

# COMPARAISON DES MÉTHODES DIRECTES (DIFFRACTION DES RAYONS X ET SPECTROPHOTOMÉTRIE INFRAROUGE) ET INDIRECTES (SPECTROPHOTOMÉTRIE INFRAROUGE) POUR LE DOSAGE DU QUARTZ $\alpha$ EN SUSPENSION DANS L'AIR

Cette étude de l'INRS a été publiée dans *Ann. Occup. Hyg.*, vol. 49, pp. 661-671, 2005.  
Vous trouverez la version française ci-dessous avec l'aimable autorisation d'Oxford University Press.  
© 2005 British Occupational Hygiene Society Published by Oxford University Press.

Lors de cette étude les teneurs en quartz  $\alpha$  mesurées par différentes techniques analytiques (diffraction des rayons X, méthode directe et spectrophotométrie infrarouge, méthodes directe et indirecte) ont été comparées. Les analyses ont été effectuées sur des filtres prélevés en milieu industriel à l'aide du cyclone Dorr-Oliver. Afin de contrôler la méthodologie utilisée, des filtres chargés en quartz  $\alpha$  pur ont également été analysés. L'accord entre les deux méthodes directes est globalement bon en moyenne mais sur la base d'une comparaison individuelle des résultats, des différences importantes existent. En valeur absolue l'écart relatif moyen entre les deux techniques n'est inférieur à 25 % que dans 47,8 % des cas. Les résultats obtenus par la méthode indirecte (infrarouge) sont en moyenne inférieurs de 13 % par rapport aux résultats moyens obtenus par les deux méthodes directes avec une différence plus importante (23 %) pour les filtres où la calcite a été identifiée par diffraction des rayons X par rapport à ceux pour lesquels ce n'était pas le cas (8 %). Cette sous-estimation qui n'est pas due à des pertes de poussières durant la préparation s'explique probablement par l'élimination de composés organiques lors de la calcination des poussières ou par la transformation de composés minéraux. La méthode indirecte introduit des manipulations supplémentaires de l'échantillon avec un risque accru de perte de matière. Lorsque la quantité de matière calcinée est inférieure à 0,4 mg, les pesées nécessaires pour corriger des pertes de matière éventuelles entraînent une variabilité importante. En terme d'incertitude globale il vaut mieux dans ce cas ne pas effectuer de correction en privilégiant un mode opératoire favorisant la récupération d'un maximum de matière, quitte à accepter un biais de l'ordre de 5 à 7 %.

## INTRODUCTION

Les méthodes de dosage de la silice par diffraction des rayons X ou par spectrophotométrie infrarouge sont largement utilisées dans de nombreux pays. Bien qu'elles puissent être diffé-

rentes dans le détail, on peut distinguer les méthodes directes où l'analyse est effectuée directement sur le filtre de prélèvement (HSE, 1987 ; 1988 ; 1994) et les méthodes indirectes qui nécessitent un traitement préalable du filtre (HSE, 1984 ; Heidermanns and Lichtenstein, 1993 ; NIOSH 1994a,b).

- Méthodes directe et indirecte
- Infrarouge
- Quartz
- Diffraction des rayons X

► Edmond KAUFFER, Alain MASSON,  
Jean-Claude MOULUT, Thierry LECAQUE,  
Jean-Claude PROTOIS,  
INRS, Département Métrologie des polluants

## COMPARISON OF DIRECT (X-RAY DIFFRACTION AND INFRARED SPECTROPHOTOMETRY) AND INDIRECT (INFRARED SPECTROPHOTOMETRY) METHODS FOR THE ANALYSIS OF $\alpha$ -QUARTZ

In this study, the  $\alpha$ -quartz contents measured by different analytical techniques (X-ray diffraction, direct method; and infrared spectrophotometry, direct and indirect methods) were compared. The analyses were carried out on filters sampled in an industrial setting by means of a Dorr-Oliver cyclone. To verify the methodology used, filters loaded with pure  $\alpha$ -quartz were also analysed. By and large, the agreement between the two direct methods was close on average, but on the basis of a comparison of the individual results, considerable differences exist. In absolute value, the mean relative deviation between the two techniques was <25% in only 47.8% of the cases. The results obtained by the indirect method (infrared) were on average 13% lower than the results obtained by the two direct methods with a more important difference (23%) for samples where calcite was identified by X-ray diffraction in comparison with those where it was not (8%). This underestimation, which was not owing to dust losses during preparation, is probably explained by the elimination of organic compounds during dust calcinations or by the transformation of mineral compounds. The indirect method introduces additional sample handling operations with more risk of material loss. When the quantity of calcined material was <0.4 mg, the weighing operations necessary to correct any losses of material resulted in considerable variability. In terms of overall uncertainty, it would be better in this case not to carry out correction and to employ an operating mode favouring the recovery of a maximum of material while accepting a bias of about 5-7%.

- Direct and indirect methods
- Infrared
- Quartz
- X-ray diffraction

La diffraction des rayons X permet de différencier les trois formes les plus répandues de silice cristalline (quartz, cristobalite et tridymite). La spectrophotométrie infrarouge est généralement reconnue comme étant une technique moins coûteuse mais aussi moins spécifique. Des méthodes colorimétriques sont également utilisées. Il a cependant été noté dans une étude portant sur les données d'essais d'aptitude réalisés aux États-Unis (Proficiency Analytical Testing Program) que la variabilité inter-laboratoire de cette méthode était sensiblement supérieure aux deux autres (Eller et al., 1999) et qu'elle présentait un biais positif pour des niveaux de chargement faibles et négatif pour des niveaux de chargement élevés. L'évaluation de la concentration en quartz dans l'atmosphère des lieux de travail étant une part importante dans l'évaluation du risque, ces méthodes sont périodiquement revues dans la littérature (Madsen et al., 1995 ; Miles, 1999).

Les méthodes directes et indirectes sont souvent en concurrence pour mesurer en hygiène industrielle la concentration d'un polluant dans l'air des lieux de travail. Ainsi pour le mesurage par microscopie électronique à transmission de la concentration en fibres d'amiante dans l'air des méthodes directes sont utilisées en Grande-Bretagne ou aux États-Unis (HSL, 1998 ; NIOSH, 1994c), alors qu'une méthode indirecte est utilisée en France (AFNOR, 1996). Dans ce cas précis la méthode indirecte, par les dilutions qu'elle autorise lors du traitement de l'échantillon, permet d'effectuer des prélèvements de longue durée et donc une meilleure estimation de la concentration moyenne. Par contre la méthode de préparation doit être strictement contrôlée pour éviter toute modification de la distribution en taille des fibres (Kauffer et al., 1996). En ce qui concerne le dosage du quartz, les méthodes directes d'analyse limitent au maximum la manipulation des échantillons mais comme le dépôt de poussières sur le filtre de prélèvement n'est pas uniforme les conditions d'analyse doivent être strictement définies. En particulier les standards utilisés pour réaliser les courbes d'étalonnage doivent être obtenus dans les mêmes conditions que les filtres soumis à l'analyse et si prélèvements et analyses ne sont pas réalisés par le même laboratoire un dialogue approfondi entre les deux parties est nécessaire pour s'assurer de la cohérence des pratiques. Les

méthodes indirectes ne sont pas soumises à cette contrainte. Elles présentent l'avantage de permettre un traitement de l'échantillon pour limiter le risque d'interférences. Par contre la méthodologie doit être strictement contrôlée afin de limiter les risques de perte lors de la préparation de l'échantillon.

Il existe dans la littérature relativement peu d'éléments de comparaison des techniques d'analyse de la silice cristalline. À la demande du NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) deux méthodes d'analyse par diffraction des rayons X ou par spectrophotométrie infrarouge ont été testées dans des essais inter-laboratoires (SRI, 1983). Pour chaque méthode environ 15 laboratoires étaient impliqués, chacun recevant 8 filtres chargés en quartz, associé éventuellement à des matrices telles que calcite, kaolin, talc, oxyde de fer ou poussières de charbon. Pour chaque méthode l'erreur relative mesurée était au total voisine de 20 % avec une contribution à peu près égale des erreurs intra et inter-laboratoires. Pour ces essais le chargement en quartz variait de 50 à 200 micro-grammes en fonction des filtres. Pickard et al. (1985) ont également conduit une comparaison des méthodes par spectrophotométrie infrarouge et diffraction des rayons X, toutes deux utilisées de manière directe sur une série de plusieurs centaines de filtres prélevés dans différents secteurs industriels. L'accord entre les deux techniques est en général bon mais les auteurs soulignent que pour certains filtres des différences importantes peuvent exister. Lorberau et al. (1990) ont montré un bon accord entre les résultats obtenus par diffraction des rayons X entre des méthodes directes et la méthode indirecte du NIOSH (1994a). Les résultats ont cependant été obtenus à partir d'une seule poussière renfermant par ailleurs une forte proportion de quartz, ce qui limite les risques d'interférences. Plus récemment, 30 échantillons provenant de 3 mines de charbon ont été analysés dans 5 laboratoires européens, sur la base de leur méthode de travail habituelle soit par spectrophotométrie infrarouge, parfois à transformée de Fourier, soit par diffraction des rayons X (Addison, 1991). L'auteur conclut que si les deux méthodes peuvent être utilisées, la diffraction des rayons X est probablement moins sensible aux interférences potentielles et à la taille des particules.

