

Silice cristalline M-461

Prélèvement : Actif sur cyclone
Analyse : gravimétrie + diffraction des rayons X

Numéro de la méthode _____ M-461

Substances

Informations générales

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

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

Substance	données de validation
Silice cristalline	Validation_373

Principe et informations

Cette méthode a été validée pour 3 cyclones différents Higgins Dewell, GK2.69, et Dorr-Oliver incluant, pour ce dernier, la comparaison des étalonnages aux débits de 1,5 et 1,7 L/min.

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

Prélèvement des aérosols par cyclone ¹

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

Nom du dispositif _____ cyclone

Technique analytique _____ GRAVIMETRIE;DIFFRACTION DES RAYONS X

Détecteur _____ DIFFRACTION DES RAYONS X

Liste des réactifs

- ECHANTILLON DE SILICE POLYCRISTALLIN
- ETALON CERTIFIE
- ETALON SECONDAIRE
- FLUORURE DE CALCIUM
- ISOPROPANOL

Consignes de sécurité pour les manipulations en laboratoire ²

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

Méthode de prélèvement

Principe général du prélèvement ³

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

Dispositif de prélèvement

Type de dispositif _____

- CASSETTE 25 mm
- SELECTEUR DE PARTICULES ALVEOLAIRES (CYCLONES)

Support ou substrat de collecte _____

- MEMBRANE PVC 5 µm

Préparation du substrat :

Les filtres PVC sont tarés avec repérage des faces (voir informations complémentaires dans les données de validation)

Commentaires, conseils, consignes :

Ne pas retourner les cyclones tant que le système porte-filtre est solidaire de l'ensemble.

Les essais de validation ont été réalisés sur 3 cyclones :

Modèle de cyclone	Dorr-Oliver	Higgins-Dewell	GK 2.69
Photo			
Débit (L/min)	1,5	2,2	4,2

Pompe de prélèvement

- Pompe à débit de 1 à 5 L/min compensant les fortes pertes de charges (sup, à 20 pouces d'eau)

Prélèvement des aérosols par cyclones ⁴

⁴<https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-prelevement-cyclone/metropol-prelevement-cyclone.pdf>

Méthode d'analyse

Principe général de l'analyse en laboratoire ⁵

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

Préparation de l'analyse

Nombre d'étapes de préparation _____ 1

1 étape de préparation :

Étape 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 méthodologique " **Analyse gravimétrique** ⁶

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

Traitement des filtres issus de prélèvements sur cyclone et cassette porte-filtre

La densité des dépôts de poussière est donnée à titre indicatif, il n'est pas souhaitable d'analyser des échantillons dont la quantité de silice cristalline dépasserait le point le plus haut de la gamme d'étalonnage, la masse de silice cristalline du filtre étalon le plus chargé correspondra à la masse au delà de laquelle il faudra réaliser une analyse indirecte.

Les filtres actifs sur lesquels la densité de dépôt est **inférieure à environ 0,6 mg/cm²**, ceci devant être mis en relation avec l'absorption de la matrice, seront placés directement sur un porte-échantillon de l'appareil à rayons X.

Si la densité de dépôt de particules sur le filtre est **supérieure à environ 0,6 mg/cm²**, les filtres seront traités comme suit :

- Placer le filtre dans un tube ouvert, le passer au four à plasma à basse température et calciner selon les recommandations du fabricant.
- Après calcination verser 10 mL d'isopropanol dans le bécher.
- 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 en polycarbonate taré.
- Après l'étape de filtration, le filtre peut-être conditionné 12 h en salle de balance et pesé pour estimer les pertes éventuelles lors de la filtration.
- Monter ensuite le filtre dans un porte-échantillon de l'appareil à 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 X (par exemple une pastille support en aluminium).

Remarque :

Traiter les échantillons servant de blancs de laboratoire 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-réticulaires 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-etalonnage/metropol-analyse-etalonnage.pdf>

