

# ANALYSE DE LA SILICE CRISTALLINE DANS L'AIR DES LIEUX DE TRAVAIL

## Résultats des essais d'aptitude

- Silice cristalline
- Analyse
- Laboratoire
- Essai comparatif

► Laurence FRÉVILLE, Edmond KAUFFER, INRS, département Métrologie des polluants

La législation impose aux laboratoires agréés ou sollicitant l'agrément du Ministère du Travail pour le contrôle des niveaux d'exposition aux poussières de silice cristalline, de participer à des essais d'aptitude inter-laboratoires organisés par l'INRS. Ces essais appelés essais ALASCA (Aptitude des Laboratoires pour l'Analyse de Substances Chimiques dans l'Air) ont lieu 3 fois par an. Les laboratoires reçoivent des membranes filtrantes sur lesquelles ont été déposées des poussières de quartz de granulométrie alvéolaire. L'article détaille l'organisation et les résultats des 12 essais qui se sont déroulés de 2001 à 2004. Sur l'ensemble des essais, les laboratoires effectuant leurs analyses par diffraction des rayons X ont un biais moyen de 0,7 % et une dispersion intra-laboratoire moyenne de 4,9 %. Les laboratoires pratiquant la spectrophotométrie infrarouge obtiennent des résultats similaires à partir du huitième essai. Une amélioration régulière de la performance des laboratoires au cours des essais est observée.

Cet article permet également de comparer les résultats des essais ALASCA à ceux des essais inter-laboratoires WASP (Workplace Analysis Scheme for Proficiency) organisés par les laboratoires HSL (Health and Safety Laboratory) en Grande-Bretagne.

### ANALYSIS OF CRYSTALLINE SILICA IN WORKPLACE AIR - PROFICIENCY TEST RESULTS

French legislation requires laboratories approved, or those seeking Employment Ministry approval, for checking levels of exposure to crystalline silica dust to take part in interlaboratory proficiency tests organised by INRS. These tests, called ALASCA (Aptitude des Laboratoires pour l'Analyse de Substances Chimiques dans l'Air) [laboratory proficiency in airborne chemical substance analysis] tests, are held 3 times a year. Laboratories receive filter membranes, on which cellular particle-size-distribution dust has been deposited. This paper details the organisation and results of 12 tests conducted between 2001 and 2004. In all tests, laboratories performing X-ray diffraction analyses revealed an average bias of 0.7% and an average interlaboratory scatter 4.9%. Laboratories performing infrared spectrophotometry obtained similar results from the eighth test onwards. Steady improvement in laboratory performance was observed during testing.

This paper also allows us to compare results of ALASCA tests with those of WASP (Workplace Analysis Scheme for Proficiency) interlaboratory tests organised by HSL (Health and Safety Laboratory) laboratories in Great Britain.

- Crystalline silica
- Analysis
- Laboratory
- Comparative test

La silice est un minéral très abondant qui existe sous forme amorphe ou cristalline. La forme cristalline la plus répandue est le quartz. De nombreuses activités industrielles telles que le découpage, le broyage, le polissage peuvent générer dans l'atmosphère des poussières de silice cristalline. La silicose est l'une des plus anciennes maladies professionnelles reconnues et, depuis 1997, la silice cristalline d'origine industrielle est classée cancérigène pour l'homme par l'Agence Internationale de Recherche sur le Cancer. En France, la législation impose un certain nombre de dispositions concernant les salariés exposés à l'inhalation de poussières de silice cristalline sur leurs lieux de travail :

- l'employeur doit évaluer et contrôler le niveau d'exposition [1] afin de vérifier qu'il se situe en deçà des valeurs

limites fixées par le décret n°97-331 [2] prescrit dans les établissements relevant de l'article L.231-1 du Code du travail : pour le quartz, la concentration moyenne en poussières de silice alvéolaire inhalées par un salarié pendant 8 heures ne doit pas dépasser 0,1 mg/m<sup>3</sup> ;

- le prélèvement et l'analyse des poussières de silice doivent être effectués par un organisme agréé par le Ministère chargé du Travail [3], suivant des méthodes normalisées ;

- chaque organisme doit participer à des essais de comparaisons inter-laboratoires organisés par l'INRS [4].

Dans ce contexte, conformément à l'arrêté du 17 novembre 1997 [4], l'INRS organise des essais d'aptitude inter-laboratoires appelés essais ALASCA (Aptitude des Laboratoires pour l'Analyse de Substances Chimiques

dans l'Air) pour l'analyse de la silice cristalline. Les participants sont des laboratoires agréés ou sollicitant l'agrément du Ministère pour le contrôle de polluants chimiques dans l'air des lieux de travail, mais aussi des laboratoires volontaires avec pour même objectif l'évaluation et l'amélioration le cas échéant de leur performance en matière d'analyse.

Les essais ALASCA sont aussi organisés pour l'analyse d'autres polluants. L'INRS s'est engagé dans une démarche liée à la qualité de la conception et de la conduite de ces essais et est accrédité par le Comité Français d'Accréditation (COFRAC) en tant qu'organisateur de comparaisons inter-laboratoires pour certains produits<sup>(1)</sup>. Les essais d'aptitude sont de pratique courante pour tester la qualité des analyses en hygiène industrielle : les plus connus sont ceux organisés en Grande-Bretagne (WASP : Workplace Analysis Scheme for Proficiency) et aux Etats-Unis (PAT : Proficiency Analytical Testing), incluant l'analyse de la silice cristalline [5-6].

La réglementation prévoit de réaliser la détermination des concentrations en poussières de silice alvéolaire présentes dans l'air des lieux de travail par échantillonnage sur membrane filtrante ou à l'aide d'un dispositif à coupelle rotative [7-8]. Les essais ALASCA sur la silice cristalline portent actuellement sur l'analyse d'échantillons réalisés sur membranes filtrantes par prélèvements de poussières de quartz qui est la forme la plus répandue de la silice cristalline. L'organisation de ces essais a nécessité la réalisation d'un banc d'échantillonnage pour fabriquer par prélèvement d'air des filtres également chargés de poussières de silice alvéolaire. Un essai préparatoire a été organisé en octobre 2000 afin de satisfaire le plus rapidement possible aux obligations réglementaires. Il a servi de test pour déterminer la fréquence des essais en fonction du traitement des résultats. Depuis 2001, trois essais sont répartis sur une année. A chaque essai, l'INRS distribue aux laboratoires une série de 5 filtres PVC (Polychlorure de vinyle) Pall Gelman de diamètre 25 mm pour lesquels ils doivent déterminer la masse de silice alvéolaire qui a été déposée. La technique d'analyse retenue par les laboratoires est soit la diffraction des rayons X [8] soit la spectrophotométrie infrarouge par méthode indirecte [9].