La compilation des résultats des laboratoires analysant le quartz  $\alpha$  dans l'essai d'aptitude WASP (Workplace Analysis Scheme for Proficiency) donne également des informations supplémentaires. Dans cette étude Stacey et al (2003) ont montré qu'il n'y avait pas de différences significatives entre le résultat moyen des laboratoires utilisant une méthode directe d'analyse sur filtre par infrarouge ou diffraction des rayons X. Enfin l'étude de Verma et al. (1992) qui portait sur la comparaison de deux méthodes de prélèvement et d'analyse dont une seulement était directe a montré la difficulté d'interpréter les résultats.

L'objet de cette étude est de comparer les teneurs en quartz mesurées par différentes techniques analytiques (diffraction des rayons X méthode directe et spectrophotométrie infrarouge méthodes directe et indirecte), les filtres analysés ayant tous été prélevés à l'aide du cyclone Dorr-Oliver.

## MÉTHODOLOGIE

### ÉCHANTILLONS ANALYSÉS

Parmi les filtres régulièrement analysés au laboratoire par diffraction des rayons X, 241 ont été sélectionnés pour cette étude en privilégiant ceux pour lesquels du quartz avait été détecté. Dans tous les cas c'est la fraction alvéolaire des poussières qui a été prélevée à l'aide du cyclone Dorr-Oliver. Les lieux de prélèvement concernaient des activités très diverses (activités extractives, fabrication de produits pouvant contenir de la silice, taille et finition de matériaux de construction, fonderies, fabrication d'équipements ou d'appareils divers, construction d'ouvrages de bâtiment ou de génie civil...).

Afin de contrôler la méthodologie utilisée, 74 filtres chargés en quartz pur et prélevés dans les mêmes conditions ont été analysés.

### MÉTHODES D'ANALYSES

Pour un même filtre trois méthodes ont été utilisées pour l'analyse :

■ Méthode directe par diffraction des rayons X suivant la norme AFNOR NF X 43-296, (AFNOR, 1995a).

■ Méthode directe par spectrophotométrie infrarouge dont le principe est décrit dans le document MDHS 37, (HSE, 1987).

■ Méthode indirecte par spectrophotométrie infrarouge suivant la norme AFNOR XP X 43-243, (AFNOR, 1998).

Le principe est le suivant :

Les filtres sont calcinés à 600°C pendant 3 heures dans des creusets en platine.

En fonction du résidu de calcination l'une ou l'autre des analyses suivantes est effectuée.

□ Analyse des poussières recueillies après filtration sur un filtre Metrical® (copolymère vinylique/acrylique) de diamètre de pore 0,45 µm quand la quantité de cendres est inférieure à 0,5 mg.

□ Analyse des poussières pastillées dans le bromure de potassium quand la quantité de cendres est supérieure à 0,5 mg.

Pour tenir compte des pertes éventuelles durant la préparation la quantité de quartz mesurée est multipliée par un facteur correctif R égal à :

$$(M_{c2}-M_{c1})/(M_2-M_1)$$

où  $M_{c2}-M_{c1}$  représente la masse de cendres dans le creuset et  $M_2-M_1$  représente la masse utilisée pour préparer la pastille KBr ou la masse déposée sur le filtre Metrical® après filtration

Les creusets ont été pesés sur une balance au 1/100 de mg (Sartorius R160D) ou sur une balance au 1/1000 de mg (Mettler Toledo Modèle AX26). Aucun témoin de calcination n'a été utilisé sauf pour les séries de calcination des poussières industrielles avec une balance au 1/1000 de mg.

Les filtres ont été pesés sur une balance au 1/1000 de mg (Mettler Toledo Modèle MX5).

Dans ce cas, comme la quantité de matière attendue est faible, trois témoins ont été utilisés lors de la pesée des filtres ou des creusets.

■ En complément de la méthode indirecte quelques analyses ont été effectuées en réalisant le mélange des poussières et du KBr directement dans le creuset ayant servi à la calcination. Dans ce cas aucune correction des pertes éventuelles n'a été effectuée ( $R=1$ ).

## CONDITIONS D'ANALYSES - DIFFRACTION DES RAYONS X

Le diffractomètre utilisé était le modèle X'Pert-MPD de Philips, équipé d'un passeur automatique d'échantillon PW 1775.

Les paramètres d'utilisation étaient les suivants :

■ Tube de cuivre à foyer long et fin de puissance 2,2 kW utilisé à 40 kV et 50 mA.

■ Fentes de divergence et de diffusion programmables.

■ Fente d'analyse programmable : 0,3 mm.

■ Fentes de Soller primaires : 0,04 Rad.

■ Monochromateur graphite secondaire PW 3123/00.

■ Détecteur proportionnel PW 3011/10.

■ Dispositif d'échantillon tournant.

L'analyse qualitative est réalisée sur un spectre de diffraction enregistré sur un domaine étendu (5 à 75° 2θ, pas de 0,03° et temps de comptage d'une seconde par pas).

L'analyse quantitative est effectuée sur les raies 100 ( $d=4,26\text{Å}$ ), 101 ( $d=3,343\text{Å}$ ), 112 ( $d=1,817\text{Å}$ ) et 211 ( $d=1,541\text{Å}$ ). L'intégration de la raie se fait sur un domaine angulaire qui dépend de la position du bruit de fond de chaque côté. Pour une largeur de 1,4° 2θ, le temps de comptage est de 700 sec. (pas de 0,002° et temps de comptage d'une seconde par pas), le bruit de fond étant compté pendant un temps équivalent.

## CONDITIONS D'ANALYSES - SPECTROPHOTOMÉTRIE INFRAROUGE

L'analyse des échantillons a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier (IRTF) de marque Nicolet et de type MAGNA 560 ESP, piloté par ordinateur et logiciel d'acquisition OMNIC version 6.0. L'appareil est équipé d'une source de type EVER-GLO, d'un détecteur DTGS (Deuterated Tri Glycine Sulfate), d'une séparatrice Ge/CsI (Germanium/Iodure de Césium). Un tel équipement permet l'acquisition de spectres dans l'infrarouge moyen et lointain.

Chaque acquisition de spectres en mode absorbance est réalisée avec les paramètres suivants :

■ Nombre de balayages : 32

■ Résolution : 4 cm<sup>-1</sup>

■ Apodisation : Happ-Genzel

■ Correction de phase : Mertz

L'intensité des bandes spectrales est mesurée à 798 cm<sup>-1</sup> et 780 cm<sup>-1</sup> à plus ou moins 0,001 d'absorbance, en utilisant pour chaque bande une ligne de base comprise entre 819 et 788 cm<sup>-1</sup>. Une procédure analogue est appliquée pour les bandes situées à 695 cm<sup>-1</sup> (ligne de base comprise entre 721 et 672 cm<sup>-1</sup>), à 398 cm<sup>-1</sup> (ligne de base comprise entre 418 et 388 cm<sup>-1</sup>) et à 374 cm<sup>-1</sup> (ligne de base comprise entre 388 et 353 cm<sup>-1</sup>).

## ÉTALONNAGE

Pour les méthodes directes les courbes d'étalonnage ont été obtenues à partir de prélèvements de quartz réalisés dans des chambres à empoussièrement. La fraction alvéolaire des poussières a été prélevée à l'aide du cyclone Dorr-Oliver. Pour les analyses effectuées par spectrophotométrie infrarouge, méthode indirecte, des préparations étalons de KBr ou des dépôts sur filtre Metrical® ont été réalisés à partir d'un échantillon de quartz de granulométrie alvéolaire. Cet échantillon a été obtenu par prélèvement de quartz sur des filtres en polycarbonate, la sélection de la fraction alvéolaire étant toujours réalisée par le cyclone Dorr-Oliver. Le dépôt de quartz est ensuite récupéré dans de l'eau par agitation des filtres, puis par évaporation. Cette façon de procéder garantit que tous les étalonnages ont été réalisés à partir de la même fraction granulométrique. Ceci est particulièrement important dans la mesure où l'on sait bien que la réponse tant en diffraction des rayons X qu'en spectrophotométrie infrarouge est fortement dépendante de la granulométrie des poussières de quartz (Bhaskar et al. (1994)).

Dans tous les cas le quartz utilisé pour les étalonnages est celui référencé QUIN1, fourni dans les années 1970 par la société Moulin des Prés. Dans une étude précédente ce quartz a été comparé avec l'échantillon de référence de quartz α du National Institute of Standards and Technology (Kauffer et al., 2002), mais comme le but de la présente étude était de comparer des techniques analytiques et que c'est le même standard (QUIN1) qui a été utilisé pour les différents étalonnages, aucune correction de cristallinité n'a été effectuée.

## INTERFÉRENCES ET PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

Pour des analyses effectuées sur des filtres prélevés dans des milieux industriels divers, la principale source d'erreur est la présence d'interféréntes. La quantité de quartz peut ainsi être majorée quand les raies de diffraction ou les bandes d'absorption du quartz et de l'interférént sont très proches. Un recouvrement partiel de raies ou de bandes plus éloignées peu conduire à une sur-estimation du bruit de fond et par voie de conséquence à une sous-estimation de la quantité de quartz présent. Pour les analyses effectuées par spectrophotométrie infrarouge, la pratique habituelle de rendu des résultats était de choisir la moyenne des résultats des bandes d'absorption a priori non soumises à interférences, alors que pour les analyses effectuées par diffraction des rayons X, une raie était choisie parmi celles a priori non soumises à interférences en privilégiant si possible la raie de diffraction du quartz la plus intense.

