

Rapport récapitulatif :

**Projet d'essai pour la détermination du
quartz respirable dans l'air
Comparaisons inter-laboratoires**

2008-2011

Contenu

Introduction.....	2
But du projet	3
Méthodologie des laboratoires participants	4
Méthode directe (SCR-SIBELCO, LCA, LTI et FMP)	5
Méthode indirecte (Bayer, CRIC)	5
Possibilités et limites des différentes méthodes:.....	5
Tests effectués	7
1 Projet pilote pour les filtres chargés (printemps 2008).....	7
Discussion et commentaires.....	9
2 Test avec échantillons de terrain (briqueterie) (juin 2008)	10
Discussion et commentaires.....	12
3 Analyse comparative des échantillons de terrain fournis par S. Verpaele (ADHESIA) (2009)	13
Remarques.....	13
Discussion	14
4 Projet pilote poudre de quartz (printemps 2010).....	15
Discussion.....	18
5 IC Multisampler 1 (octobre 2010).....	19
6 IC Multisampler 2 (novembre 2010).....	19
7 Projet courbes de calibration et inconnus (janvier 2011)	20
Calibration	20
Inconnus.....	23
Planification ultérieure	27
1 Intégration du CRIC (OCCN) dans le groupe de travail (2012).....	27
2 Echantillons (2012-2013).....	27

Introduction

Le projet pilote a débuté en 2008 à l'initiative de Monsieur Steven Verpaele, conseiller en prévention en hygiène du travail chez Adhésia asbl.

Les organismes suivants ont adhéré au projet :

- SCR-SIBELCO SA à Dessel (Mesdames A. Buttiens et C. Huybrechts)
- LCA (HoGent - BIOT, anciennement CTO) à Gand (Monsieur T. Meyvis et Madame I. Scholtis, ensuite remplacés par Mesdames M. Van Bergen et F. Martens)
- Laboratoire central BAYER NV à Anvers (Monsieur J. Claessens)
- Laboratoire de Toxicologie Industrielle (LTI) - SPF Emploi Travail et Concertation Sociale à Bruxelles (Messieurs R. Grosjean et H. Ackermans, plus ensuite Messieurs D. Ostojski et G. Faelens)

Deux autres organisations ont rejoint le projet en cours de route :

- Fonds des Maladies Professionnelles (FMP) à Bruxelles (Mesdames M. Haegeman et M. Vanbilsen) (2009)
- Centre de Recherche de l'Industrie Cimentière (CRIC) à Bruxelles (Messieurs C. Pierre et M. Delaneve) (2011)

But du projet

Les mesurages de quartz respirable constituent un défi majeur en matière d'incertitude de mesurage, en particulier dans le cas d'un éventuel abaissement de la valeur limite. Pour la plupart des activités sur les lieux de travail, les quantités de quartz respirable collectées, même à des expositions proches de la valeur limite, sont si basses que les techniques d'analyses contemporaines atteignent leur limite de quantification. Dans certains cas, on ne peut même pas satisfaire aux exigences générales prévues pour des mesures dans le domaine de l'hygiène du travail telles que définies dans la norme EN 482 (qui prévoit des niveaux d'incertitude globale autorisés de 30 à 50 % entre 0,5 et 2 fois la valeur limite). Dans un certain nombre de cas, il ne sera donc pas possible de déterminer si une valeur limite est dépassée ou pas, en tenant compte de l'incertitude de mesurage.

L'objectif de ce projet était d'examiner dans quelle mesure les résultats d'analyses d'une série de filtres chargés de quartz pur et d'une série d'échantillons de terrain pouvaient varier en fonction des laboratoires participants qui utilisent les deux principales techniques d'analyse qui sont la spectrométrie infrarouge (IR) et la diffraction des rayons X (DRX).

Une dernière partie de ce projet consistait à étudier la possibilité de mettre en œuvre un programme de compétences professionnelles pour les laboratoires qui effectuent des mesurages de quartz respirable sur les lieux de travail en Belgique.

Pour des raisons de confidentialité, les résultats de ce rapport ont été rendus anonymes. Pour les différents tests, les laboratoires participants ont été placés dans un ordre différent. Ainsi, le laboratoire 1 du projet 1 n'est pas laboratoire 1 du projet 2. Cela devrait assurer que les entreprises qui souhaitent réaliser des mesurages de quartz ne puissent pas choisir délibérément un laboratoire qui mesure des valeurs systématiquement plus faibles.

Méthodologie des laboratoires participants

- A l'exception du FMP qui a utilisé le standard HSE A9950 (SIKRON F600), tous les participants ont utilisé le standard de quartz certifié NIST-SRM 1878a pour la réalisation de leur courbe de calibration.
- LCA a fait des tests préliminaires avec les filtres pré-chargés certifiés NIST de la série en 2950 e.v. L'écart dans les résultats de ces filtres était si grand que LCA a abandonné leur utilisation pour la réalisation d'une courbe d'étalonnage. Il y a de sérieux doutes quant à l'utilité de ces filtres comme matériel de référence.
- Le tableau ci-dessous synthétise les méthodes d'analyse normalement utilisées par les différents laboratoires participants.