Cet article détaille l'organisation des essais et présente les résultats obtenus par les laboratoires.

## ORGANISATION DES ESSAIS ALASCA

### CARACTÉRISATION DES AÉROSOLS

La poussière de silice utilisée est du quartz  $\alpha$ , référencé quartz QUIN1, fourni dans les années 1970 par la société Moulin des Prés (Saint Aubin sur Scie, France). Le matériau de référence pour le quartz  $\alpha$  est l'étalon international SRM 1878a du NIST (National Institute of Standards and Technology) certifié cristallin à 100 %. Cependant il n'a pas été utilisé car il est fourni en trop faible quantité pour assurer la fabrication des filtres. Le quartz QUIN1 a été raccordé à l'étalon international, ce qui a permis de déterminer son taux de cristallinité (93,1 %, intervalle de confiance 92,4 - 93,8 %)[10].

### BANC D'ÉCHANTILLONNAGE

La poussière de silice est introduite dans le banc d'échantillonnage à l'aide d'un générateur à brosse tournante PALAS. Les prélèvements sont effectués en utilisant l'échantillonneur sputnic développé par le NIOH (National Institute of Occupational Hygiene) à Oslo (Norvège) et équipé d'orifices critiques calibrés permettant de prélever à un débit constant, simultanément et de façon homogène, une centaine de filtres. Cet échantillonneur a été mis au point pour organiser des essais inter-laboratoires sur les particules issues de fumées de soudage [11-12] et il est utilisé par les laboratoires HSL (Health and Safety Laboratory) en Grande-Bretagne pour réaliser des filtres chargés en poussières de silice dans le cadre des essais WASP [5].

L'échantillonneur sputnic comporte une grille de prélèvement (diamètre : 480 mm) composée de 114 orifices critiques de diamètre environ 0,4 mm assurant un débit de prélèvement de 1,82 L/min  $\pm$  5% (cf. Figure 1). Des cassettes Millipore sont positionnées sur les orifices critiques. Elles contiennent des filtres en PVC et sont équipées de cyclones Dorr Oliver 10 mm (fournisseur MSA) permettant de sélectionner la fraction alvéolaire des poussières de quartz [13]. La norme NFX43-259 [13] prévoit que le débit à respecter pour le prélèvement de la fraction alvéolaire est de 1,7 L/min alors que le débit réel de prélèvement est de 1,82 L/min. Avec le cyclone Dorr Oliver, une augmentation du débit de prélèvement a

FIGURE 1

Grille de prélèvement équipée de cassettes et de cyclones  
Sampling grill fitted with cassettes and cyclones



FIGURE 2

Échantillonneur sputnic  
Sputnic sampler



pour effet de diminuer son diamètre de coupure [14], ce qui conduit à diminuer également le diamètre médian des poussières prélevées. Cette incidence est toutefois tout à fait mineure : des essais réalisés à l'INRS ont montré que cette variation de débit engendrait un déplacement du diamètre médian estimé à 0,06  $\mu$ m.

Le nombre de filtres prélevés dans l'échantillonneur sputnic est conditionné par le nombre de cyclones disponibles (au minimum 50) et la répartition des prélèvements sur la grille se fait de façon aléatoire. Les filtres sont ensuite sélectionnés suivant le résultat de leurs analyses par diffraction des rayons X pour constituer les lots destinés aux laboratoires.

(1) silice, benzène, toluène, xylène, cadmium, chrome, nickel, plomb.

Un compteur de particules GRIMM permet de suivre la concentration en aérosols dans l'échantillonneur (cf. Figure 2). Lors de chaque expérience, quelques filtres sont pesés avant et après prélèvement de façon à déterminer la masse de quartz déposée et à réaliser ultérieurement une courbe d'étalonnage en diffraction des rayons X. Les niveaux de masses varient approximativement entre 50 et 500 µg. Les filtres prélevés peuvent être stockés plusieurs mois avant distribution aux laboratoires. La stabilité des filtres dans le temps est garantie par la nature chimique du dépôt.

### VALEUR ASSIGNÉE

La valeur assignée est la meilleure estimation de la valeur vraie de la masse de quartz déposée sur les filtres. Pour les deux premiers essais ALASCA organisés en 2001, la valeur assignée était la moyenne des résultats des laboratoires. Cependant, pour les essais suivants, en raison de la dispersion des résultats obtenus par l'une des deux techniques, la valeur assignée a été déterminée pour chaque filtre par l'INRS.

Les filtres prélevés sur le banc d'échantillonnage sont systématiquement analysés sur un diffractomètre de rayons X PHILIPS PW1729 équipé d'un passeur automatique d'échantillons. Seule la raie de diffraction la plus intense du quartz  $\alpha$  (101) est enregistrée. Afin de corriger de la dérive du tube de rayons X au cours du temps, la raie la plus intense d'un échantillon de silicium polycristallin est également enregistrée régulièrement. Le domaine d'intégration couvre un domaine angulaire de  $1,4^\circ$  situé de part et d'autre du sommet de la raie. L'intensité de la raie de diffraction est mesurée pendant 175 s, le bruit de fond étant mesuré de part et d'autre de la raie sur un temps équivalent. L'analyse de chaque filtre est répétée trois fois et c'est l'intensité diffractée moyenne qui caractérise le filtre prélevé.

Ces analyses ont permis de tracer une courbe d'étalonnage donnant la valeur assignée de chacun des filtres envoyés aux laboratoires à partir de l'intensité diffractée moyenne. Pour les 12 essais ALASCA réalisés depuis 2001, les valeurs assignées sont comprises entre 59 et 481 µg avec une incertitude type relative inférieure à 2,4 %.