## CALCUL D'INCERTITUDE SUR LE FACTEUR R

Dans la méthode indirecte, lorsque la quantité de matière calcinée est inférieure à 0,5 mg, les cendres sont déposées par filtration liquide sur un filtre Metricel® (cf. *paragraphe Méthodes d'analyses*). Dans ce cas, pour tenir compte des pertes éventuelles dans la préparation, les résultats de l'analyse sont corrigés d'un facteur R qui est égal au rapport entre la quantité de poussières dans le creuset ( $M_c$ ) après calcination et la quantité de poussières sur le filtre après filtration ( $M_f$ ). Trois témoins de calcination et de filtration ont été utilisés pour chaque série.

Pour caractériser les variations de masse des creusets ou filtres témoins, il est possible en suivant la norme NF ISO 15767 de calculer les écart types  $\sigma_c$  et  $\sigma_f$  (AFNOR, 2004). Ce sont les racines carrées de la moyenne des variances associées aux variations de masse des différentes séries de creusets ou de filtres témoins. Les variances  $\sigma_{M_c}^2$  et  $\sigma_{M_f}^2$  associées à la détermination de  $M_c$  et  $M_f$  sont alors données par :

$$\sigma_{M_c}^2 = \sigma_c^2 (1 + 1/N_i)$$

$$\sigma_{M_f}^2 = \sigma_f^2 (1 + 1/N_i)$$

où  $N_i$  représente le nombre de creusets ou de filtres utilisés comme témoins.

Si l'on admet que les variations de masse des creusets et filtres témoins ne sont pas corrélées, ce qui est le cas pour nos données ( $R_2 = 0,079$ ), la variance du rapport R est donnée par

$$\text{Var}(R) =$$

$$\sigma_R^2 = \sigma_{M_c}^2 / M_f^2 + \sigma_{M_f}^2 \times M_c^2 / M_f^4$$

où  $M_c$  et  $M_f$  représentent respectivement les masses de matière déterminées dans le creuset de calcination et sur le filtre où la poussière a été filtrée.

## RÉSULTATS

Le *Tableau I* donne pour les différentes méthodes étudiées le nombre de filtres analysés aussi bien pour les filtres prélevés dans l'industrie que pour ceux chargés uniquement en poussières de quartz. Pour les filtres prélevés en milieu industriel, sont également indiqués pour chaque série la masse de matière moyenne, minimale et maximale recueillie sur le filtre de prélèvement. Pour les préparations réalisées par dépôt sur filtre Metricel®, la quantité de cendres présentes dans le creuset a toujours été inférieure à 0,5 mg, par contre lors des analyses effectuées par mélange des poussières dans du KBr, la masse de cendre dans le creuset n'a pas toujours été supérieure à 0,5 mg. Ceci est dû pour partie à la difficulté d'obtenir des filtres très chargés en poussières lorsque la fraction alvéolaire des poussières est prélevée à l'aide du cyclone Dorr-Oliver (débit de 1,7 l/min.), mais aussi à la volonté d'explorer la méthode sur des quantités de poussières plus faibles. Des quantités de matière plus importantes auraient pu être obtenues en réalisant les prélèvements à l'aide de l'appareil CIPro (débit 10 l/min.) dont l'utilisation est prévue dans la norme XP X43-243, (AFNOR, 1995b) mais dans ce cas les poussières étant collectées sur des mousses, l'analyse directe n'aurait pas été possible. Pour les filtres chargés en poussières de quartz le choix de la méthode indirecte a été fait indépendamment de la quantité de cendres présentes dans le creuset.

Les *Figures 1 à 4* présentent les résultats obtenus par les méthodes directes. Afin de ne pas privilégier l'une ou l'autre des deux techniques (diffraction des rayons X ou spectrophotométrie infrarouge), la quantité de quartz mesurée

par chaque technique a été comparée à la moyenne des résultats obtenus par chacune d'entre elles (Mdir). C'est cette valeur qui a toujours été reportée sur l'axe des abscisses. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X (*Figures 1 et 2*) ou par spectrophotométrie infrarouge (*Figures 3 et 4*) sont portés sur l'axe des ordonnées. La poussière déposée sur les filtres correspond à des prélèvements réalisés en milieu industriel pour les *Figures 1 et 3*, à des prélèvements de poussières de quartz pour les *Figures 2 et 4*.

La quantité de quartz mesurée en spectrophotométrie infrarouge par la méthode indirecte en fonction de Mdir est représentée sur les *Figures 5 à 14*. Pour les *Figures 5 et 6*, le dépôt des cendres de calcination a été effectué sur un filtre Metricel®. Pour les *Figures 7 à 12*, les cendres ont été mélangées à du KBr pour faire l'analyse. Une correction a été effectuée pour corriger des pertes éventuelles durant la préparation (*Figures 7 à 10*), les creusets étant pesés sur une balance au 1/1000 de mg (*Figures 7 et 8*) ou sur une balance au 1/100 de mg (*Figures 9 et 10*). Pour les *Figures 11 et 12* aucune correction n'a été effectuée pour corriger des pertes éventuelles. Les *Figures 13 et 14* regroupent l'ensemble des résultats obtenus par les méthodes indirectes, à l'exception de ceux pour lesquels aucune correction n'a été effectuée. La poussière déposée sur les filtres correspond à des prélèvements réalisés en milieu industriel pour les *Figures 5, 7, 9, 11 et 13*, à des prélèvements de poussières de quartz pour les *Figures 6, 8, 10, 12 et 14*. Le *Tableau II* donne les paramètres des droites de régression pour toutes les figures présentées.

Dans le cas particulier où la poussière à analyser a été déposée sur un filtre Metricel® le *Tableau III*, pour les poussières industrielles, donne les paramètres des droites de régression liant la quantité de quartz mesurée par la méthode indirecte à la moyenne des résultats obtenus par les méthodes directes. Les calculs ont été effectués en corrigeant des pertes éventuelles durant la préparation, mais aussi en n'effectuant aucune correction ( $R=1$ ). Le biais entre les deux méthodes de calcul (avec correction et sans correction) est également indiqué en fonction de la masse du résidu de calcination.

TABLEAU I

Nombre de mesures effectuées en fonction de la méthode d'analyse utilisée. Pour l'analyse de poussières industrielles, les poids moyen, minimum et maximum pour chaque série est également indiqué.

Number of measurements carried out as a function of the analytical method used.

Méthode	Poussières industrielles				Poussières de quartz
	Nombre de mesures	Poids moyen (mg)	Poids minimum (mg)	Poids maximum (mg)	Nombre de mesures
Directe	241	0,482	0,007	2,222	74
Indirecte Dépôt sur filtre	60	0,316	0,086	0,522	18
Indirecte KBr Balance au 1/1000 mg	28	1,084	0,552	2,222	10
Indirecte KBr Balance au 1/100 mg	38	0,775	0,171	1,924	15
Indirecte KBr sans pesée	53	0,338	0,008	0,893	18

TABLEAU II

Ce tableau caractérise la relation entre les variables X et Y pour des analyses effectuées sur des poussières industrielles ou sur des poussières de quartz. X représente la quantité de quartz moyenne déterminée par les méthodes directes [infrarouge (IR) et diffraction des rayons X (RX)].

Y représente la quantité de quartz mesurée par infrarouge par la méthode indiquée dans la colonne méthode.

Aucune des ordonnées à l'origine (a) n'est significative ( $p > 0,05$ ).

Relationship between the variables X and Y for the analyses carried out on industrial dust and quartz dust.

Variable	Méthode	Poussières industrielles				Poussières de quartz			
		Y=aX+b		Y=aX		Y=aX+b		Y=aX	
		a	b	a	IC	a	b	a	IC
RX	Directe	1,007	+0,001	1,022	1,004-1,039	1,007	-0,002	1,000	0,995-1,005
IR	Directe	0,993	-0,001	0,978	0,961-0,996	0,993	+0,002	1,000	0,995-1,005
IR	Indirecte Dépôt sur filtre (1)	0,885	-0,002	0,861	0,825-0,897	0,926	+0,020	0,986	0,940-1,033
IR	Indirecte KBr Balance au 1/1000 (2)	0,949	-0,004	0,908	0,854-0,962	1,100	-0,011	1,065	1,023-1,106
IR	Indirecte KBr Balance au 1/100 (3)	0,915	-0,007	0,843	0,748-0,938	1,099	-0,019	1,031	0,925-1,138
IR	Indirecte KBr (2) + (3)	0,935	-0,006	0,873	0,815-0,930	1,100	-0,017	1,046	0,984-1,107
IR	Indirecte Dépôt sur filtre ou KBr (1) + (2) + (3)	0,910	-0,004	0,868	0,832-0,904	1,018	+0,000	1,018	0,979-1,058
IR	Indirecte KBr sans pesée	0,825	-0,002	0,804	0,755-0,853	0,977	+0,000	0,978	0,954-1,003
IR	Indirecte Dépôt sur filtre Sans correction	0,829	-0,001	0,811	0,777-0,846	0,900	+0,012	0,937	0,902-0,973

Les valeurs de  $\sigma_{Mc}$  et  $\sigma_{Mf}$  déterminées respectivement à partir de 16 séries de calcination et de 11 séries de filtration sont indiquées dans le *Tableau IV*. Figure également dans ce tableau l'incertitude  $\sigma_R$  sur la détermination du facteur de correction R. Pour ce calcul il a été supposé que les masses et  $M_c$  et  $M_f$  étaient identiques (cas où les pertes éventuelles durant la préparation sont faibles).