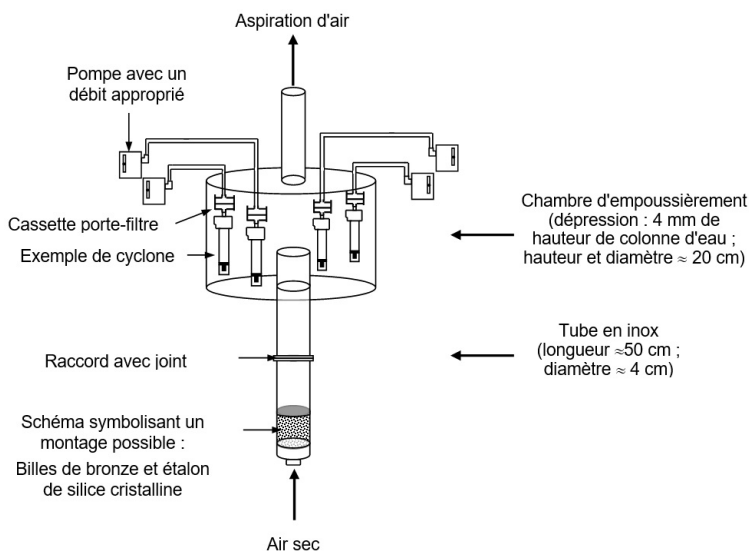
Principe d'étalonnage _____ externe

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 de validation, informations complémentaires.
- Préparer les filtres (neutralisation de l'électricité statique...) et les peser.
- Placer un dispositif de prélèvement (cyclone et cassette porte-filtre) dans la chambre d'empoussièrment. Relier ce système à une pompe à débit régulé correspondant au cyclone utilisé.
- Générer de la poussière de silice pour l'étalon certifié puis réaliser une nouvelle génération avec l'étalon secondaire dans les mêmes conditions.
- 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 ses 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 (Voir l'étude de comparaison de la cristallinité de matériaux d'étalonnage [4])

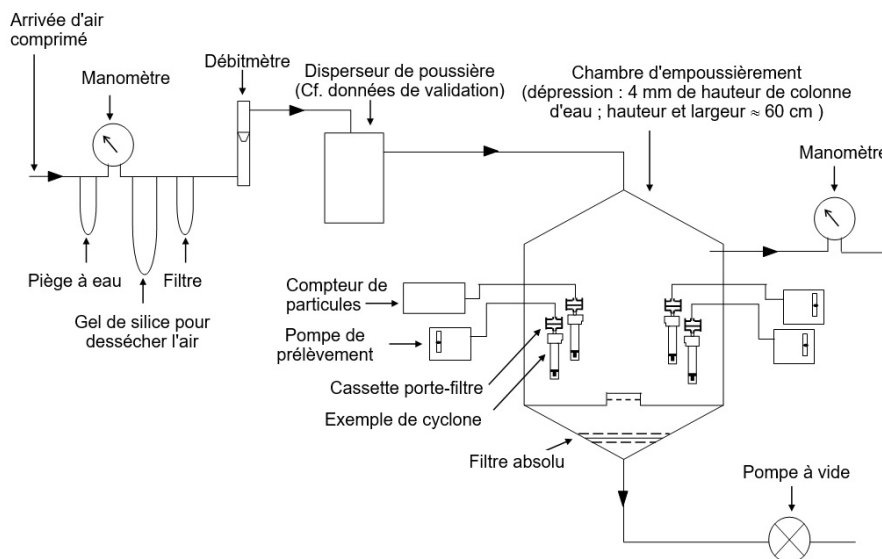
Préparation des filtres étalons (pour filtres actifs peu chargés <math><0,6 \text{ mg/cm}^2</math>)

Note : Cette opération est à réaliser pour chaque dispositif de prélèvement de la fraction alvéolaire.

Les filtres étalons sont préparés par génération de l'étalon secondaire selon le montage ci-dessous. Ce montage, contrairement au précédent, nécessite une quantité d'étalon secondaire supérieure.

Il permet de mieux contrôler la concentration de poussière et d'effectuer plus de 8 prélèvements au lieu de 4.

Les dimensions sont données à titre indicatif.



Mode opératoire

Il est similaire à celui utilisé pour raccorder l'étalon secondaire à l'étalon certifié.

- Repérer les faces des filtres.
- Préparer et peser les filtres.
- Placer un dispositif de prélèvement dans la chambre d'empoussièrment. Relier ce système à une pompe à débit régulier correspondant au cyclone utilisé.
- Placer également un cyclone seul et le relier à un compteur de particules (COP). L'indication donnée servira :
 - à repérer l'homogénéité dans la chambre,
 - à maintenir une concentration constante en modifiant la vitesse d'ascension du piston suivant l'indication du COP.
- Générer de la poussière de silice.
- Attendre l'homogénéisation de la chambre, puis prélever à des temps définis de façon à obtenir des dépôts de silice de masse croissante de 0 à 1,5 mg, en maintenant la concentration constante dans la chambre.
- Après prélèvement, nettoyer l'extérieur du dispositif de prélèvement, séparer le cyclone de la cassette et boucher la cassette pour éviter toute pollution avant la seconde pesée.
- Au laboratoire, retirer le filtre de la cassette avec précaution, le conditionner et le peser à nouveau pour avoir la masse exacte de poussière déposée.