Laboratoire	Echantillonnage	Méthode d'analyse
SCR – SIBELCO	Cyclone Dorr-Oliver (cyclone nylon 10mm) Débit : 1700 ml/min Filtre PVC 25 mm – 5 µm	DRX – Bruker Mesure directe sur filtre
LCA	Cyclone Higgins-Dewell (Cyclone SKC plastique conducteur) Débit : 2200 ml/min Filtre PVC 25 mm – 5 µm	IR – Bruker Mesure directe sur filtre
BAYER	Cyclone Higgins-Dewell (Cyclone SKC plastique conducteur) Débit: 2200 ml/min Filtre PVC 25 mm – 5 µm	IR Méthode indirecte (pastille de KBr) (Méthode destructive)
LTI - SPF ETCS	Cyclone Higgins-Dewell « allongé » Débit : 2200 ml/min Filtre polycarbonate NUCLEPORE 25 mm – 0,8 µm	DRX – Philips Mesure directe sur filtre Correction d'absorption de la matrice avec une plaque d'argent DRX – Bruker Mesure directe sur filtre Correction d'absorption de la matrice avec des plaques d'aluminium
FMP	Cyclone Higgins-Dewell (Cyclone SKC plastique conducteur) Débit: 2200 ml/min Filtre polycarbonate CYCLOPORE 25 mm – 0,8 µm	DRX – Philips Mesure directe sur filtre Correction d'absorption de la matrice avec filtre d'argent
CRIC	CIP10-R Débit: 10 000 ml/min Mousse polyuréthane Taille de pores de 45 ppi	DRX – Bruker Méthode indirecte sur filtre, après redéposition

Tableau 1: Méthode de prélèvement et d'analyse des différents laboratoires participants

Méthode directe (SCR-SIBELCO, LCA, LTI et FMP)

Dans ce procédé, l'analyse est effectuée sur le filtre qui a été utilisé pour l'échantillonnage. Un guide pour cette méthode, aussi bien pour la DRX que l'IR, est par exemple la méthode MDHS101¹. Les méthodes de mesure utilisées par les laboratoires sont des variantes de cette méthode.

Méthode indirecte (Bayer, CRIC)

Avec cette méthode, un échantillon est d'abord prélevé sur un filtre ou une mousse de polyuréthane qui subit ensuite une incinération ou une calcination. Ensuite, le résidu est incorporé sous forme analysable. Pour la société Bayer, cela se fait en mélangeant le résidu avec du KBr et en façonnant le tout sous forme de pastille. Pour le CRIC, cela se fait par redéposition du résidu sur un filtre en polycarbonate de 0,8 micromètres.

Une description de la technique de Bayer peut être trouvée dans la méthode NIOSH 7602² et une description de celle utilisée par le CRIC se trouve dans la méthode AFNOR NF X43-295³.

Possibilités et limites des différentes méthodes ^{4,5}

La DRX a le grand avantage qu'il est beaucoup plus facile de distinguer les différentes formes de silices cristallines (α -quartz, cristobalite et tridymite). En outre, il est également plus facile d'identifier les interférences générées par d'autres minéraux, en faisant usage des deuxième ou troisième pics de diffractions.

La méthode IR est quant à elle beaucoup moins chère (investissements dans les équipements moins lourds et technique la plus largement utilisée).

Les méthodes directes ont l'avantage qu'il y a beaucoup moins d'actions nécessaires sur les filtres, de telle sorte que les risques d'erreurs sont beaucoup plus faibles. En effet, tout traitement effectué lors de la préparation de l'échantillon implique une possibilité de générer des erreurs avec celui-ci (perte de matière, contamination...). Ces erreurs sont cumulatives si bien que l'erreur totale peut augmenter très rapidement avec un nombre croissant d'opérations.

Par contre les méthodes indirectes ont l'avantage qu'elles sont moins liées à une quantité minimale de matière sur le filtre. Vu qu'il n'y a pas de mesure effectuée directement sur le filtre échantillonné, on peut préparer une quantité arbitraire du résidu après incinération et effectuer une analyse plus approfondie sur cette préparation. Il est ensuite aisé de revenir par calcul à la concentration originale, et il reste encore de la matière pour réaliser d'éventuelles nouvelles mesures ou d'autres analyses.

¹ HSE (2005), MDHS101 Cristalline Silica in Respirable Airborne Dusts, www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/index.htm

² NIOSH (2003), Method 7602 Issue 3: Silica, Cristalline by IR (KBr pellet), www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/

³ AFNOR (1995), NF X43-295

⁴ E. Kauffer et al (2005), Comparison of Direct (X-Ray Diffraction and Infrared Spectrophotometry) and Indirect (Infrared Spectrophotometry) Methods for the Analysis of α -Quartz in Airborne Dusts, Ann. Occup. Hyg. Vol 49 No 8 pp 661-671

⁵ K.J. Pickard et al (1985), A Comparison of X-Ray Diffraction and Infrared Spectrophotometric Methods for the Analysis of α -Quartz in Airborne Dusts, Ann. Occup. Hyg. Vol 29 No2 pp 149-167

Un deuxième avantage de la méthode indirecte est que l'on peut également effectuer des traitements visant à supprimer une partie du résidu tels que les matériaux qui pourraient interférer dans l'analyse. Cela permet de simplifier l'interprétation de l'analyse. L'ajout de tels traitements introduit cependant des erreurs potentielles liées à la perte de matériel.

