonction de l'absorption de la matrice, 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 Altree - Williams et al. (voir : informations complémentaires §3-Principe de calcul permettant de corriger les effets de matrice).

### 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).

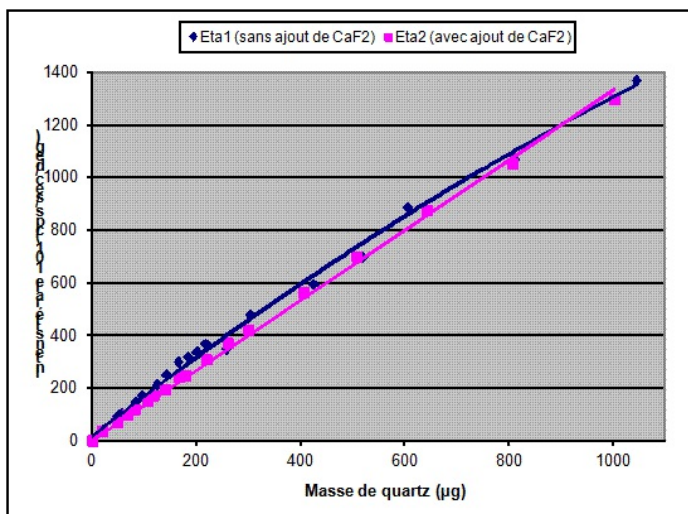


Figure 1 : Intensité mesurée en fonction de la quantité de quartz déposée pour les deux étalonnages Eta1 et Eta2 (raie 101, masses déposées inférieures à 1 mg).

### 3 - Biais, dispersion et incertitude globale

Le biais  $B_{ij}$  est donné par :

$$B_{ij} = \frac{(Qm_{ij} - Qv_{ij})}{Qv_{ij}}$$

$Qm_{ij}$  est la quantité de quartz mesurée pour l'échantillon  $i$  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 mg/m<sup>3</sup>

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 µg).

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 :

$$U = 2 \times \sqrt{\overline{B_k^2} + S_k^2 + S_{pré}^2 + S_{éch}^2 + S_{éta}^2}$$

Les tableaux 1 et 2 donnent, pour les mousses dopées, la valeur du biais  $\overline{B_{j,k}}$  et de la fidélité analytique  $\overline{S_{j,k}}$  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 <b>- 5,7</b>	20,5 <b>18,9</b>	-261,0 <b>21,2</b>	5,5 <b>5,4</b>	-22,3 <b>-24,2</b>	17,2 <b>16,8</b>	113,4 <b>109,9</b>	71,2 <b>70,1</b>
0,11	41,4 <b>3,6</b>	11,3 <b>10,3</b>	-119,2 <b>15</b>	14,5 <b>14,6</b>	-13,5 <b>-15,7</b>	12,2 <b>11,9</b>	72,7 <b>69,9</b>	60,2 <b>59,2</b>
0,22	23,7 <b>1,2</b>	3,5 <b>3</b>	-60,8 <b>1,9</b>	6 <b>3,5</b>	-11,3 <b>-13,6</b>	4,6 <b>4,4</b>	6,4 <b>4,7</b>	2,9 <b>2,8</b>
0,65	9,3 <b>-3,2</b>	1,2 <b>1</b>	-15,5 <b>1,3</b>	0,4 <b>0,6</b>	-2,6 <b>-5,1</b>	1 <b>1</b>	-0,5 <b>-2,1</b>	2 <b>2</b>
1,06	13,2 <b>2,1</b>	1,7 <b>1,6</b>	-6,8 <b>1,1</b>	3,4 <b>3</b>	-2,4 <b>-4,9</b>	3,2 <b>3,1</b>	-1,4 <b>-3</b>	2,8 <b>2,8</b>
1,47	5,6 <b>-4,2</b>	0,6 <b>0,5</b>	-6,8 <b>-2,6</b>	0,7 <b>0,7</b>	-4,2 <b>-6,7</b>	1,4 <b>1,4</b>	-1,7 <b>-3,3</b>	0,7 <b>0,7</b>
2,09	2,6 <b>-6,4</b>	2,3 <b>2,2</b>	-5,5 <b>-4,2</b>	1,7 <b>1,6</b>	-5,3 <b>-7,7</b>	1,6 <b>1,6</b>	0,2 <b>-1,4</b>	1,2 <b>1,2</b>
3,13	4,5 <b>-4,2</b>	2,4 <b>2,2</b>	-3,7 <b>-4,8</b>	1,2 <b>1,1</b>	-3,5 <b>-5,9</b>	1 <b>1</b>	-2,8 <b>-4,4</b>	1,4 <b>1,3</b>
7,28	-1,5 <b>-9,2</b>	2,1 <b>1,9</b>	-5,2 <b>-8,8</b>	1,6 <b>1,5</b>	-5,5 <b>-7,9</b>	1,2 <b>1,1</b>	-5,1 <b>-6,7</b>	1 <b>1</b>