### SÉLECTION DES FILTRES

Une expérience permet de constituer

plusieurs lots de filtres, chaque lot comprenant au minimum autant de filtres que de laboratoires participant aux essais. Actuellement, l'homogénéité d'un lot n'est pas un critère essentiel de sélection des filtres dans la mesure où la valeur assignée est déterminée pour chaque filtre. Par contre, le respect de l'homogénéité serait bien sûr primordial si la valeur assignée était déterminée par les participants.

Un lot de filtres est constitué en prenant comme critère de sélection une incertitude type relative globale inférieure à 3 %. Cette incertitude tient compte de l'incertitude type relative due à la variabilité des dépôts entre les filtres prélevés et de l'incertitude type relative de la méthode d'analyse. Pour les 12 essais ALASCA réalisés jusqu'à présent représentant 60 lots, la valeur moyenne de l'incertitude type relative globale est de 2,1. A chaque essai, les participants reçoivent 5 filtres issus de 5 lots différents, mais pouvant avoir parfois des valeurs assignées relativement proches.

## MÉTHODE D'ÉVALUATION

### PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La méthode d'évaluation des résultats est basée sur la comparaison des variances des laboratoires à une variance de référence et permet de classer les laboratoires en 3 groupes. Pour cela la quantité  $R$  est calculée :

$$R = \sum_{i=1}^N (x_i - X_i)^2 / \text{Var}_i(X_i)$$

Formule (1) où

$x_i$  est le résultat d'un analyste pour le filtre  $i$ ,  $X_i$  est la valeur assignée correspondante,  $N$  est le nombre de filtres sur lequel l'évaluation est basée,

$\text{Var}_i(X_i)$  est la variance de référence dépendant a priori de la valeur assignée à laquelle la dispersion des résultats d'un laboratoire  $(x_i - X_i)^2$  est comparée. En pratique  $\text{Var}_i(X_i)$  est la variance des résultats d'un groupe d'analystes ou de laboratoires pratiquant habituellement la méthode.

Dans le cas habituel où l'écart-type des résultats est proportionnel à la valeur assignée :

$$\text{Var}_i(X_i) = S_0^2 \times X_i^2$$

où  $S_0^2$  est la variance relative de référence. Si l'on admet que  $R$  suit une loi du  $\chi^2$  avec  $N$  degrés de liberté, le classement en groupe se fait en comparant  $R$  aux valeurs

$\chi_{2,5\%}^2$  (groupe 1) et  $\chi_{97,5\%}^2$  (groupe 3) pour  $N$  degrés de liberté. Pour une évaluation basée sur l'analyse de  $N$  filtres, la constitution des groupes est la suivante :

Groupe 1 :

Laboratoires pour lesquels  $R < \chi_{2,5\%}^2$  pour  $N$  degrés de liberté.

Groupe 2 :

Laboratoires pour lesquels  $\chi_{2,5\%}^2 < R < \chi_{97,5\%}^2$  pour  $N$  degrés de liberté.

Groupe 3 :

Laboratoires pour lesquels  $R > \chi_{97,5\%}^2$  pour  $N$  degrés de liberté.

### APPLICATION AU SYSTÈME ALASCA

Inspiré du modèle britannique utilisé par les laboratoires HSL (Health & Safety Laboratory) pour les essais WASP [5], le système ALASCA prend en compte le résultat standardisé des laboratoires (résultat divisé par la valeur assignée) exprimé en pourcentage pour chacun des filtres analysés et le classement en groupe se fait en prenant les trois meilleurs résultats sur les quatre derniers essais.

En effectuant le changement de variable

$$Rs_i = \frac{x_i}{X_i} * 100,$$

la Formule (1) devient :

$$R^2 = \sum_{i=1}^N (Rs_i - 100)^2 / S_0'^2$$

$S_0'^2$ , variance relative de référence, est le carré du coefficient de variation exprimé en pourcentage. Une compilation de la littérature effectuée par l'organisateur des essais WASP a permis de fixer  $S_0'^2$  égal à 120, ce qui correspond à un coefficient de variation de 11 %. Pour les essais ALASCA, cette variabilité correspond à une incertitude type relative qui se décompose en deux termes : 10,7 % pour la partie analytique et 2,4 % pour la partie préparation des filtres.

Pour chaque essai  $j$ , un Indice de Performance ALASCA  $IPA_j$  est calculé pour chaque laboratoire à partir des cinq résultats standardisés :

$$IPA_j = \frac{\sum_{i=1}^5 (Rs_i - 100)^2}{5}$$

Plus la valeur est faible, meilleure est la performance.

Afin de ne pas pénaliser un laboratoire ayant eu un mauvais résultat à un essai, le classement du laboratoire est déterminé à partir de l'Indice de Performance ALASCA Cumulé  $IPAC$  qui prend en compte les trois meilleurs résultats parmi les quatre derniers essais :

$$IPAC = \frac{1}{3} \left[ \sum_{j=1}^4 IPA_j - \max\{IPA_j\} \right]$$

ou encore en considérant qu'il s'agit d'une évaluation sur 15 filtres :

$$IPAC = \frac{\sum_{i=1}^{15} (Rs_i - 100)^2}{3 * 5} = \frac{S_0'^2 * R'}{15}$$

ce qui permet de comparer IPAC à la variance de référence.

Compte-tenu du changement de variable introduit le classement en trois groupes devient :

Groupe 1 : Laboratoires pour lesquels

$$IPAC < \chi_{2,5\%}^2 \frac{S_0'^2}{15}$$

Groupe 2 : Laboratoires pour lesquels

$$\chi_{2,5\%}^2 \frac{S_0'^2}{15} < IPAC < \chi_{97,5\%}^2 \frac{S_0'^2}{15}$$

Groupe 3 : Laboratoires pour lesquels

$$IPAC > \chi_{97,5\%}^2 \frac{S_0'^2}{15}$$

Ce classement tient compte du fait qu'un participant ayant une variance correspondant à la variance de référence  $IPAC = S_0'^2 = 120$  se situe dans le groupe 2 et que la probabilité de classer à tort un laboratoire dans le groupe 1 ou 3 alors qu'il devrait être dans le groupe 2 est égale à 2,5 %.

En résumé :

IPAC	Groupe	Appréciation sur le résultat
< 50	1	Très satisfaisant
[50...220]	2	Satisfaisant
> 220	3	Non satisfaisant

Ce classement permet de juger de la performance des laboratoires et doit figurer dans le dossier de demande d'agrément pour les laboratoires concernés.