Avant de commencer les analyses en quartz respirable, il est recommandé d'effectuer un examen approfondi afin de procéder à la sélection de la méthode d'analyse sur base d'une connaissance solide de l'échantillon, du type d'industrie où l'échantillon a été prélevé, du processus de production (températures, réactions, substances ajoutées,...), du degré de charge en poussières et de la dimension des particules.

Tests effectués

1 *Projet pilote pour les filtres chargés (printemps 2008)*

Dix filtres à membranes PVC fournis par LCA ont été chargés par le LTI avec du quartz (NIST 1878a) dans une chambre à poussière.

La masse de quartz sur le filtre a été déterminée par pesée avant et après le chargement, après conditionnement des filtres dans la chambre de pesée et suppression des charges électrostatiques.

Le chargement des filtres a été effectué avec un cyclone Higgins-Dewell « allongé » de manière à obtenir un dépôt de particules uniforme sur le filtre. La fraction de particules échantillonnées est la fraction inhalable selon la norme EN 481⁶.

Les filtres chargés ont été analysés par les laboratoires participants et le transport entre les participants a été effectué par courrier interne pour éviter tout dommage ou perte.

Cet exercice fait apparaître les limitations connues relatives aux méthodes non destructives (DRX et IR directes) : pour obtenir des résultats corrects, l'étalonnage et l'analyse doivent impérativement être effectués avec les mêmes types de cyclone et de filtres (la géométrie du dépôt et l'absorption par le filtre influent sur le signal mesuré).

Cet effort n'a pas pu être réalisé dans cet exercice. Pour la méthode indirecte IR (destructive) cela n'a aucun effet sur les résultats. Des tests préliminaires réalisés par le laboratoire de BAYER ont montré que l'utilisation de filtres polycarbonates, par exemple, n'avait aucun effet sur leurs mesures.

Un tableau récapitulatif des résultats de mesure est présenté ci-dessous.

⁶ La partie du cyclone Higgins Dewell qui a été modifiée, ne concerne que la partie qui assure le dépôt sur le filtre. La partie qui permet la sélection des particules n'a pas été ajustée. Cela permet de maintenir la fraction de particules échantillonnées inchangée. Cela a été confirmé par une enquête indépendante menée par HSL.

Projet pilote pour les filtres chargés

Standard: 1878a NIST Quartz respirable (93,7% quartz alpha)

Echantillonneur: Cyclone Higgins-Dewell allongé

Pompe: DRX 2,2 litres/min.

Filtre: PVC 5 µm 25mm.

Plage: 0 - 200 µg

Filtres déchargés de leur charge électro-statique avec Sartorius ionizer-blower durant 30 s avant chaque pesée.

Filtre	Tare (mg)	Brut (mg)	Net (µg)	Quartz α (µg)	Lab 1 IR	Δ%	Lab 2 DRX	Δ%	Lab 3 IR	Δ%	Lab 4 DRX	Δ%
1	5,8112	6,0008	190	178	200	+13	+143	-20	177	0	171	-4
2	6,8936	6,9622	69	64	54	-16	42	-35	51	-21	61	-5
3	7,1033	7,2032	100	94	103	+10	72	-23	95	+1	80	-15
4	5,7338	5,7775	44	41	38	-7	33	-19	43	+5	30	-27
5	6,5808	6,6382	57	54	27	-50	16	-70	24	-55	13	-76
6	6,0487	6,0761	27	26	21	-18	13	-49	19	-26	5	-81
7	6,9067	6,9317	25	23	18	-23	<10		13	-45	4	-83
8	6,599	6,609	10	9	19	+103	10	+7	15	+60	<4	
9	6,4033	6,4102	7	6	16	+147	<10		<10		<4	
10	6,2474	6,2615	14	13	17	+29	<10		<10		<4	

Tableau 2: Projet pilote pour les filtres chargés

Discussion et commentaires

- Les valeurs de la colonne « α -quartz » sont les masses nettes de quartz sur le filtre, en tenant compte de la pureté de l'étalon certifié NIST-1878a (93,7%).
- $\Delta\%$ est la différence relative entre la quantité trouvée par le laboratoire et la quantité chargée sur le filtre.
- Compte tenu des résultats relativement bons du dernier participant, on peut supposer que le transport des filtres n'a pas introduit d'erreurs majeures.
- Les résultats pour filtre 5 ne sont pas conservés en raison d'une anomalie évidente. Pour le filtre 4, tous les participants ont trouvé une valeur nettement inférieure à celle attendue.
- En dessous de 40 μg de quartz dans l'échantillon, la dispersion des résultats augmente.
- Les résultats de ce test tombent dans les attentes si on prend en compte les limites de cet exercice décrites ci-avant.