**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 <b>26,4</b>	21,4 <b>19,3</b>	-278,3 <b>9,9</b>	3,9 <b>1,7</b>			-31,9 <b>-33,0</b>	39,6 <b>39,0</b>
0,11	52,3 <b>14</b>	5,1 <b>5</b>	-137,3 <b>-3,6</b>	0,7 <b>0,7</b>			-4,4 <b>-5,9</b>	60,8 <b>59,8</b>
0,21	40,4 <b>16,1</b>	8,5 <b>8,1</b>	-70,3 <b>-4,2</b>	4,2 <b>3</b>			-12,8 <b>-14,2</b>	26,4 <b>26</b>
0,63	23,4 <b>9,6</b>	6,4 <b>5,9</b>	-25,8 <b>-7,6</b>	6 <b>5,6</b>			-15,3 <b>-16,7</b>	3,9 <b>3,9</b>
1,06	8,7 <b>-2,1</b>	1,8 <b>1,7</b>	-11,6 <b>-3,4</b>	1,2 <b>1,1</b>			-3,5 <b>-5</b>	6,4 <b>6,3</b>
1,25	5,8 <b>-4,4</b>	4,9 <b>4,6</b>	-20,5 <b>-13,9</b>	4,1 <b>3,9</b>			-12,7 <b>-14,1</b>	6,9 <b>6,8</b>
2,13	4,3 <b>-4,8</b>	2,5 <b>2,3</b>	-9,1 <b>-7,7</b>	1,9 <b>1,8</b>			-8,3 <b>-9,8</b>	1,7 <b>1,7</b>
3,12	0,7 <b>-7,7</b>	2,5 <b>2,3</b>	-7,2 <b>-8,1</b>	1,6 <b>1,5</b>			-9,5 <b>-10,9</b>	1,7 <b>1,7</b>
6,23	-1 <b>-8,9</b>	3,9 <b>3,6</b>	-5,2 <b>-8,4</b>	2,9 <b>2,8</b>			-3,6 <b>-5,1</b>	2,9 <b>2,9</b>

**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.

#### 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	Raie 211
Limite de détection (µg)	17	2	18	37
Limite de quantification (µg)	50	6	61	124

#### 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.

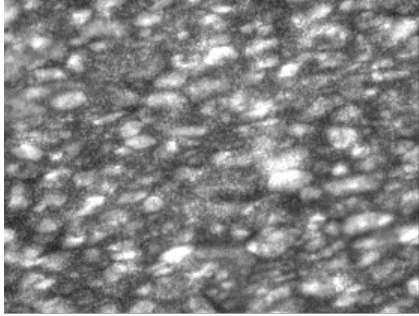
### Informations complémentaires

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

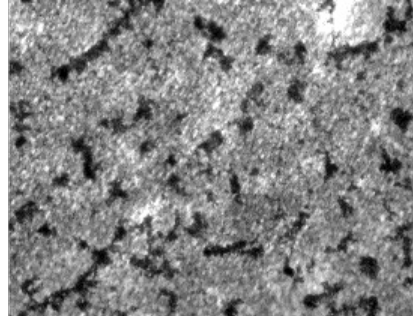
## 1 - Repérage de la face Rugueuse (mate) des filtres PVC dans le cas d'une détermination gravimétrique suivie d'une analyse par diffraction X

- 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).