Il fait preuve d'une certaine souplesse, d'une part en calculant l'indice IPAC et, d'autre part, en minimisant l'influence d'un résultat extrême ou d'une valeur erronée sur l'indice IPA. En effet, une valeur plafond P est appliquée à IPA, elle correspond à celle que doit avoir un laboratoire qui a obtenu deux résultats satisfaisants pour être situé à la limite du groupe 3 :

$$\frac{P + S_0'^2 + S_0'^2}{3} = \chi_{97,5\%}^2 * \frac{S_0'^2}{15}$$

soit  $P = 420$ .

## COMPOSANTES DE L'INDICE IPA

Cette méthode d'évaluation des résultats a l'intérêt de relier directement

la performance au biais et à la dispersion des résultats des laboratoires.

Des documents de référence en matière d'essais d'aptitude, en particulier le guide ISO CEI 43 [15], proposent d'évaluer les performances d'un laboratoire à partir des z-scores définis par :

$$Z_i = (Rs_i - 100) / S_0'$$

où  $S_0'$  a la même signification que précédemment.

Ainsi,

$$IPA = S_0'^2 \sum_{i=1}^5 \frac{Z_i^2}{5}$$

Si l'on définit le biais  $\bar{Z}$  relatif à la méthode d'analyse et la dispersion  $\sigma_z$  en échelle de z-scores par :

$$\bar{Z} = \frac{\sum_{i=1}^5 (Rs_i - 100)}{5 * S_0'}$$

$$\sigma_z = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^5 (Z_i - \bar{Z})^2}{5}}$$

on peut montrer que [16]:

$$IPA = S_0' * (\sigma_z^2 + \bar{Z}^2)$$

De même, si on l'exprime le biais b et la dispersion d intra-laboratoire des résultats exprimés en pourcentage à l'issue des cinq analyses d'un essai particulier par :

$$b = \frac{\sum_{i=1}^5 (Rs_i - 100)}{5}$$

Formule (2)

$$d = \frac{(\sum_{i=1}^5 (Rs_i - 100 - b)^2)^{0,5}}{\sqrt{5}}$$

ou encore

$$d = \frac{(\sum_{i=1}^5 (Rs_i - \frac{\sum_{i=1}^5 Rs_i}{5})^2)^{0,5}}{\sqrt{5}}$$

Formule (3)

$$IPA = d^2 + b^2$$

Formule (4)

Le biais, la dispersion, les z-scores et l'indice IPA d'un laboratoire sont ainsi liés. À titre d'exemple, la Figure 3 représente l'ensemble des données biais et dispersion en pourcentage et en échelle de z-scores

pour l'essai 12. Elle permet de distinguer sept laboratoires qui ont un biais et une dispersion très faibles ainsi que trois autres laboratoires ayant un biais et une dispersion importants. Ce type de figure apporte des informations utiles aux laboratoires pour l'interprétation de leur indice IPA en leur permettant éventuellement d'améliorer leur performance par la mise en place d'actions correctives dépendant de la contribution du biais et de la dispersion.

## PARTICIPATION AUX ESSAIS

Depuis 2001, 12 essais ont eu lieu. Les mêmes laboratoires sont inscrits d'une année à l'autre et un seul n'a pas participé de façon continue. Les 13 laboratoires sont français, prestataires privés et institutionnels dont l'INRS, organisateur. Un seul laboratoire est issu de l'industrie. Cinq d'entre eux ont choisi d'analyser les filtres par spectrophotométrie infrarouge, méthode indirecte, les autres utilisant la méthode de diffraction des rayons X.

Afin d'aider les laboratoires à réaliser leurs étalonnages et de favoriser l'harmonisation des résultats, l'INRS leur a fourni pour l'essai préparatoire (essai n°0) :

- soit des filtres en PVC sur lesquels des quantités connues de quartz QUIN1 avaient été déposées par prélèvement à l'aide du cyclone Dorr Oliver. Ces filtres étaient directement utilisables par les laboratoires effectuant leurs analyses par diffraction des rayons X ;

- soit des mousses chargées en quartz QUIN1 par prélèvement avec l'appareil CIP10. Dans ce cas, le quartz QUIN1 récupéré après calcination des mousses pouvait être utilisé par les laboratoires effectuant leurs analyses par infrarouge. Comme le quartz utilisé pour les étalonnages et pour la fabrication des filtres était identique, il n'a pas été demandé aux laboratoires d'effectuer de correction de cristallinité.