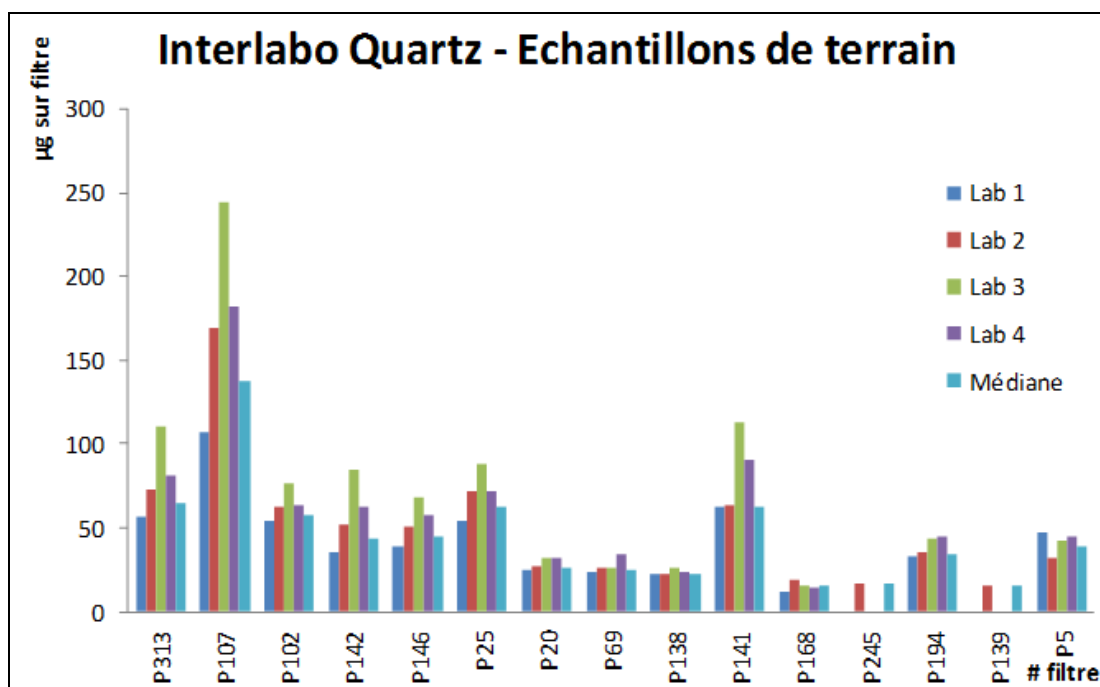
2 Test avec échantillons de terrain (briqueterie) (juin 2008)

Dans cet exercice, un lot de quinze échantillons de terrain (fournis par S. Verpaele (ADHESIA)), principalement issus de briqueteries ont été envoyés par courrier interne pour analyse. Le jeu de filtres était accompagné d'un formulaire pour suivre leur poids durant l'exercice, afin d'avoir une estimation d'éventuelles pertes de dépôt liées au transport.

Les résultats des analyses sont présentés dans le tableau et les graphiques ci-dessous.

Analyse comparative des échantillons de terrain					
Cyclone plastique SKC conducteur					
Echantillons provenant de briqueteries sur filtres PVC 5 µm, diamètre 25 mm					
Masse de quartz sur filtre en µg					
Filtre #	Lab 1 IR	Lab 2 IR	Lab 3 DRX	Lab 4 DRX	Médiane
P313	57	73	111	81	77
P107	107	169	244	182	175
P102	54	62	77	63	63
P142	36	52	85	62	57
P146	39	51	68	57	54
P25	54	72	88	72	72
P20	25	27	32	32	30
P69	24	26	26	35	26
P138	23	23	26	24	24
P141	62	64	113	90	77
P168	12	19	15	14	15
P245	<10	17	< 5	<10	17
P194	33	35	44	45	40
P139	<10	16	< 5	<10	16
P5	47	32	42	45	43

Tableau 3: Résultats des échantillons de terrain (briqueteries)



Graphique 1: Résultats des échantillons de terrain (briqueteries)

Masse des filtres pour transport (mg)				
Filtre #	Masse pour transport vers Lab 1	Masse pour transport vers Lab 2	Masse pour transport vers Lab 3	Masse pour transport vers Lab 4
P313	6,563	6,562	6,659	6,563
P107	6,379	6,387	6,383	6,380
P102	6,256	6,265	6,272	6,261
P142	6,102	6,106	6,100	6,105
P146	5,843	5,842	5,873	5,843
P25	8,423	8,428	8,435	8,421
P20	7,287	7,291	7,299	7,300
P69	5,899	5,906	5,929	5,901
P138	6,873	6,847	6,887	6,885
P141	5,592	5,596	5,612	5,592
P168	6,069	6,070	6,074	6,090
P245	7,011	7,012	7,040	7,026
P194	6,298	6,303	6,328	6,316
P139	5,299	5,301	5,326	5,300
P5	7,904	7,899	7,962	7,891