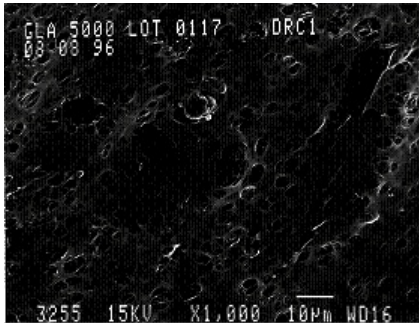
Exemple de repérage des faces d'un filtre PVC par microscopie optique (A et B) et par microscopie électronique (C et D) :



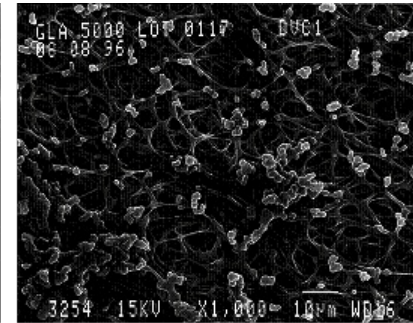
A : Face lisse



B : Face mate

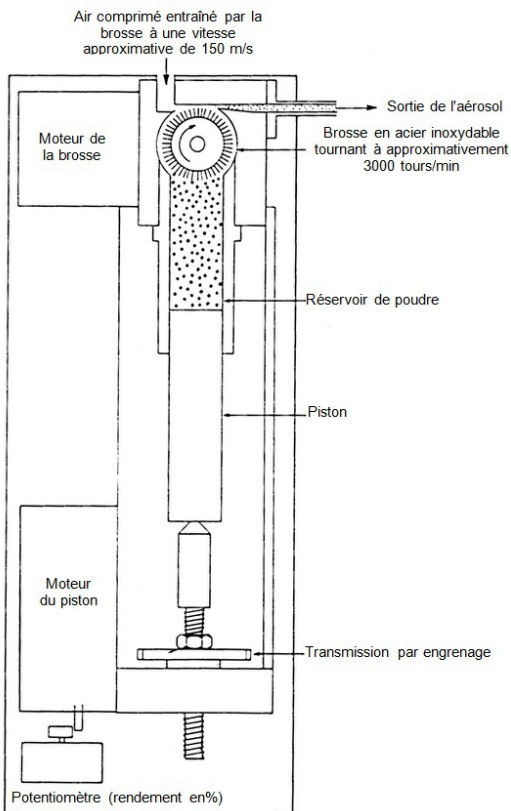


C : Face lisse



D : Face mate

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



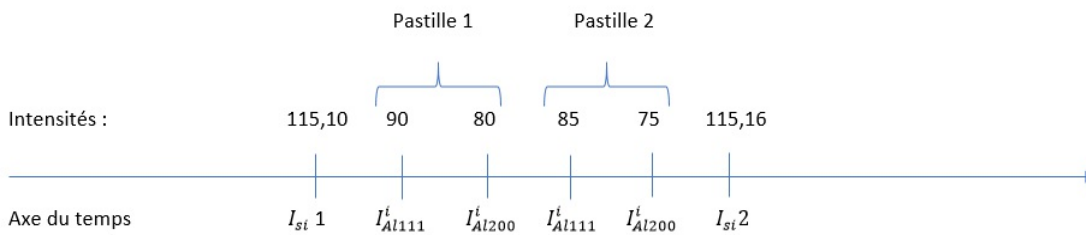
### 3 - Principe du calcul permettant de corriger des effets de matrice

**Principe :** Les poussières à analyser sont déposées par filtration liquide au propanol-2 sur un filtre en polycarbonate de diamètre 25 mm de porosité 0,4  $\mu\text{m}$ . Lors de la mesure, ce dernier est posé sur un support en aluminium pur. Le rapport de l'intensité des raies de diffraction du support en aluminium recouvert, soit d'un filtre en polycarbonate vierge lors de l'étalonnage, soit d'un filtre en polycarbonate supportant les poussières à analyser, permet de mesurer le coefficient d'absorption moyen de la matrice.

**En pratique :** Lors de l'étalonnage un filtre vierge en polycarbonate, de diamètre 25 mm et de porosité 0,4  $\mu\text{m}$ , est placé sur les pastilles portes-filtre, par exemple, une pastille en aluminium pur, pour chaque dispositif porte échantillon du diffractomètre de rayons X. Les deux raies les plus intenses de l'aluminium d'indice de Miller 111 et 200 seront mesurées pour tous les supports.

Leur intensité respective est référencée  $I_{Al111}^i$  et  $I_{Al200}^i$ . Elles seront associées à une pastille porte-filtre et donc à un dispositif porte échantillon déterminé. Des mesures de la raie la plus intense de la pastille de référence associée à l'équipement par exemple la raie d'une pastille de silicium pur :  $I_{Si}$  utilisée pour mesurer la baisse d'intensité du rayonnement X en fonction du vieillissement du tube sont intercalées régulièrement entre ces mesures  $I_{Al111}^i$  et  $I_{Al200}^i$ .