FIGURE 3

### Répartition des laboratoires pour l'essai 12 Laboratory distribution for test 12

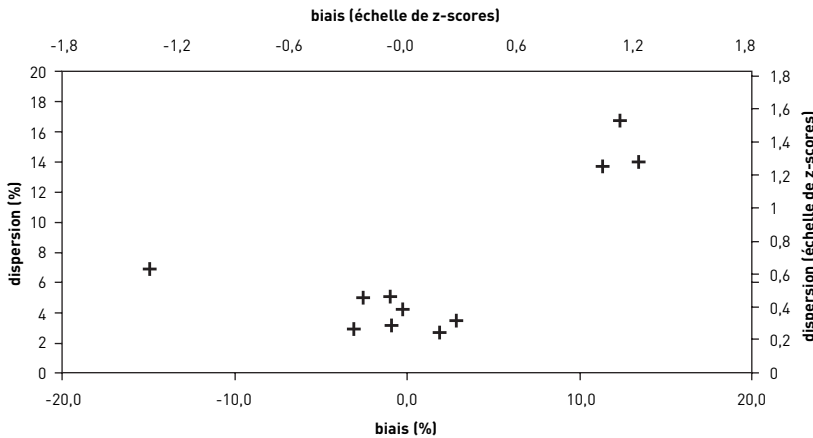


FIGURE 4

### Evolution du biais pour les laboratoires RX Variation in bias for RX laboratories

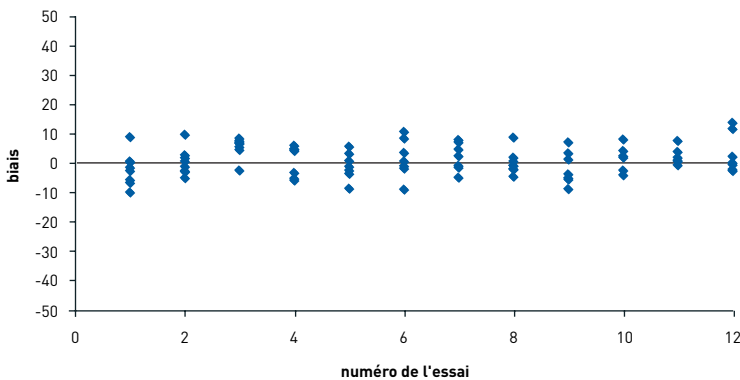
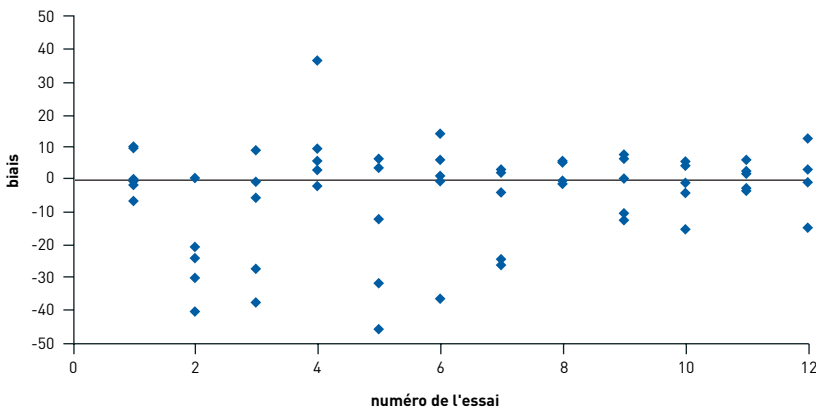


FIGURE 5

### Evolution du biais pour les laboratoires IR Variation in bias for IR laboratories



## RÉSULTATS - DISCUSSION

Dans le système ALASCA la performance d'un laboratoire pour un essai donné est caractérisée par l'indice IPA qui est égal à la somme des carrés du biais et de la dispersion intra-laboratoire exprimés en pourcentage (Formule (4)).

L'évolution du biais des laboratoires pour les essais 1 à 12 est représentée sur les Figures 4 et 5 qui concernent respectivement les laboratoires pratiquant les analyses par diffraction des rayons X (laboratoires RX) et les laboratoires utilisant la méthode de spectrophotométrie infrarouge (laboratoires IR). La Figure 4 ne montre pas d'évolution marquée du biais en fonction du numéro de l'essai. Le biais moyen pour les laboratoires RX calculé sur l'ensemble des essais est égal à 0,7 %. Sur la Figure 5, le biais a évolué au contraire de manière sensible en fonction des essais. Le biais moyen pour les laboratoires IR est passé de -7,6% pour les essais 1 à 7, à -0,5% pour les essais 8 à 12. La dispersion intra-laboratoire  $d$  a suivi une évolution comparable. Elle est en moyenne de 4,9 % pour les laboratoires RX sur l'ensemble des essais (cf. Figure 6), alors que pour les laboratoires IR elle a varié de 14,0 % pour les essais 1 à 7 à 5,4 % pour les essais 8 à 12 (cf. Figure 7).

La dispersion intra-laboratoire a également été calculée par les organisateurs des essais WASP [5] : pour les laboratoires utilisant une méthode directe d'analyse elle est égale à 8,5 %. Cette valeur est sensiblement plus importante que celle calculée au cours des essais ALASCA pour les laboratoires RX qui pratiquent également une méthode directe d'analyse (4,9 %), bien que le nombre d'essais sur lesquels porte la comparaison soit voisin (12 pour ALASCA, 14 pour WASP). Ceci peut s'expliquer par le fait que le nombre de laboratoires est plus important pour les essais WASP (16 laboratoires pratiquant une méthode directe d'analyse, comparés à 7 laboratoires pratiquant les analyses par diffraction des rayons X pour les essais ALASCA) et ce ne sont pas forcément les mêmes laboratoires qui participent depuis le début des essais WASP, alors que pour les essais ALASCA ce sont les mêmes.

Ces résultats montrent que les laboratoires pratiquant la méthode d'analyse par infrarouge obtiennent des résultats stabilisés (c'est-à-dire une faible dispersion et un biais très faible) à partir de l'essai 8 alors que les laboratoires utilisant la diffraction des rayons X ont toujours eu des résultats stabilisés. La mise en œuvre de la méthode d'analyse par infrarouge est plus délicate dans la mesure où c'est une méthode indi-

FIGURE 6

Évolution de la dispersion intra-laboratoire pour les laboratoires RX  
Variation in interlaboratory scatter for RX laboratories

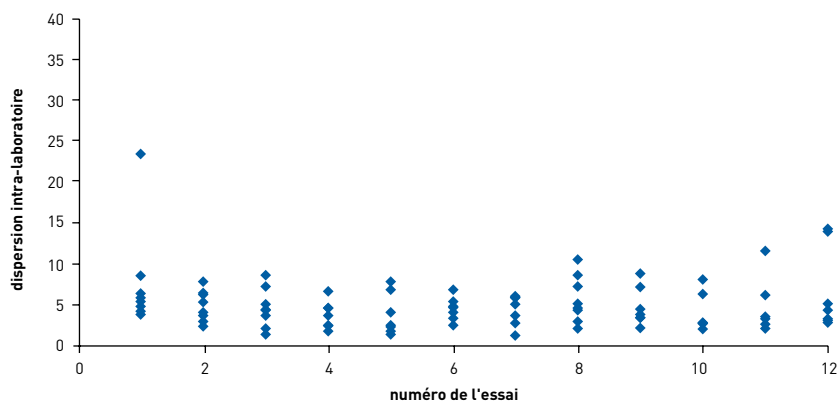


FIGURE 7

Évolution de la dispersion intra-laboratoire pour les laboratoires IR  
Variation in interlaboratory scatter for IR laboratories