## DISCUSSION

### MÉTHODES DIRECTES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X ET INFRAROUGE

L'accord entre les deux méthodes directes est globalement bon comme le montrent les *Figures 1 et 3*. Si l'on prend comme référence la moyenne des deux méthodes, on constate néanmoins une légère surestimation pour les analyses effectuées par diffraction des rayons X d'environ 2 %. Une sous-estimation d'importance équivalente est observée pour les analyses effectuées par spectrophotométrie infrarouge. Bien que cette différence soit faible, elle est significative comme le montre l'intervalle de confiance des pentes (cf. *Tableau II*). Il est possible qu'elle soit due aux pratiques différentes des analystes en charge des deux techniques pour le choix du résultat. En effet (cf. *paragraphe Interférence et présentation des résultats*), dans un cas (diffraction des rayons X), le résultat rendu correspond au choix d'une raie de diffraction, alors que dans l'autre (infrarouge) c'est la moyenne des résultats des bandes d'absorption non sujettes à interférences qui conduit au résultat. Une telle différence n'est pas observée pour les échantillons de quartz pur (*Figures 2 et 4 et Tableau II*), ce qui renforce l'hypothèse que les pratiques différentes des deux analystes sont la cause des différences observées par diffraction des rayons X et infrarouge pour les échantillons prélevés dans l'industrie. Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par Pickard et *al.* (1985) qui portaient sur l'analyse d'échantillons d'air prélevés en fonderie ou lors de la fabrication de briques et tuiles ou de poteries. Par contre si les résultats sont comparés sur une base individuelle, des différences importantes peuvent exister entre les deux techniques. La valeur absolue des écarts

FIGURE 1

Relation entre la quantité de quartz mesurée par diffraction des rayons X (méthode directe) et la moyenne des résultats obtenus par infrarouge et diffraction des rayons X (méthodes directes, poussières industrielles).  
Relationship between the quantity of quartz measured by X-ray diffraction (RX) (direct method) and the mean of the results obtained by infrared (IR) and X-ray diffraction (direct methods, industrial dust).

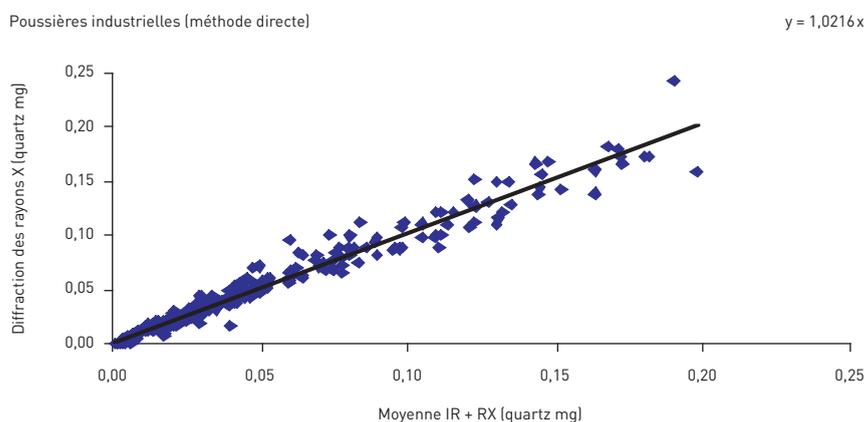


FIGURE 3

Relation entre la quantité de quartz mesurée par infrarouge (méthode directe) et la moyenne des résultats obtenus par infrarouge et diffraction des rayons X (méthodes directes, poussières industrielles).  
Relationship between the quantity of quartz measured by infrared (direct method) and the mean of the results obtained by infrared and X-ray diffraction (direct methods, industrial dust).

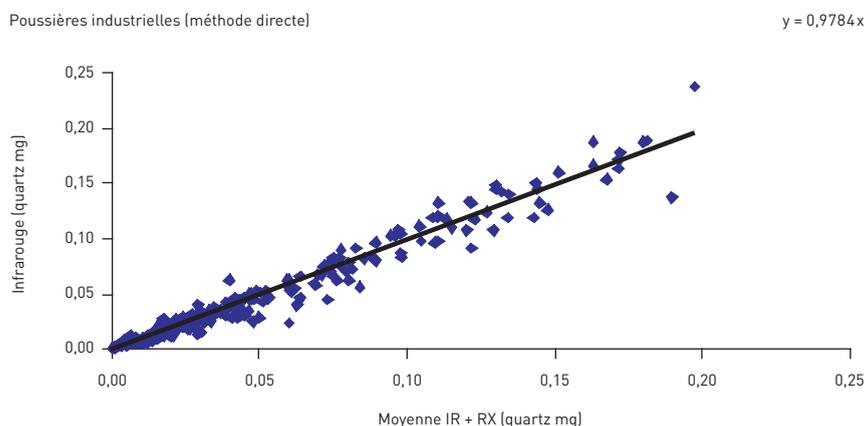


FIGURE 5

Relation entre la quantité de quartz mesurée par infrarouge (méthode indirecte, dépôt sur filtre) et la moyenne des résultats obtenus par infrarouge et diffraction des rayons X (méthodes directes, poussières industrielles).  
Relationship between the quantity of quartz measured by infrared (indirect method, deposit on filter) and the mean of the results obtained by infrared and X-ray diffraction (direct methods, industrial dust).

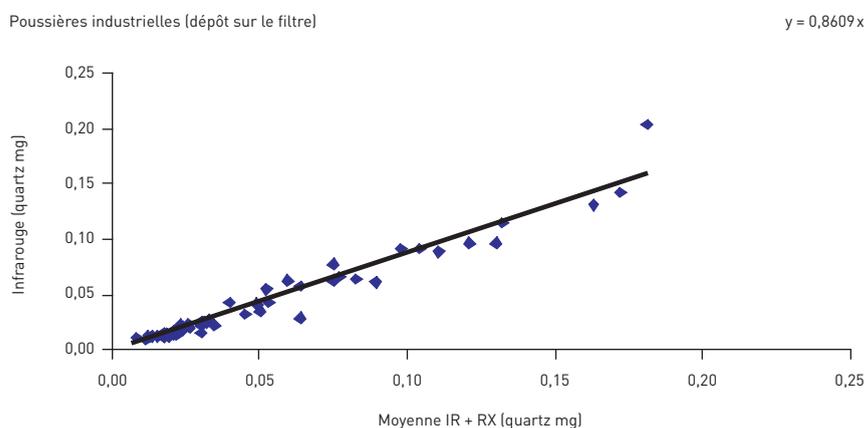


FIGURE 2

Relation entre la quantité de quartz mesurée par diffraction des rayons X (méthode directe) et la moyenne des résultats obtenus par infrarouge et diffraction des rayons X (méthodes directes, poussières de quartz).

Relationship between the quantity of quartz measured by X-ray diffraction (direct method) and the mean of the results obtained by infrared and X-ray diffraction (direct methods, quartz dust).

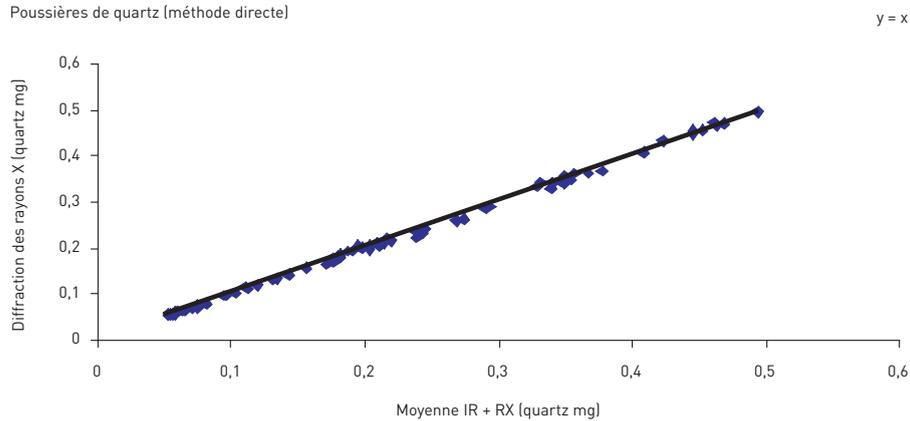


FIGURE 4

Relation entre la quantité de quartz mesurée par infrarouge (méthode directe) et la moyenne des résultats obtenus par infrarouge et diffraction des rayons X (méthodes directes, poussières de quartz).

Relationship between the quantity of quartz measured by infrared (direct method) and the mean of the results obtained by infrared and X-ray diffraction (direct methods, quartz dust).