La moyenne de ces  $I_{Si}$  correspondra à  $I_{Si}^0$ . Les valeurs mesurées  $I_{Al111}^i$  et  $I_{Al200}^i$  seront corrigées par le facteur  $\frac{I_{Si}^0}{I_{Si}}$  avec  $I_{Si}^0$  comme déjà défini et  $I_{Si}$  correspondant à la moyenne des deux valeurs de la pastille de silicium passée juste avant et juste après les valeurs  $I_{Al111}^i$  et  $I_{Al200}^i$  corrigées par ce rapport.



Ainsi :  $I_{Al111}^0$  et  $I_{Al200}^0$  de la pastille 1 corrigées de la baisse du tube seront égales respectivement à :  $90 * \frac{I_{Si}^0}{(115,10+115,16)/2}$  et  $80 * \frac{I_{Si}^0}{(115,10+115,16)/2}$

$I_{Al111}^0$  et  $I_{Al200}^0$  de la pastille 2 corrigées de la baisse du tube seront égales respectivement à :  $85 * \frac{I_{Si}^0}{(115,10+115,16)/2}$  et  $75 * \frac{I_{Si}^0}{(115,10+115,16)/2}$

Les filtres étalons seront ensuite passés. Ce sont trois filtres de concentration identique de quartz de référence dans une matrice (par exemple  $CaF_2$ ) pour obtenir des concentrations de 0, 2, 5, 10, 20, 50 et 100% de quartz. Chaque filtre a une masse voisine de 5 mg. Les équations des courbes d'étalonnage seront calculées en utilisant les intensités corrigées de la baisse du tube par le rapport  $\frac{I_{Si}^0}{I_{Si}}$  qui s'y rattache et par l'absorption de la matrice correspondante.

Ainsi :

$$I_{ij} \text{ corrigée} = I_{ij} * R * f(t, L, R)$$

La concentration pondérale de silice cristalline sera calculée comme suit :

$$C_p = \frac{[(I_{ij} * R * f(t, L, R)) - b] * T_x}{a * V} \quad \text{où } R = \frac{I_{Si}^0}{I_{Si}}$$

Avec :

- $C_p$  : La concentration pondérale de la phase j ( $mg/m^3$ ).
- $I_{ij}$  : Intensité mesurée de la raie i de la phase j de l'échantillon inconnu à quantifier en (coups/seconde) \* degrés.
- $I_{Si}^0$  : Intensité moyenne d'une raie déterminée d'une pastille de référence toujours utilisée pour évaluer la baisse d'intensité du tube de rayons X au cours du temps séparant l'étalonnage et l'acquisition de  $I_{ij}$ . Dans cet exemple, il s'agit de la moyenne des intensités de la raie la plus intense d'un échantillon de silicium mesurée lors de l'acquisition des intensités  $I_{Al111}^i$  et  $I_{Al200}^i$  en (coups/seconde)\*degrés.
- $I_{Si}$  : Intensité de la même raie de la même pastille de référence utilisée pour déterminer  $I_{Si}^0$  mais mesurée dans un temps proche de l'acquisition de  $I_{ij}$  en (coups/seconde)\*degrés. C'est souvent la valeur moyenne des deux  $I_{Si}$  qui encadrent directement avant et après la mesure  $I_{ij}$
- $b$  : Constante de l'équation de la droite de régression des moindres carrés.
- $a$  : Pente de l'équation de la droite de régression des moindres carrés.
- $V$  : Volume de prélèvement ( $m^3$ )
- $T_x$  : Taux de cristallinité du quartz utilisé pour les courbes d'étalonnage (pour le quartz alvéolaire SRM 1878a du NIST cristallisé à 93,7%,  $T_x = \frac{93,7}{100} = 0,937$ )
- $f(t, L, R) = -L * t * \frac{1}{(1 - e^{-L*t})}$  où  $L = \ln\left(\frac{I_{Al}^0 + R}{I_{Al}^0}\right)$  et  $t = \frac{\sin \theta_{Al}}{\sin \theta_{ij}}$

Avec :

- $I_{Al}$  : Intensité de la raie de la pastille aluminium utilisée comme support de filtre mesurée au travers l'échantillon inconnu à quantifier.  $I_{Al}$  est mesurée à la suite de l'acquisition de  $I_{ij}$ .
- $I_{Al}^0$  : Intensité de la même raie de la même pastille porte filtre utilisée pour définir  $I_{Al}$  mais mesurée lors de l'étalonnage avec un filtre polycarbonate vierge sur la pastille d'aluminium porte filtre.
- $R = \frac{I_{Si}^0}{I_{Si}}$
- $\theta_{Al}$  : Angle de la position angulaire  $\theta$  de la raie des pastilles aluminium support de filtre (radian).
- $\theta_{ij}$  : Angle de la position angulaire  $\theta$  de la raie de comptage « i » de la phase « j » (radian).