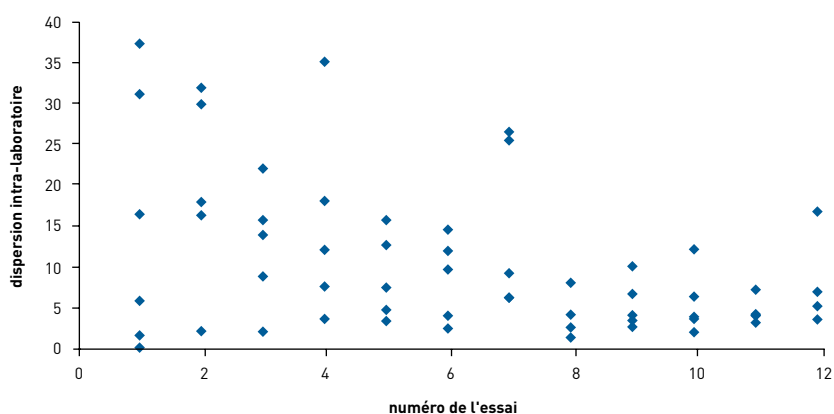
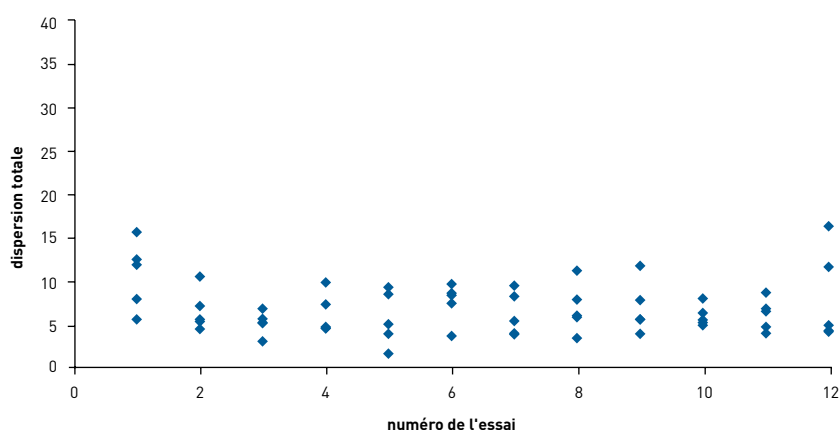


FIGURE 8

Dispersion totale en fonction du numéro de l'essai pour les laboratoires RX  
Total scatter according to test number for RX laboratories



recte qui implique beaucoup de manipulations et pour laquelle un soin particulier doit être apporté à la réalisation des pesées. Les pesées ont en effet été introduites dans la norme XPX43-243 pour corriger des pertes de matière éventuelles durant la préparation des échantillons. Au cours des essais, l'INRS a accepté de fournir à certains laboratoires pratiquant cette méthode de nouvelles séries d'étalonnage et a proposé à l'ensemble des participants une réunion en 2002 (avant l'essai 6) afin qu'ils puissent faire part de leur expérience et soulever les difficultés rencontrées. Ces dispositions ont probablement contribué à l'amélioration des performances analytiques à partir de l'essai 8.

Comme cela a également été fait lors de l'exploitation des résultats d'autres essais d'aptitude [5-6], la dispersion totale des laboratoires ayant effectué l'analyse pour un niveau de chargement donné a également été calculée. Cette dispersion est l'écart-type des résultats standardisés des laboratoires ayant analysé un niveau de chargement particulier (Formule (3) où la sommation est faite sur les laboratoires ayant analysé un même niveau de chargement). Cette dispersion est la somme des dispersions intra et inter-laboratoires. Elle est représentée en fonction du numéro de l'essai sur la Figure 8 pour les laboratoires RX et sur la Figure 9 pour les laboratoires IR. L'évolution est très similaire à celle de la dispersion intra-laboratoire. Pour les laboratoires RX, la dispersion totale moyenne pour l'ensemble des essais 1 à 12 est égale à 6,6 %. Pour les laboratoires IR, il existe toujours une différence entre les essais 1 à 7 pour lesquels la dispersion totale moyenne est égale à 20,5 % et les essais 8 à 12 caractérisés par une dispersion totale moyenne égale à 6,6 %.

La dispersion totale a également été représentée en fonction de la valeur assignée moyenne pour un niveau de chargement donné. Pour les laboratoires RX (cf. Figure 10), la dispersion totale est de l'ordre de 4 % pour un niveau de chargement d'environ 400 µg et de l'ordre de 10 - 15 % pour des chargements inférieurs à 100 µg. Des valeurs identiques sont mentionnées par les organisateurs des essais WASP. Pour les laboratoires IR (cf. Figure 11), seuls les essais 8 à 12 sont pris en compte et une évolution identique quoique moins marquée, probablement à cause du nombre plus limité de données, est observée.

L'augmentation de la dispersion totale pour les faibles niveaux de chargement a également été observée par les organisateurs des essais d'aptitude PAT aux Etats-Unis [6]. C'est, comme l'ont indiqué Stacey et coll.[5], une évolution

FIGURE 9

Dispersion totale en fonction du numéro de l'essai pour les laboratoires IR  
Total scatter according to test number for IR laboratories

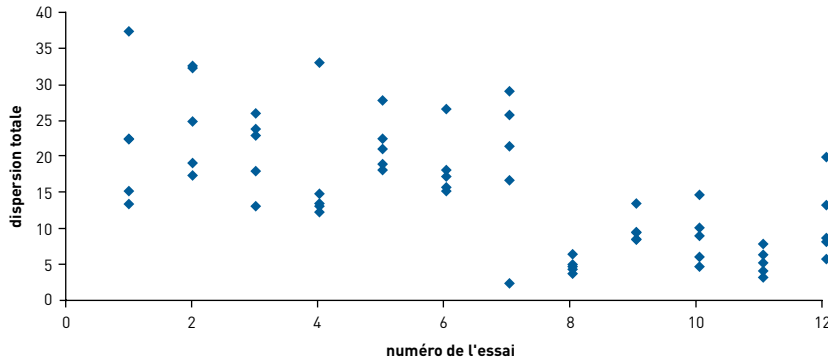


FIGURE 10

Dispersion totale en fonction de la valeur assignée moyenne pour les laboratoires RX  
Total scatter according to average nominal value for RX laboratories