Tableau 4: Evolution de la masse des filtres (briqueteries)

Discussion et commentaires

- Certains filtres ont montré une accumulation plus importante de poussières sur les bords. Cela peut indiquer des fuites du cyclone.
- Visuellement, les dépôts de poussière sur les filtres n'étaient pas uniformes. Pour la méthode indirecte destructive IR appliquée par BAYER, cela n'a normalement aucun effet sur le résultat, mais bien pour les méthodes directes (IR et DRX).
- Le filtre P245 est un filtre blanc et le filtre P139 est un échantillon prélevé dans un bureau. Ces informations ont été rapportées après l'analyse des filtres.
- Contrairement au premier exercice, ce test est dépourvu de toute indication de valeur de référence. Pour les petites séries comme ici, la médiane est la valeur de référence la plus «robuste», c'est-à-dire la moins sensible aux valeurs extrêmes. Elle est mentionnée dans la dernière colonne, après les résultats d'analyse des filtres.
- Dans l'ensemble, les participants à cet essai ont été agréablement surpris par les résultats, en tenant compte des différentes techniques analytiques qui ont été utilisées dans les limites mentionnées au test 1 (pour rappel, les méthodes directes, afin d'obtenir des résultats corrects, l'étalonnage et l'analyse devraient être effectués avec les mêmes types de cyclone et de filtres).

3 Analyse comparative des échantillons de terrain fournis par S. Verpaele (ADHESIA) (2009)

Echantillonnage sur filtre PVC 5 µm, diamètre 25 mm						
Cyclone plastique SKC conducteur						
Masse de quartz sur le filtre en µg						
Filtre #	Lab 1 DRX	Lab 2 DRX	Lab 3 IR	Lab 4 IR	Médiane	Fonction
KW84	54	69	49	41	49	Fonderie (taccone)
KW85	86	112	63	54	63	Fonderie (fabrication des cœurs)
KW86	55	66	50	34	50	Fonderie (désablage)
KW88	74	109	63	56	63	Fonderie (démoulage)
KW90	93	94	75	65	75	Fonderie (bande métallique)
KW91	13	13	16	11	13	Fonderie (cave)
KW92	<10	9	12	<10	10	Fonderie (préparation du sable)
KW118	18	<5	17		17	Revêtement en poudre
KW121	113	128	201	212	200	Polissage béton
KW122	<10	<5	11	<10	10	Polissage béton
KW125	<10	<5	13	<10	10	Fabrique de béton
KW129	<10	<5		<10	10	Soudage
KW132	60	74	72	<10	60	Secteur émail (remplissage)
KW133	<10	6	14	<10	10	Secteur émail (fonte)
KW134	24	30	19	16	19	Moteurs électriques nettoyés avec pierre ponce

Tableau 5: Résultats d'échantillons de terrain (S. Verpaele)

Remarques

- Pas de dépôt uniforme sur les filtres (amas de poussières central)
- Certains filtres présentaient une concentration en poussières plus importante sur les bords (fuites)
- Lab 2 : Résultats ajustés à la taille du dépôt, facteur de correction 1.1
- Case vide Lab 4: pic de quartz perturbé (perte de matière possible)
- Case vide Lab 3: non déterminé sur cet échantillon

Discussion

KW 118: 17 µg, résultat remarquable (revêtement en poudre 1 à 2% quartz, le reste est de la matière organique).

- Le mauvais mesurage du quartz à la DRX par le lab 2 est probablement lié à la calibration réalisée avec un autre cyclone

KW 121 (polissage béton avec Fe)

- Grosse différence entre KW 121 (polissage béton, dans hall, sans aspiration) et KW 122 (exposition d'arrière-plan dans le grand hall)
- Différence remarquable entre les résultats DRX et IR
- Rôle de la taille des particules ?

KW 88 en 90 (Fonderie):

- Image inversée entre DRX et IR par rapport à KW 121

KW 129 (soudure)

- La soudure à l'arc contient 20 à 25% de quartz, mais on ne retrouve presque rien dans l'échantillon (particules trop grosses ?)
- observation: matière pulvérulente
- beaucoup de matière dans le collecteur de grosses particules

4 *Projet pilote poudre de quartz (printemps 2010)*

Des filtres Nuclepore en polycarbonate (0,8 µm – diamètre 25 mm) ont été chargés avec de la poudre de quartz par le LTI dans une chambre à poussière (voir MDHS 101) : 8 filtres avec de la poudre de quartz avec un D₅₀ de 17 µm (17A à 17H) et 8 filtres avec de la poudre de quartz avec un D₅₀ de 4 µm (4A à 4H).

Le pourcentage de quartz était le même pour les 2 types de poudres et donc pour les 2 séries de filtres.