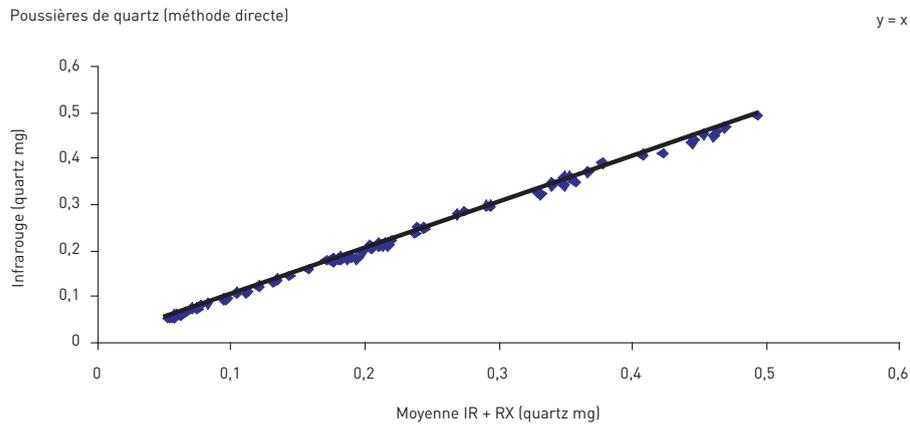
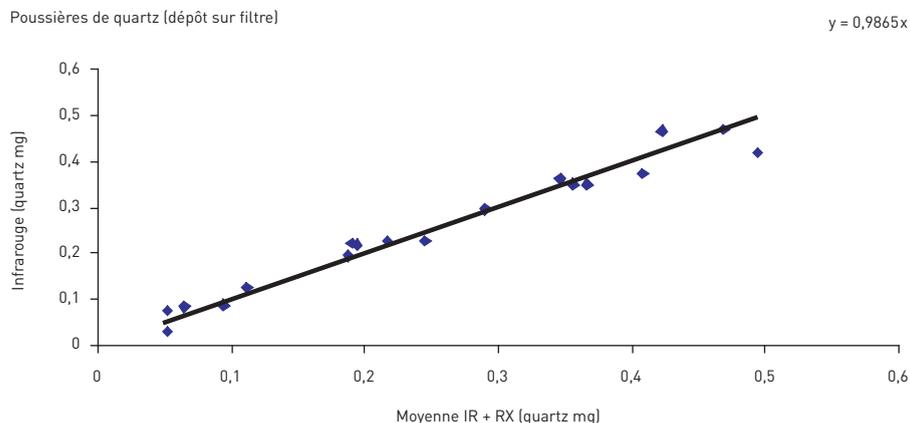


FIGURE 6

Relation entre la quantité de quartz mesurée par infrarouge (méthode indirecte, dépôt sur filtre) et la moyenne des résultats obtenus par infrarouge et diffraction des rayons X (méthodes directes, poussières de quartz).

Relationship between the quantity of quartz measured by infrared (indirect method, deposit on filter) and the mean of the results obtained by infrared and X-ray diffraction (direct methods, quartz dust).



entre les résultats obtenus par diffraction des rayons X et par infrarouge divisée par la moyenne des résultats obtenus par les deux techniques est respectivement égale à 41,3 %, 23,5 % et 18,9 % pour des teneurs en quartz inférieures à 0,05 mg, comprises entre 0,05 et 0,1 mg ou supérieures à 0,1 mg. Lorsque les teneurs en quartz sont inférieures à 0,05 mg, l'écart relatif moyen entre les deux techniques n'est inférieur à 25 % que dans 47,8 % des cas. Il est clair que de ce point de vue la situation ne peut que se dégrader dans le futur. En effet à durée de prélèvement égale et à débit constant et en tenant compte de l'amélioration des conditions d'hygiène sur les lieux de travail l'analyste disposera de moins en moins de matière pour effectuer l'analyse. Ainsi pour les filtres reçus au laboratoire la quantité médiane de poussières est passée de 0,4 à 0,2 mg sur la période 1986 à 1998 (prélèvements d'une durée moyenne de 310 min. réalisés à un débit de 1,7 l/min. avec le cyclone Dorr-Oliver).

### MÉTHODES DIRECTES ET INDIRECTES PAR INFRAROUGE

Les *Figures 5 et 6* présentent les résultats obtenus par la méthode indirecte (cas où, après calcination, les poussières sont transférées sur un filtre Metricel®) par rapport à la moyenne des résultats obtenus par les deux méthodes directes. On constate une sous-estimation des résultats obtenus pour les analyses effectuées sur des poussières industrielles (*Figure 5*), une telle sous-estimation n'étant pas observée pour les analyses effectuées sur des poussières de quartz (*Figure 6*). La pente de la droite de régression est significativement différente de l'unité pour l'analyse des poussières prélevées en milieu industriel, ce qui n'est pas le cas quand les poussières analysées sont des poussières de quartz (*Tableau II*).

Lorsque l'analyse des poussières récupérées après calcination est effectuée sur une pastille de KBr, on constate également une sous-estimation de la teneur en quartz par rapport à la moyenne des résultats des deux méthodes directes pour des analyses effectuées sur des poussières industrielles (*Figures 7 et 9*). Une telle sous-estimation n'est pas observée pour l'analyse des poussières de quartz (*Figures 8 et 10*). Ces observations sont confirmées

TABLEAU III

Ce tableau caractérise la relation entre les variables X et Y pour des analyses effectuées sur des poussières industrielles. X représente la quantité de quartz moyenne déterminée par les méthodes directes (infrarouge (IR) et diffraction des rayons X (RX)). Y représente la quantité de quartz mesurée par infrarouge après filtration du résidu de calcination sur un filtre. Deux cas sont envisagés suivant que le calcul prend en compte (avec correction) ou non (sans correction) les pertes éventuelles de poussières durant la préparation. Le biais est égal à la différence des pentes des deux méthodes exprimée en pourcentage.

Relationship between variables X and Y for the analyses carried out on industrial dust.

Variable Y	Nombre de mesures	Résidu de calcination (étendue mg)	Poussières industrielles		Biais (a-a') x 100
			Dépôt sur filtre avec correction	Dépôt sur filtre sans correction	
			Y = a x X	Y = a' x X	
			a	a'	
IR	60	0,070-0,437	0,861	0,811	5,0
IR	20	0,070-0,146	0,930	0,875	5,5
IR	20	0,154-0,250	0,826	0,803	2,3
IR	20	0,251-0,437	0,859	0,804	5,5

TABLEAU IV

Incertitude sur la détermination du rapport de correction R dans le cas où la masse de cendre dans le creuset M<sub>c</sub> et la masse recueillie après filtration sont identiques (M<sub>c</sub> = M<sub>f</sub> = M, R = 1). Les valeurs indiquées sont fonction de M.

Uncertainty of the determination of correction ratio R in the case where the mass of ash in the crucible M<sub>c</sub> and the mass recovered after filtration M<sub>f</sub> are identical (M<sub>c</sub> = M<sub>f</sub> = M, R = 1).

Masse de matière M (mg)	R	σ <sub>R</sub> pour σ <sub>M<sub>c</sub></sub> = 0,0078 mg et σ <sub>M<sub>f</sub></sub> = 0,0055 mg
0,01	1	0,958
0,05	1	0,192
0,1	1	0,096
0,2	1	0,048
0,3	1	0,032
0,4	1	0,024
0,5	1	0,019

par l'analyse des pentes des droites de régression (*Tableau II*). D'après la norme XP X43-243 (AFNOR, 1998) une correction doit être effectuée pour tenir compte du fait que la quantité de poussière mélangée au KBr pour réaliser la pastille qui sera analysée peut être sensiblement inférieure au résidu de calcination déterminé par pesée des creusets. Il apparaît que l'utilisation d'une balance au 1/1000 de mg pour ces pesées réduit sensiblement la dispersion des points autour de la droite de régression (*Figures 7 et 8*) par rapport à l'utilisation d'une balance au 1/100 de mg

(*Figures 9 et 10*). Par contre la prise en compte de creusets témoins (données non présentées dans le *Tableau II*) ne change que de manière marginale les résultats (variation de 0,908 à 0,902 de la pente de la droite de régression), ce qui indique que la correction est négligeable par rapport à la masse pesée.

Pour une série de filtres le mélange des poussières après calcination et du KBr a été effectué directement dans le creuset de calcination afin de minimiser les pertes éventuelles. Il n'est plus alors

possible d'effectuer une correction. Les résultats sont présentés sur les *Figures 11* (poussières industrielles) et *12* (poussières de quartz) et dans le *Tableau II*. On constate que ces résultats sont inférieurs à ceux obtenus lorsqu'une correction était effectuée. Les pentes des droites de régression passant par l'origine varient de 0,872 à 0,804 pour les poussières industrielles et de 1,046 à 0,978 pour les poussières de quartz (*Tableau II*). Cette façon de faire introduit ainsi un biais de l'ordre de 7%.