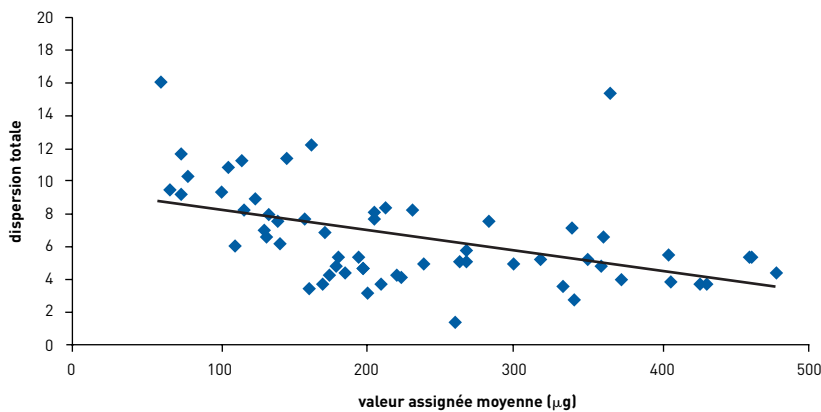
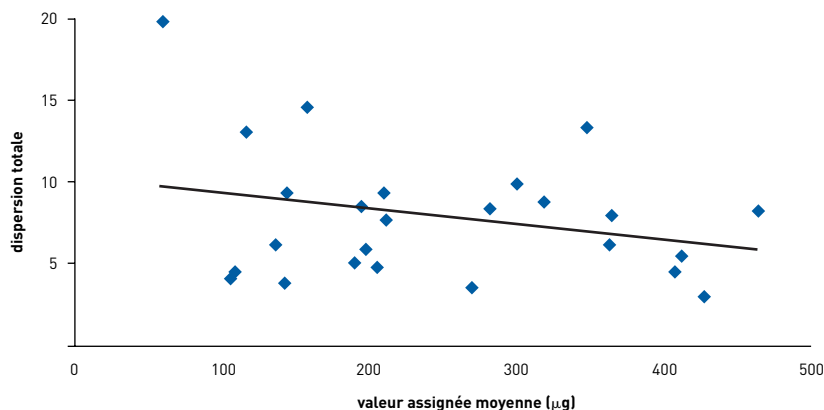


FIGURE 11

Dispersion totale en fonction de la valeur assignée moyenne pour les laboratoires IR  
Total scatter according to average nominal value for IR laboratories



caractéristique de techniques instrumentales approchant de leur limite de quantification.

L'évolution de la dispersion totale en fonction du numéro de l'essai ou de la valeur assignée permettent de confirmer, qu'à partir de l'essai 8, la dispersion totale des laboratoires IR est équivalente à la dispersion totale des laboratoires RX.

La dispersion totale peut être utilisée pour calculer l'intervalle de confiance d'un résultat pour un niveau de chargement particulier [5]. C'est l'intervalle à l'intérieur duquel, pour un niveau de confiance donné, serait situé l'ensemble des résultats d'un groupe de laboratoires, agréés ou accrédités par exemple. Elle peut être utilisée pour calculer quelle doit être la concentration maximum en poussières de quartz à laquelle doit être exposé un salarié pour être sûr qu'aucun dépassement de la valeur limite ne soit mis en évidence quelque soit le laboratoire effectuant les analyses :

■ Pour des prélèvements réalisés avec le cyclone 10 mm sur une période de 8 heures et si la concentration est voisine de la valeur limite pour le quartz ( $0,1 \text{ mg/m}^3$ ), la quantité de quartz prélevée serait de l'ordre de  $80 \text{ µg}$ . Dans ce cas, pour être sûr de ne pas dépasser la valeur limite avec un niveau de confiance de 95 %, il faut que la concentration vraie à laquelle est exposée le salarié soit inférieure à  $0,076 \text{ mg/m}^3$  en prenant une dispersion totale égale à 12 %.

■ Pour des prélèvements effectués avec l'appareil CIP10, la quantité de quartz prélevée sera de l'ordre de  $500 \text{ µg}$ , et dans ce cas la concentration vraie doit être inférieure à  $0,092 \text{ mg/m}^3$  pour ne pas dépasser la valeur limite avec le même niveau de confiance et une dispersion totale égale à 4 %.

Ce calcul n'est qu'indicatif dans la mesure où il ne prend pas en compte la variabilité du prélèvement. De plus, sachant que c'est l'INRS qui détermine la valeur assignée, il aurait été plus rigoureux de calculer la dispersion totale en comparant directement les résultats standardisés à 100 et non pas à leur moyenne comme cela est fait d'après la Formule (3). Nous avons pu vérifier qu'en pratique cela ne changeait les résultats que de manière tout à fait mineure. Ceci revient à prendre un biais nul, ce qui est cohérent avec le biais moyen très faible des laboratoires observé depuis le début des essais pour ceux pratiquant la diffraction des rayons X et depuis l'essai 8 pour ceux faisant les analyses par infrarouge.

La diminution au cours du temps du biais et de la dispersion des laboratoires pratiquant la spectrophotométrie infrarouge s'est traduite par une meilleure réussite aux essais. Ce sont ces laboratoires qui, à partir de l'essai 2, sont classés en groupe 3 (cf. Tableau I). Ils ont enregistré la plus forte amélioration de leurs résultats comme le montre également la Figure 12 représentant les indices de performance en fonction de la technique analytique.

## CONCLUSION - PERSPECTIVES

Les laboratoires participant aux essais ALASCA sur la silice cristalline analysent les filtres soit par la méthode indirecte de spectrophotométrie infrarouge soit par diffraction des rayons X. Pour les années 2001 à 2004, les résultats des essais ALASCA, décrits par les paramètres biais, dispersion intra-laboratoire et dispersion totale, ont mis en évidence que les laboratoires pratiquant la spectrophotométrie infrarouge ont amélioré leur performance à partir de l'essai 8, pour obtenir un biais moyen quasiment nul et une dispersion totale moyenne de 6,6 %, ces valeurs étant similaires à celles obtenues par les laboratoires utilisant la diffraction des rayons X depuis le début des essais. Actuellement, après 12 essais, tous les laboratoires ont des résultats satisfaisants voire très satisfaisants.

Pour les essais organisés jusqu'à présent, les supports distribués aux participants étaient des membranes filtrantes. Il est envisagé dans le futur de fournir également des mousses chargées en silice afin d'être plus proche de la pratique des laboratoires utilisant l'appareil CIP10. Il est également envisagé d'ajouter à la silice des matrices diverses afin d'être plus représentatif des atmosphères des lieux de travail.