Le chargement des filtres a été réalisé avec un cyclone BCIRA allongé, de manière à obtenir un dépôt homogène de particules sur le filtre. La fraction de particules échantillonnée est la fraction respirable selon la EN 481. Un filtre blanc a également été ajouté à la série. La masse de matière chargée sur les filtres a été déterminée par pesée avant et après exposition dans la chambre à poussière. Les charges électrostatiques ont également été éliminées.

Le diamètre du dépôt sur le filtre était de 20,4 mm. Les filtres ont été transportés dans des cassettes vides de 25 mm.

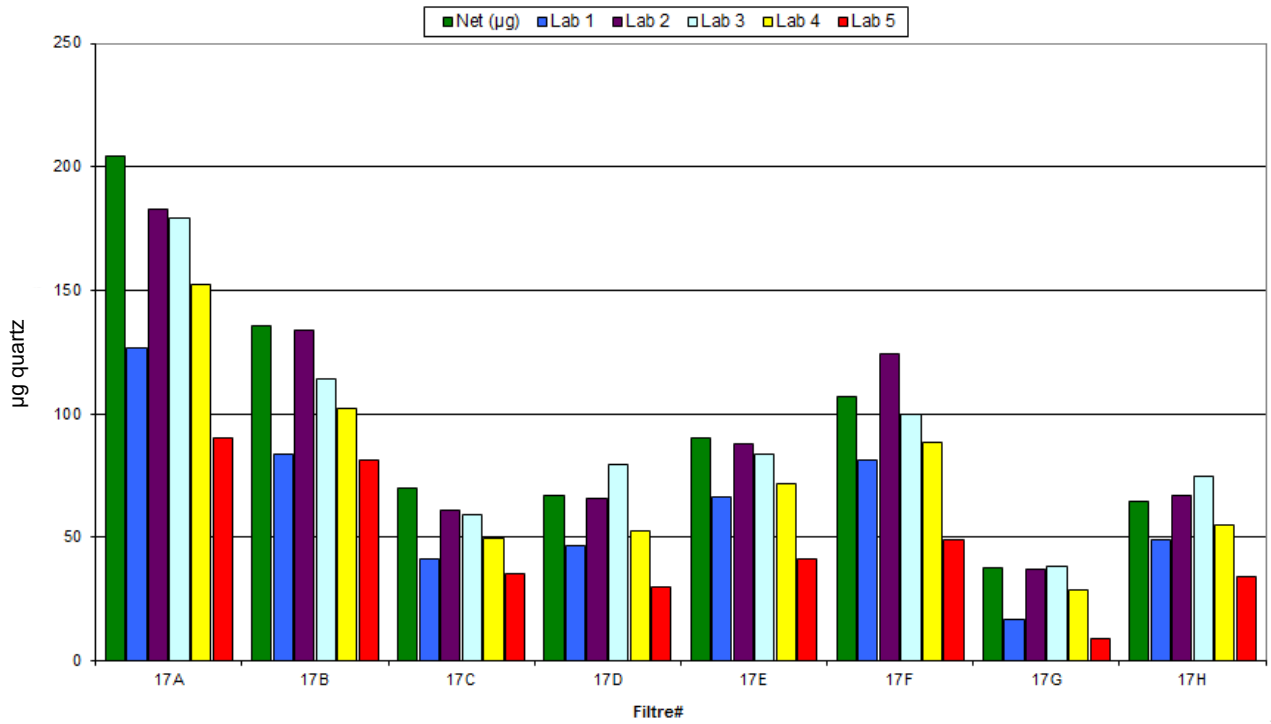
A partir de ce test, le laboratoire du Fonds des Maladies Professionnelles a pris part au projet.

Masse des filtres pendant le transport (mg)					
Filtre	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Lab 5
17A	4,293	4,290	4,293	4,285	4,286
17B	4,274	4,300	4,287	4,282	4,302
17C	4,116	4,130	4,119	4,108	4,107
17D	4,214	4,230	4,224	4,217	4,216
17E	4,193	4,170	4,198	4,196	4,196
17F	4,228	4,210	4,238	4,229	4,227
17G	4,149	4,140	4,156	4,150	4,151
17H	4,050	4,060	4,061	4,053	4,052
4A	4,284	4,280	4,286	4,288	4,286
4B	4,250	4,230	4,257	4,250	4,251
4C	4,278	4,290	4,286	4,277	4,280
4D	4,327	4,340	4,330	4,322	4,323
4E	4,231	4,210	4,235	4,227	4,228
4F	4,212	4,190	4,213	4,211	4,211
4G	4,131	4,140	4,138	4,131	4,131
4H	4,259	4,230	4,263	4,258	4,258