Ces filtres seront ensuite analysés en diffraction des rayons X.

Préparation des filtres étalons (pour filtres actifs trop chargés > 0,6 mg/cm²)

La gamme de chargement à réaliser est de 0 à 100 % de SiO₂ dans la matrice CaF₂ pour un chargement global identique de l'ordre de 5 mg, sur des filtres en polycarbonate de diamètre 25 mm et de porosité 0,4 μm.

- Peser des masses de silice cristalline alvéolaire croissantes de 0 à 5 mg, en utilisant une silice cristalline certifiée, et ajouter une masse de fluorure de calcium pour obtenir une masse globale constante d'environ 5 mg.
- 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 à 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 X (par exemple une pastille support en aluminium pur- Cf données de validation - compléments).

Étalonnage

Analyser au moins 10 filtres étalons et plusieurs blancs de laboratoire. Etablir la relation entre l'intensité des raies de diffraction et la masse de matière présente sur le filtre.

Tracer les courbes d'étalonnage.

Remarque

L'étalonnage est fait régulièrement, en fonction du vieillissement, à l'occasion du changement de tube de rayons X. La dérive du tube est corrigée à l'aide d'un échantillon de silicium polycristallin ou autre, qui est analysé au moment de l'étalonnage et au moment du mesurage.

Dosage

Mesurer l'intensité des raies des échantillons (nombre de coups enregistrés diminué du bruit de fond). Pour chaque variété de silice, les raies sont explorées dans le sens des intensités relatives décroissantes. Si le nombre de coups comptés sur une raie n'est pas statistiquement différent du bruit de fond, les autres raies ne seront pas examinées.

Calcul de la quantité de substance sur le dispositif :

En exprimant l'intensité de la raie « i » de la phase « j » en fonction de la masse de silice cristalline (phase j), l'équation de la droite de régression des moindres carrées prend la forme :

$$I_{ij} = a * m + b$$

Dans le cas d'une analyse directe sans correction d'absorption, la concentration pondérale de silice cristalline C_p (mg/m³) dans l'air échantillonné est donnée par :

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

Avec :

C_p : La concentration pondérale de la phase j (mg/m³).

I_{ij} : Intensité mesurée de la raie i de la phase j de l'échantillon inconnu à quantifier en unité de surface (coups/seconde)*degrés.

I_{st}^0 : Intensité 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 l'intensité de la raie d'indice de Miller 100 d'un échantillon de silicium mesurée lors de l'étalonnage en (coups/seconde)*degrés.

I_{st} : Intensité de la même raie de la même pastille de référence utilisée pour déterminer I_{st}^0 mais mesurée dans un temps proche de l'acquisition de I_{ij} (coups/seconde)*degrés.

b : Constante de l'équation de la droite de régression des moindres carrées.

a : Pente de l'équation de la droite de régression des moindres carrées.

V : Volume de prélèvement (m³).

T_x : Taux de cristallinité du quartz utilisé pour les courbes d'étalonnage (pour le quartz alvéolaire INRS QUIN1 cristallisé à 94,5%, $T_x = \frac{94,5}{100} = 0,945$).

Même si une régression polynomiale de troisième degré maximum est tolérée néanmoins un équipement bien réglé avec des échantillons étalons rigoureux produisent une courbe d'étalonnage linéaire dont l'ordonnée à l'origine passe au plus près du point zéro.

Remarque :

- Si des effets de matrice ont été corrigés, se référer au calcul décrit dans les données de validation – Informations complémentaires - §3- Principe du calcul permettant de corriger les effets de 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

- [1] - 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.
- [2] - NF X 43-259. **(en cours de révision)**. - 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.
- [3] - 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.
- [4] - P. STACEY, E. KAUFFER, J.C. MOULUT, C. DION at al. - An International Comparison of the Crystallinity of Calibration Materials for the Analysis of Respirable a-Quartz Using X-Ray Diffraction and a Comparison with Results from the Infrared KBr Disc Method. Annals of Occupational Hygiene, 2009, 53, 6, pp. 639-649.
- [5] - 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. Annals of Occupational Hygiene, 2011, 55, 4, pp. 357-368.
- [6] - NF EN 482. Mars 2021. Exposition sur les lieux de travail - Procédures pour déterminer la concentration d'agents chimiques - Exigences élémentaires relatives aux performances. La Plaine Saint-Denis, AFNOR, 2021, 24 p.

Historique

Version	Date	Modification(s) faisant l'objet de la nouvelle version	Paragraphes concernés
M-461	Février 2026	Création	Remplace la M-158 Méthode de prélèvement (3 cyclones)