Considérons maintenant l'ensemble des résultats obtenus par les méthodes indirectes, à l'exception de ceux pour lesquels aucune correction n'a été effectuée (mélange des poussières et du KBr directement dans le creuset). On constate une sous-estimation de l'ordre de 13 % par rapport à la moyenne des résultats obtenus par les deux méthodes directes étudiées (*Figure 13* et *Tableau II*). Comme une telle sous-estimation n'est pas observée pour les analyses effectuées sur des poussières de quartz (*Figure 14* et *Tableau II*), il est probable que cette sous-estimation n'est pas la conséquence de pertes de matière éventuelles durant la préparation. La calcination conduit certainement à l'élimination d'interférences (à cause de la disparition de composés organiques ou de la transformation de composés minéraux), non identifiées compte tenu de la faible quantité de poussières généralement disponible pour l'analyse. La calcination peut également et dans une certaine mesure introduire de nouvelles interférences en transformant certains minéraux. D'ailleurs, comme indiqué dans la méthode 7500 du NIOSH (NIOSH, 1994a), si les échantillons contiennent une quantité significative de calcite (supérieure à 20 % du chargement total), la silice peut disparaître à cause de la formation de  $\text{CaSiO}_3$ . Cela peut avoir été le cas dans notre étude car la sous-estimation est plus importante (23 %) pour les échantillons où la calcite avait été identifiée par diffraction des rayons X que pour ceux pour lesquels cela n'avait pas été le cas (8 %). L'élimination de la calcite peut être effectuée par une attaque acide comme décrit dans la méthode 7500 du NIOSH. Cela n'a pas été fait dans la présente étude car la norme XP X 43-243 (AFNOR, 1998) ne mentionne pas cette possibilité. Pour apprécier l'intérêt réel de la méthode indirecte par rapport aux méthodes directes il faudrait effectuer des comparaisons sur des mélanges synthétiques

comprenant des matrices diverses dont la teneur en quartz est connue. Mais dans ce cas pour éviter que la sélection granulométrique introduite par le cyclone n'introduise des différences entre les proportions de quartz du mélange initial et de la poussière collectée, les filtres devraient probablement être préparés par filtration liquide. La *figure 15* montre la relation pour les poussières prélevées dans l'industrie entre la masse de poussières dans le creuset après calcination des poussières et la masse de matière sur le filtre de prélèvement. On constate que la calcination réduit d'environ 30 % en moyenne la quantité de matière initiale. Bien évidemment ceci peut avoir des conséquences sur l'analyse des poussières.

Il existe peu de références dans la littérature où les méthodes directes et indirectes ont été comparées pour le dosage du quartz.

Dans le travail de Loberau et al. (1990) deux méthodes directes pour la détermination de la concentration en quartz  $\alpha$  dans l'air par diffraction des rayons X ont été comparées avec la méthode 7500 du NIOSH (1994a). Pour les deux méthodes directes les filtres de prélèvement étaient des filtres d'argent ou des filtres en mélange d'ester de cellulose tandis que des filtres en PVC étaient utilisés pour les prélèvements destinés à être analysés par la méthode 7500. Dans ce dernier cas puisqu'il s'agit d'une méthode indirecte les poussières étaient récupérées après dissolution du filtre en PVC dans du tétrahydrofurane. Globalement l'accord entre les deux méthodes directes et la méthode indirecte est bon. Dans 95 cas sur 100 les différences entre les méthodes directe et indirecte sont inférieures à 25 % lors de l'utilisation de filtres en mélange d'ester de cellulose et à 30 % lors de l'utilisation de filtres en argent. Il existe cependant d'importantes différences entre cette étude et le présent travail. La quantité de quartz à analyser était comprise entre 0,2 et 1,2 mg, ce qui est considérable par rapport au domaine que nous avons exploré (0 à 0,2 mg). De plus la poussière qui provenait d'une mine du Colorado était de nature identique pour tous les filtres. Le quartz était par ailleurs le constituant majoritaire de cette poussière (59 %). Il est clair que des chargements élevés diminuent la variabilité des analyses et que le carac-

tère prépondérant de la présence du quartz limite les risques d'interférence.

L'étude de Verma et al. (1992) consistait à comparer les résultats obtenus par une méthode directe (analyse sur filtre d'argent par diffraction des rayons X) à ceux obtenus par la méthode 7602 du NIOSH (1994b) (analyse des poussières calcinées par spectrophotométrie infrarouge). Ici encore la nature des poussières prélevées était assez homogène puisque tous les prélèvements provenaient d'une même mine d'or. Les auteurs ont cependant trouvé que les deux méthodes (directe comparée à indirecte) présentaient un biais positif de l'ordre de 30 % qui n'est expliqué complètement ni par la différence d'efficacité des média filtrants utilisés ni par la différence des étalons. Un problème éventuel lié à la présence d'interférences organiques est évoqué.

Comme il a été expliqué dans la section sur les méthodes d'analyses, la norme AFNOR XP X43-243 (AFNOR 1998) prévoit explicitement de corriger des pertes éventuelles durant la préparation en multipliant la quantité de quartz mesurée sur le filtre Metricel® par le rapport entre la quantité de poussières calcinée et la quantité de poussières filtrée. L'incertitude relative introduite par cette correction est d'autant plus importante que le résidu de calcination est faible. Pour des résidus de calcination compris entre 0,5 et 0,05 mg, elle varie de 1,9 % à 19,2 % (*Tableau IV*). Cette correction a pour but de supprimer le biais éventuel introduit par la méthode de préparation. Effectivement si les calculs sont effectués sans effectuer cette correction un biais apparaît. La comparaison des pentes des droites de régression (*Tableau III*) montre qu'il est de l'ordre de 5 %. Ce biais ne semble pas dépendre de la valeur du résidu de calcination pour des quantités de poussières comprises entre 0,070 et 0,437 mg (*Tableau III*). L'incertitude globale prenant en compte les erreurs introduites durant la préparation est égale à la somme du biais et de l'incertitude relative élargie exprimés en pourcentage.

$$\text{Incertainitude globale} = \text{biais} + 2 \times \sigma$$

La correction des pertes éventuelles liées à la préparation supprime le biais mais introduit une variabilité sur le résultat d'autant plus importante que

FIGURE 7

Relation entre la quantité de quartz mesurée par infrarouge (méthode indirecte, pastille KBr, balance au 1/1000) et la moyenne des résultats obtenus par infrarouge et diffraction des rayons X (méthodes directes, poussières industrielles).  
Relationship between the quantity of quartz measured by infrared (indirect method, pellet KBr, 1/1000 mg balance) and the mean of the results obtained by infrared and X-ray diffraction (direct methods, industrial dust).

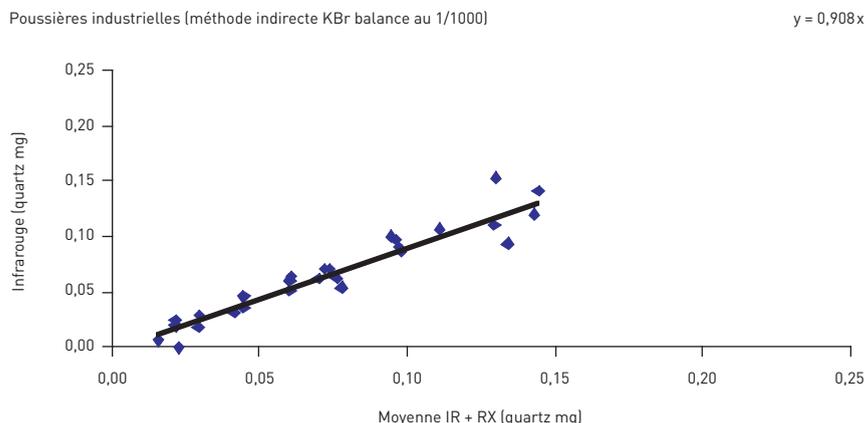


FIGURE 9

Relation entre la quantité de quartz mesurée par infrarouge (méthode indirecte, pastille KBr, balance au 1/100) et la moyenne des résultats obtenus par infrarouge et diffraction des rayons X (méthodes directes, poussières industrielles).  
Relationship between the quantity of quartz measured by infrared (indirect method, pellet KBr, 1/100 mg balance) and the mean of the results obtained by infrared and X-ray diffraction (direct methods, industrial dust).

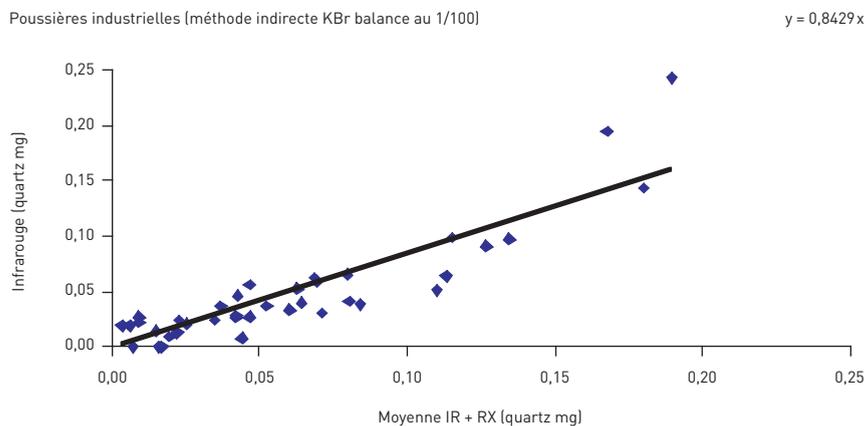


FIGURE 11

Relation entre la quantité de quartz mesurée par infrarouge (méthode indirecte, pastilles KBr, sans pesée) et la moyenne des résultats obtenus par infrarouge et diffraction des rayons X (méthodes directes, poussières industrielles).  
Relationship between the quantity of quartz measured by infrared (indirect method, KBr pellets, no weighing) and the mean of the results obtained by infrared and X-ray diffraction (direct methods, industrial dust).