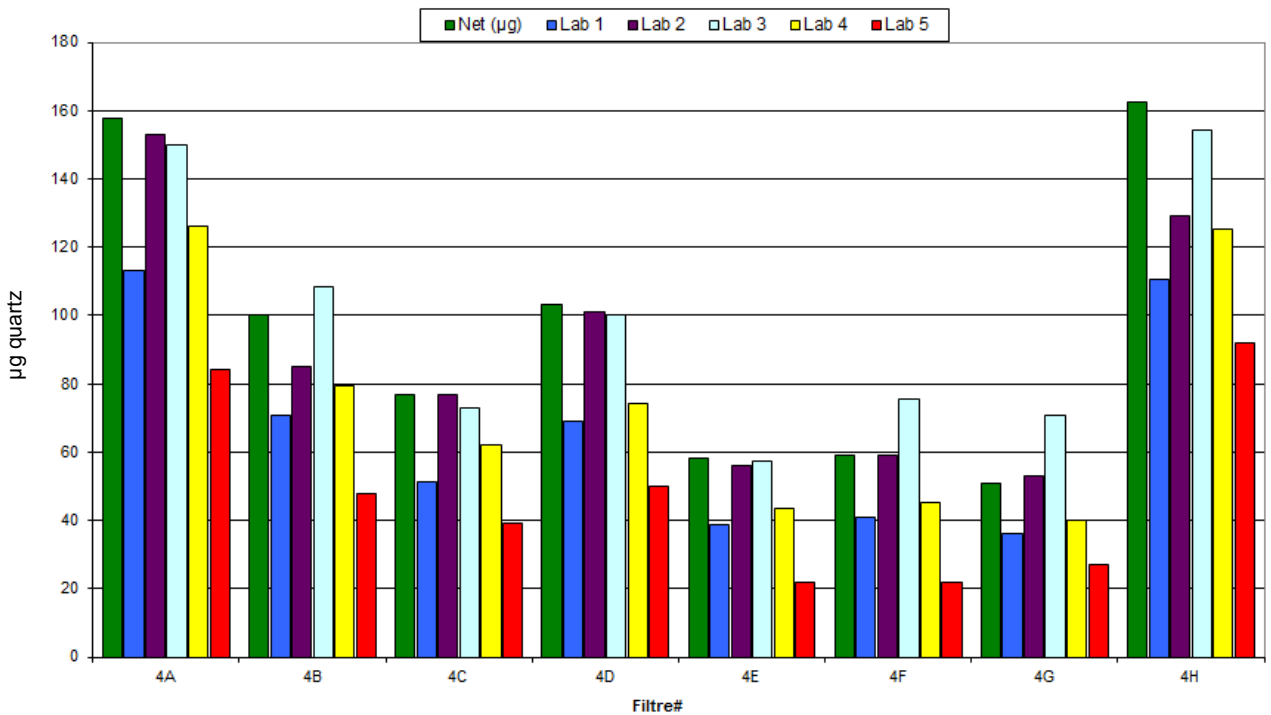
Tableau 6: Evolution de la masse des filtres pendant l'exercice

Standard:		Poudre de quartz D ₅₀ (17µm) et D ₅₀ (4µm)											
Echantillonneur:		Cyclone BCIRA modifié											
Pompe:		DRX1 2,2 litres/min.											
Filtre:		NUCLEPORE polycarbonate 0,8µm 25mm											
Plage:		0 - 204 µg											
Filtre #	Tare (mg)	Brut (mg)	Net (µg)	Lab 1 DRX	Δ %	Lab 2 IR	Δ %	Lab 3 IR	Δ %	Lab 4 DRX	Δ %	Lab 5 DRX	Δ %
17A	4,0890	4,2934	204	127	-38	183	-10	179	-12	153	-25	90	-56
17B	4,1384	4,2742	136	84	-38	134	-1	114	-16	102	-25	81	-40
17C	4,0463	4,1160	70	41	-41	61	-12	59	-15	50	-29	35	-50
17D	4,1477	4,2144	67	47	-30	66	-1	80	19	53	-21	30	-55
17E	4,1030	4,1933	90	66	-27	88	-3	84	-7	72	-21	41	-55
17F	4,1214	4,2282	107	81	-24	124	16	100	-7	88	-17	49	-54
17G	4,1110	4,1486	38	17	-55	37	-2	38	+2	29	-24	9	-76
17H	3,9848	4,0496	65	49	-25	67	+3	75	+15	55	-15	34	-48
4A	4,1258	4,2836	158	113	-28	153	-3	150	-5	126	-20	84	-47
4B	4,1491	4,2495	100	71	-29	85	-15	108	+8	80	-21	48	-52
4C	4,2009	4,2778	77	52	-33	77	0	73	-5	62	-19	39	-49
4D	4,2234	4,3266	103	69	-33	101	-2	100	-3	74	-28	50	-52
4E	4,1723	4,2307	58	39	-34	56	-4	57	-2	44	-25	22	-62
4F	4,1530	4,2121	59	41	-30	59	0	76	+28	45	-24	22	-63
4G	4,0799	4,1308	51	36	-29	53	+4	71	+39	40	-21	27	-47
4H	4,0965	4,2591	163	111	-32	129	-21	155	-5	125	-23	92	-43

Tableau 7: Résultats d'analyse de poudre de quartz (µg)



Graphique 2: Résultats d'analyse poudre de quartz D₅₀ (17µm)



Graphique 3: Résultats d'analyse poudre de quartz D₅₀ (4µm)

Discussion

Vu les résultats, il semble que les valeurs des deux laboratoires qui utilisent l'IR sont toujours plus élevées que les résultats des laboratoires utilisant la DRX.