Cet article souligne de façon générale l'intérêt d'organiser des essais d'aptitude pour évaluer la qualité des analyses en hygiène industrielle et permettre aux laboratoires participants d'améliorer leur performance. Il est rappelé que ces essais sont organisés dans un cadre réglementaire pour les laboratoires agréés ou candidats à l'agrément, mais également pour des laboratoires volontaires soucieux d'évaluer la qualité de leurs prestations.

FIGURE 12

Indices de Performance ALASCA moyen en fonction de la technique analytique  
Average ALASCA Performance ratings according to analytical method

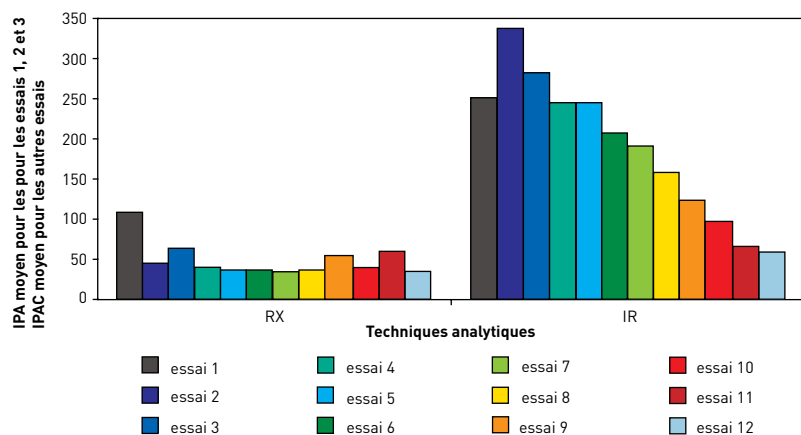


TABLEAU I

Répartition des laboratoires en groupes (années 2001 à 2004)  
Laboratory group distribution (years 2001 to 2004)

	Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3
Essai 1	5	4	4
Essai 2	7	2	4
Essai 3	3	7	3
Essai 4	6	3	3
Essai 5	6	3	3
Essai 6	5	5	2
Essai 7	5	5	2
Essai 8	8	2	1
Essai 9	6	5	1
Essai 10	8	3	1
Essai 11	8	3	1
Essai 12	8	3	0

Remerciements :

Nous tenons à remercier le personnel du Laboratoire Analyses Physiques, organisateur des essais et, plus particulièrement, T. Lecaque et J.C. Moulut pour leur aide apportée à l'analyse par diffraction des rayons X et M.D. Pierre pour la préparation des filtres.

Reçu le : 15/03/2005

Accepté le : 05/01/2006



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Arrêté du 10 avril 1997 relatif au contrôle de l'exposition des travailleurs exposés aux poussières de silice cristalline. *Journal Officiel du 12 avril 1997*.
- [2] Décret n°97-331 du 10 avril 1997 relatif à la protection de certains travailleurs exposés à l'inhalation de poussières siliceuses sur leurs lieux de travail. *Journal Officiel du 12 avril 1997*.
- [3] Arrêté du 20 août 1996 relatif au contrôle de qualité auquel doivent satisfaire les organismes sollicitant l'agrément pour le contrôle de certains risques chimiques prévus à l'article R.231-55 du code du travail. *Journal officiel du 10 septembre 1996*.
- [4] Arrêté du 17 novembre 1997 modifiant l'arrêté du 20 août 1996 relatif au contrôle de qualité auquel doivent satisfaire les organismes sollicitant l'agrément pour le contrôle des risques chimiques prévu à l'article R.231-55 du code du travail. *Journal officiel du 29 novembre 1997*.
- [5] STACEY P, TYLEE B, BARD D, ATKINSON R (2003). The Performance of Laboratories Analysing  $\alpha$ -quartz in the Workplace Analysis Scheme for Proficiency (WASP). *Ann. Occup. Hyg.* Vol.47, N°4, pp 269-277.
- [6] ELLER PM, FENG HA, SONG RS, KEY-SCHWARTZ RJ, ESCHÉ CA, GROFF JH (1999). Proficiency Analytical Testing (PAT) Silica Variability, 1990-1998. *American Industrial Hygiene Association Journal*, N°60, pp 533-539.
- [7] AFNOR (1995). Air des lieux de travail. Détermination par rayons X de la concentration de dépôt alvéolaire de silice cristalline. Echantillonnage par dispositif à coupelle rotative. *Référence NFX43-295*, Paris, Association française de normalisation.
- [8] AFNOR (1995). Air des lieux de travail. Détermination par rayons X de la fraction conventionnelle alvéolaire de silice cristalline. Echantillonnage sur membrane filtrante. *Référence NFX 43-296*, Paris, Association française de normalisation.
- [9] AFNOR (1998). Air des lieux de travail. Dosage par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier de la silice cristalline. *Référence XPX43-243*, Paris, Association française de normalisation.
- [10] KAUFFER E, MOULUT JC, MASSON A, PROTOIS JC, GRZEBYK M (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.* Vol.46, N°4, pp 409-421.
- [11] ANGLOV T, HOLST E, DYG S, CHRISTENSEN JM (1993). Iron, Manganese, copper and titanium in welding fume dust on filters for internal and external quality assurance. *Fresenius J. Anal. Chem.*, N°345, pp 335-339.
- [12] DYG S, ANGLOV T, CHRISTENSEN JM (1994). Preparation of filters loaded with welding dust. A homogeneity and stability study of hexavalent chromium. *Analytica Chimica Acta*, N°286, pp 273-282.
- [13] AFNOR (1990). Air des lieux de travail. Prélèvement individuel ou à poste fixe de la fraction alvéolaire de la pollution particulaire. Méthode de séparation par cyclone 10 mm. *Référence NFX43-259*, Paris, Association française de normalisation.
- [14] GÖRNER P, WROBEL R, MICKA V, SKODA V, DENIS J, FABRIÈS JF (2001). Study of fifteen respirable aerosol samplers used in occupational hygiene. *Ann. Occup. Hyg.* Vol. 45, N°1, pp 43-54.
- [15] Guide ISO/CEI 43-1 (1997). Essais d'aptitude de laboratoires par intercomparaison.
- [16] SONG R, SCHLECHT PC (2000). Comparison of performance rating criteria in proficiency testing programs. Proceedings of the 1999 American Statistical Association, Section on Physical and Engineering Sciences, Baltimore, MD: *American Statistical Association*, pp 179-184.