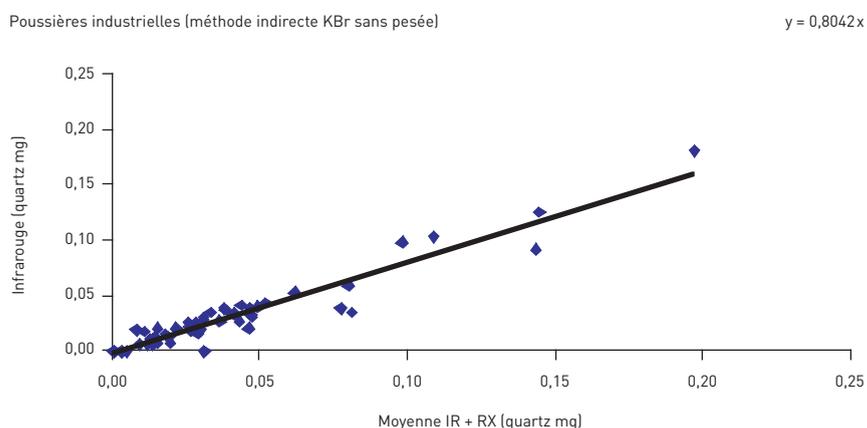


FIGURE 8

Relation entre la quantité de quartz mesurée par infrarouge (méthode indirecte, pastille KBr, balance au 1/1000) et la moyenne des résultats obtenus par infrarouge et diffraction des rayons X (méthodes directes, poussières de quartz).

Relationship between the quantity of quartz measured by infrared (indirect method, pellet KBr, 1/1000 mg balance) and the mean of the results obtained by infrared and X-ray diffraction (direct methods, quartz dust).

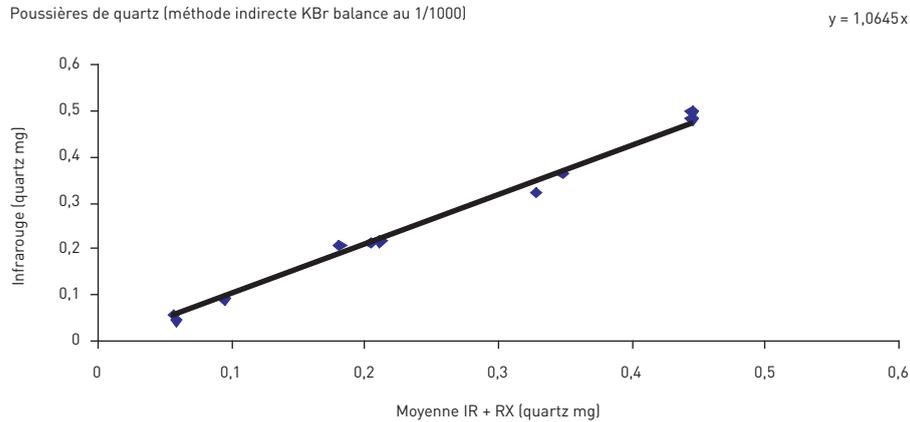


FIGURE 10

Relation entre la quantité de quartz mesurée par infrarouge (méthode indirecte, pastille KBr, balance au 1/100) et la moyenne des résultats obtenus par infrarouge et diffraction des rayons X (méthodes directes, poussières de quartz).

Relationship between the quantity of quartz measured by infrared (indirect method, KBr pellet, 1/100 mg balance) and the mean of the results obtained by infrared and X-ray diffraction (direct methods, quartz dust).

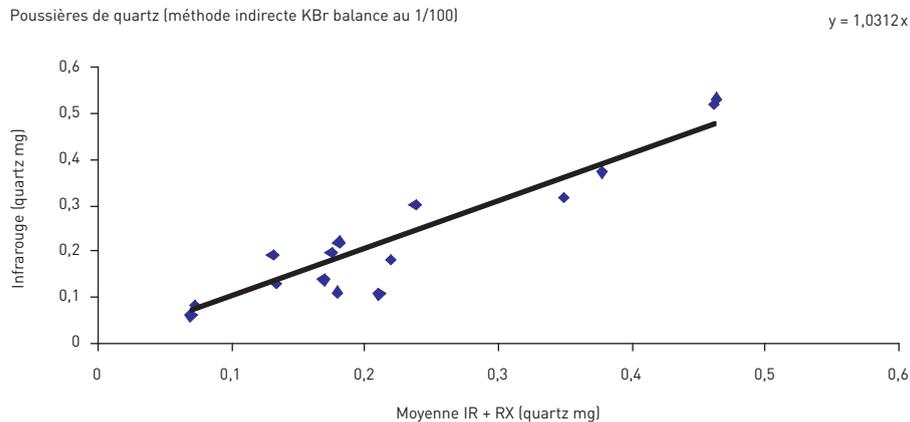


FIGURE 12

Relation entre la quantité de quartz mesurée par infrarouge (méthode indirecte, pastille KBr, sans pesée) et la moyenne des résultats obtenus par infrarouge et diffraction des rayons X (méthodes directes, poussières de quartz).

Relationship between the quantity of quartz measured by infrared (indirect method, KBr pellets, no weighing) and the mean of the results obtained by infrared and X-ray diffraction (direct methods, quartz dust).

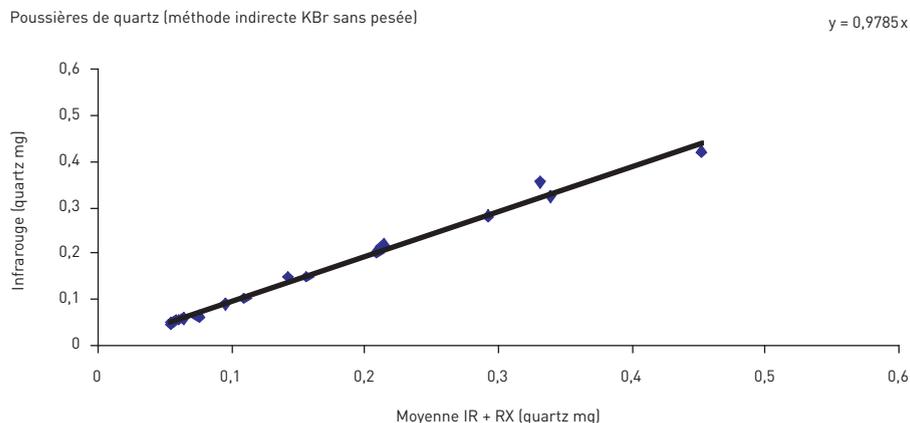


FIGURE 13

Relation entre la quantité de quartz mesurée par infrarouge (toutes méthodes indirectes) et la moyenne des résultats obtenus par infrarouge et diffraction des rayons X (méthodes directes, poussières industrielles).  
Relationship between the quantity of quartz measured by infrared (all indirect methods) and the mean of the results obtained by infrared and X-ray diffraction (direct methods, industrial dust).

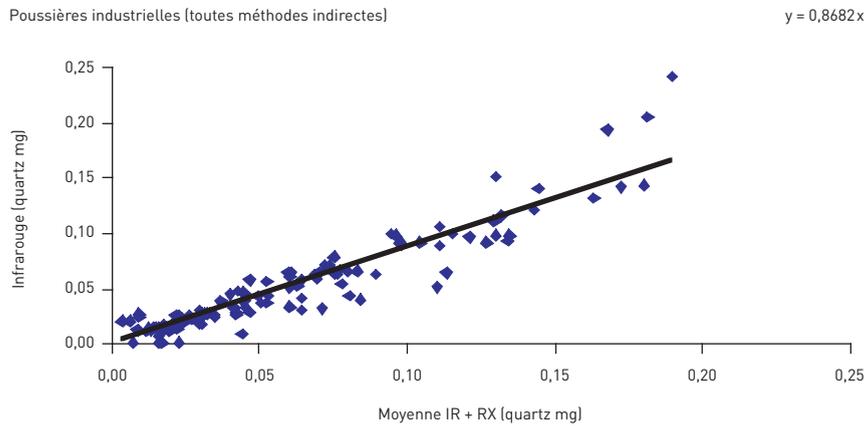


FIGURE 14

Relation entre la quantité de quartz mesurée par infrarouge (toutes méthodes indirectes) et la moyenne des résultats obtenus par infrarouge et diffraction des rayons X (méthodes directes, poussières de quartz).  
Relationship between the quantity of quartz measured by infrared (all indirect methods) and the mean of the results obtained by infrared and X-ray diffraction (direct methods, quartz dust).