Exemple numérique :

Toutes les intensités correspondent à des surfaces de pic exprimées en (coups/seconde) \* degrés

- $a = 0,0163428$ ,  $b = 0$ . Coefficient de la droite de régression linéaire des moindres carrés où dans cet exemple la masse était exprimée en  $\mu\text{g}$  :
- $I_{Al111}^0 = 134,7699$  et  $I_{Al200}^0 = 112,5715$ . Intensités des raies de la pastille d'aluminium porte filtre N°2 au moment de l'étalonnage corrigée par le rapport R. Nous mesurons deux raies pour pouvoir faire les calculs avec celle qui n'est pas interférée par un composé de la matrice.
- $I_{Al111} = 45,172$  et  $I_{Al200} = 41,2341$ . Intensités des raies de la pastille d'aluminium porte filtre N°2 au moment de l'acquisition de  $I_{ij}$  :
- $I_{Si}^0 = 115,0563$ . Moyenne des intensités  $I_{Si}$  de la raie la plus intense de la pastille de référence (Silicium) utilisée pour corriger la baisse d'intensité du tube mesurées lors de l'acquisition des différentes intensités  $I_{Al111}^i$  et  $I_{Al200}^i$  de toutes les pastilles aluminium porte filtre au moment de l'étalonnage :
- $I_{Si} = 71,3536$ . Moyenne des deux intensités de la raie la plus intense de la même pastille de référence (Silicium) qui encadre au plus près dans le temps la mesure de  $I_{ij}$
- $I_{ij} = 0,0821$ . Intensité de la raie d'indice de Miller 101 du quartz de l'échantillon à doser.
- $\sin \theta_{Al111} = 0,329713$ . Si l'on considère la position du pic le plus intense de la pastille d'aluminium (Al111) à la position angulaire  $38,50^\circ (2\theta)$  cela correspond à  $0,336$  rad ( $\theta$ ) de telle sorte que :  $\sin \theta_{Al111} = \sin 0,336 = 0,329713$
- $\sin \theta_{ij} = 0,230897$ . Si l'on considère la position angulaire de la raie 101 du quartz à  $26,70^\circ (2\theta)$  cela correspond donc à  $0,233$  rad ( $\theta$ ) de telle sorte que :  $\sin \theta_{ij} = \sin 0,233 = 0,230897$
- $V$  : le volume de prélèvement =  $0,7 \text{ m}^3$
- $T_x$  : Taux de cristallinité du quartz utilisé pour les courbes d'étalonnage. Pour le quartz alvéolaire SRM 1878a du NIST cristallisé à  $93,7\%$ ,  

$$T_x = \frac{93,7}{100} = 0,937$$

Calcul :

$$L = \ln \left[ \frac{I_{Al111} \cdot \left( \frac{I_{Si}^0}{I_{Si}} \right)}{I_{Al111}^0} \right] = \left[ \frac{45,172 \cdot \left( \frac{115,0563}{71,3536} \right)}{134,7699} \right] = -0,6153176783$$

$$t = \frac{\sin \theta_{Al111}}{\sin \theta_{ij}} = \frac{0,329713}{0,230897} = 1,427965716$$

Le facteur de correction de l'absorption est donc égal à :

$$f(t, L, R) = -L * t * \frac{1}{(1 - e^{-L * t})} = 0,6153176783 * 1,427965716 * \frac{1}{(1 - e^{-0,6153176783 * 1,427965716})} = 1,502849241$$

L'intensité de la raie 101 du quartz :  $I_{ij}$  corrigée à la fois de la baisse d'intensité du tube de rayons X et de l'absorption de la matrice en utilisant la raie Al111 vaut :  $0,0821 * \left( \frac{115,0563}{71,3536} \right) * 1,502849241 = 0,198954189$  (coups/seconde) \* degrés

$$C_p = \frac{[(I_{ij} * R * f(t, L)) - b] * T_x}{a * V} = \frac{(0,198954189 - 0) * 0,937}{0,0163428 * 0,7} = 16,3 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ soit } 0,0163 \text{ mg}/\text{m}^3$$