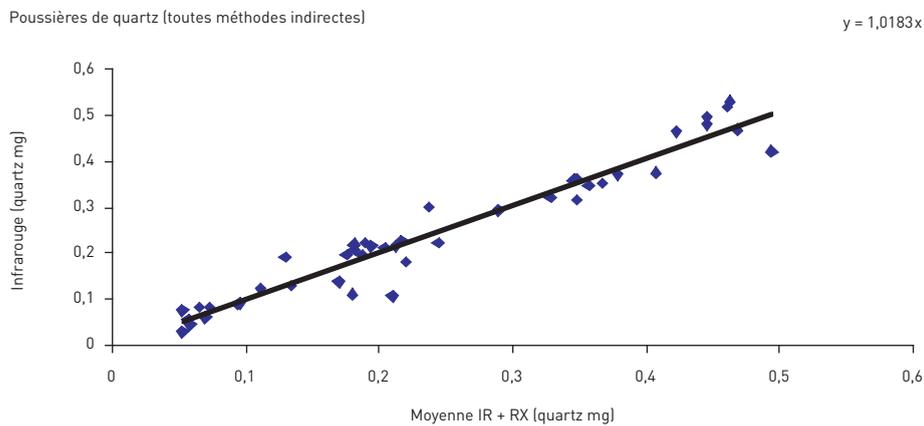
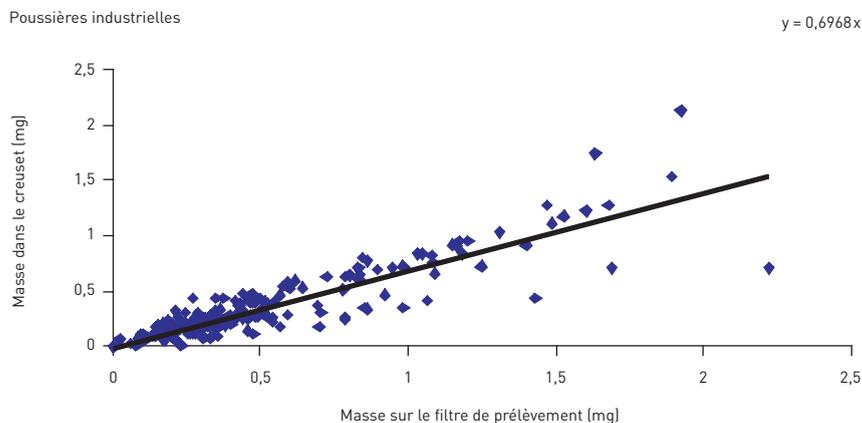


FIGURE 15

Relation entre la quantité de poussières dans le creuset après calcination et la quantité déposée sur le filtre de prélèvement.  
Relationship between the quantity of dust in the crucible after calcination and the quantity deposited on the sampling filter.



le résidu de calcination est faible. L'absence de correction supprime la variabilité introduite par les différentes pesées mais introduit un biais. En terme d'incertitude globale le *Tableau 4* montre que la correction n'est intéressante que quand les résidus de calcination sont supérieurs à environ 0,4 mg. Pour cette valeur l'incertitude relative élargie ( $2 \times 0,024 \times 100 = 4,8 \%$ ) devient légèrement inférieure au biais (5 %).

Le même raisonnement vaut lorsque l'analyse est effectuée sur des poussières pastillées dans du bromure de potassium. La correction (rapport entre le résidu de calcination et la prise d'essai effectuée pour faire les pastilles KBr) ne réduit l'incertitude globale que pour des résidus de calcination supérieurs à 0,4 mg. Pour des valeurs plus faibles, il vaut mieux effectuer le mélange des poussières et du KBr directement dans le creuset mais nous avons vu qu'il faut alors accepter un biais de l'ordre de 7 %.

## CONCLUSION

Cette étude a permis de comparer deux méthodes directes entre elles (analyse par diffraction des rayons X ou par spectrophotométrie infrarouge), mais aussi ces méthodes à une méthode indirecte (analyse par spectrophotométrie infrarouge après calcination du filtre de prélèvement).

L'accord entre les deux méthodes directes est globalement bon en moyenne mais sur la base d'une comparaison individuelle des résultats, des différences importantes existent. Cette forte variabilité est associée aux faibles quantités de matière disponible pour les analyses. Pour y remédier il faudrait, soit augmenter sensiblement le débit du sélecteur utilisé pour prélever la fraction alvéolaire des poussières, soit envisager des durées de prélèvement nettement plus longues.

Nous avons également montré que les résultats obtenus par la méthode indirecte étaient en moyenne inférieurs de 13 % par rapport aux résultats moyens

obtenus par les deux méthodes directes. Ces différences s'expliquent probablement par l'élimination de composés organiques ou par la transformation de matrices minérales lors de la calcination des poussières. Pour comparer la justesse des méthodes directes et indirectes il faudrait étudier des échantillons synthétiques de teneur en quartz connue.

La méthode indirecte introduit des manipulations supplémentaires de l'échantillon avec un risque accru de perte de matière. Lorsque la quantité de matière calcinée est inférieure à environ 0,4 mg, les pesées nécessaires pour corriger des pertes de matière éventuelles entraînent une variabilité importante. Dans ce cas, il vaut mieux ne pas effectuer de correction en privilégiant un mode opératoire favorisant la récupération d'un maximum de matière, quitte à accepter un biais de l'ordre de 5 à 7 %.

### Remerciements

Les auteurs remercient Madame PIERRE pour le soin apporté à la réalisation des pesées.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] ADDISON J, (1991) Improvements of analysis of mineral components of coalmine dusts. Technical memorandum series. IOM report TM/91/10. pp. 1-49.
- [2] AFNOR (1995a) Norme NF X 43-296 Détermination par rayons X de la fraction conventionnelle alvéolaire de la silice cristalline – Échantillonnage sur membrane filtrante. 1er tirage 95-06 AFNOR 1995.
- [3] AFNOR (1995b) Norme NF X 43-296 Détermination par rayons X de la concentration de dépôt alvéolaire de silice cristalline – Échantillonnage par dispositif à coupelle rotative. 1er tirage 95-06 AFNOR 1995.
- [4] AFNOR (1996) Norme NF X 43-050 Détermination de la concentration en fibres d'amiante par microscopie électronique à transmission – Méthode indirecte. 1<sup>er</sup> tirage 96-01 AFNOR 1996.
- [5] AFNOR (1998) Norme XP X 43-243 Dosage par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier de la silice cristalline – Échantillonnage par dispositif à coupelle tournante ou sur membrane filtrante. 1<sup>er</sup> tirage 98-01 AFNOR 1998.
- [6] AFNOR (2004) Norme NF ISO 15767 Contrôle et caractérisation des erreurs de pesée des aérosols collectés. 1<sup>er</sup> tirage Mars 2004. AFNOR 2004.
- [7] BHASKAR GW, JIANLIANG L., LIGUN XA (1994) comparative study of particle size dependency of IR and XRD methods for quartz analysis. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 55 605-9.
- [8] ELLER PM, AMY FH, SONG RS et al. (1999) Proficiency Analytical Testing (PAT) silica variability, 1990-1998. AIHA Journal; 60: 533-9.
- [9] HEIDERMANN S G, LICHTENSTEIN N (1993) – März 1992 Analytische Methoden Luftanalysen. Meth. Nr.1 Quarz. Lieferung, Ausgabe 1993 pp 1-15.
- [10] HSE (1984) Quartz in respirable airborne dusts. Laboratory method using infrared spectroscopy (KBr disc technique) MDHS 38 Health and Safety Executive.
- [11] HSE (1987) Quartz in respirable airborne dusts. Laboratory method using infrared spectroscopy (Direct Method) MDHS 37 Health and Safety Executive.
- [12] HSE (1988) Quartz in respirable airborne dusts. Laboratory method using X-ray diffraction (Direct Method) MDHS 51/2 Health and Safety Executive.
- [13] HSE (1994) Cristobalite in respirable airborne dusts. Laboratory method using X-ray diffraction (Direct Method) MDHS 76 Health and Safety Executive.
- [14] HSL (1998) Fibres in air MDHS 87 Health and Safety Executive.
- [15] KAUFFER E, BILLON-GALLAND MA, VIGNERON JC et al. (1996) Effect of preparation methods on the assessment of airborne concentrations of asbestos fibres by transmission electron microscopy. Ann. Occup. Hyg; 40: 321-30.
- [16] KAUFFER E, MOULUT JC, MASSON A et al. (2002) Comparison by X-ray diffraction and infrared spectroscopy of two samples of alpha-quartz with the NIST SRM 1878a  $\alpha$ -Quartz. Ann. Occup. Hyg; 46: 409-21.
- [17] LORBERAU CD, CARSEY TP, FISCHBACH TJ et al. (1990) Evaluation of direct-on filter methods for the determination of respirable  $\alpha$ -Quartz. Appl. Occup. Environ. Hyg; 5: 27-35.
- [18] MADSEN FA, ROSE MC, and CEE R (1995) Review of quartz analytical methodologies: present and future needs Appl. Occup. Environ. Hyg; 10: 991-1002.
- [19] MILES WJ. (1999) Issues and controversy: the measurement of crystalline silica; review papers on analytical methods AIHA Journal; 60: 396-402.
- [20] NIOSH (1994a). Silica, crystalline, by XRD. Method 7500 National Institute For Safety and Health.
- [21] NIOSH (1994b) Silica, crystalline, by IR. Method 7602 National Institute For Safety and Health.
- [22] NIOSH (1994c) Asbestos by TEM. Method 7402 National Institute For Safety and Health.
- [23] PICKARD KJ, WALKER RF, WEST NG (1985) A comparison of X-ray diffraction and infrared spectrophotometric methods for the analysis of  $\alpha$ -Quartz in airborne dusts. Ann. Occup. Hyg; 29: 149-87.
- [24] SRI International (1983) Collaborative tests of two methods for determining free silica in airborne dust. Feb 83 Menlo Park, CA: SRI International pp. 1-156.
- [25] STACEY P, TYLEE B, BARD D et al. (2003) The performance of laboratories analysing  $\alpha$ -Quartz in the Workplace Analysis Scheme for Proficiency (WASP). Ann Occup Hyg; 47: 269-77.
- [25] VERMA DK, SEBESTYEN A, JULIAN JA et al. (1992) A comparison of two methods of sampling and analysis for free crystalline silica  $\alpha$ -Quartz. Appl. Occup. Environ. Hyg; 7: 758-63.