Aucune explication définitive n'a été trouvée. Il est possible que la cristallinité de la silice cristalline ait été modifiée suite au processus de broyage : devenue plus fine et moins cristalline. La DRX mesure moins que l'IR qui mesurerait à la fois le SiO₂ cristallin et la silice non cristalline. La DRX est la seule technique qui puisse analyser spécifiquement la matière cristalline.

Alors qu'il n'existe pas de différence significative entre les résultats des filtres de D₅₀ (17µm) et de D₅₀ (4µm), qui ont tous deux été chargés dans une chambre à poussière, et dont la proportion de quartz dans les deux poudres était la même, ce test fait apparaître de grands écarts d'un laboratoire à l'autre. Ces mauvais résultats pourraient être expliqués par le fait les échantillons ont été réalisés avec un cyclone de type différent que celui utilisé par les différents laboratoires pour établir leur droite d'étalonnage.

5 IC Multisampler 1 (octobre 2010)

Pour ce test, une série d'échantillons a été fournie par S. Verpaele. Ceux-ci étaient issus de différents cyclones placés dans la chambre de la poussière de HSL (Health and Safety Laboratory – Buxton, Royaume-Uni). Chaque laboratoire participant devait analyser les échantillons prélevés avec le type de cyclone qu'il utilise lui-même. Bayer devait analyser tous les échantillons, vu que sa méthode indirecte n'est pas affectée par le type de cyclone utilisé lors de l'échantillonnage.

Sur cette série d'échantillons, le LTI n'a réalisé qu'une mesure gravimétrique, parce que ces filtres étaient surchargés, que certains étaient déchirés et qu'ils n'avaient pas bien résisté au transport (perte de dépôt).

N°	Cyclone	Filtre	Masse de l'échantillon (mg)
KW 227	BCIRA	PVC – 25mm – 5µm	5,130
KW 234	SKC HD	PVC – 25mm – 5µm	4,946
KW 229	Casella HD	PVC – 25mm – 5µm	4,775
KW 230	BCIRA	PVC – 25mm – 5µm	6,167
KW 226	SKC HD	PVC – 25mm – 5µm	5,251
KW 233	Casella HD	PVC – 25mm – 5µm	5,357
KW 247	BCIRA	PVC – 25mm – 5µm	5,891
KW 246	SKC HD	PVC – 25mm – 5µm	5,906
KW 244	Casella HD	PVC – 25mm – 5µm	5,878

Tableau 8: Gravimétrie des échantillons IC Multisampler 1

Le reste de l'essai a été abandonné et, en remplacement, une seconde série d'échantillons allait être fournie ultérieurement (voir IC Multisampler 2).

6 IC Multisampler 2 (novembre 2010)

Cette série d'échantillons a été réalisée en remplacement de la série IC Multisampler 1. La même procédure a été utilisée : les échantillons prélevés avec différents cyclones, et chaque laboratoire a analysé les filtres qui ont été chargés avec le type de cyclone que le laboratoire utilisait lui-même. Bayer a fait l'analyse de tous les filtres et le LTI n'a pas participé. Les échantillons prélevés avec les cyclones Dorr-Olliver ont été transférés au NIOSH car Sibelco ne pouvait pas participer à ce test.

Les résultats de ce test se trouvent dans un prochain article de Peter Stacey (Health & Safety Laboratory, UK): « Mass differences between samplers for respirable dust and the analysis of quartz: An international study » (Stacey et al.). Ils ont été présentés à un symposium en octobre 2012⁷.

⁷ Second ASTM Symposium on Silica and Associated Respirable Mineral Particles (sponsored by ASTM Committee D22 on Air Quality), 25-26 October 2012, Atlanta.

7 *Projet courbes de calibration et inconnus (janvier 2011)*

Le but de cet essai était d'éliminer l'incertitude résultant de l'utilisation de différents types de cyclones. En effet, comme les différents laboratoires utilisent différents types de cyclones pour l'échantillonnage et la préparation de leur courbe d'étalonnage, il existe toujours une incertitude sur le résultat si on utilise un autre cyclone pour constituer les échantillons pour le test.

Par conséquent, six filtres, avec une masse de quartz déterminée par pesée, ont été produits afin d'établir une courbe d'étalonnage de référence commune dans chaque laboratoire. Six autres filtres, avec une quantité de quartz connue, ont été chargés afin d'être analysés à l'aide de la courbe d'étalonnage précédemment établie. Au total, ce test comportait donc 12 filtres en polycarbonate Nuclepore (25 mm, 0,8 µm) chargés par le LTI avec du NIST 1878a (93,7% de quartz) dans une chambre à poussières avec un cyclone BCIRA allongé.

Ce test permet de s'assurer que la courbe d'étalonnage et le prélèvement ont été réalisés avec le même cyclone et que les écarts dans les résultats proviennent uniquement des différences liées aux méthodes analytiques. Il a également été demandé aux participants de joindre les incertitudes de mesures aux résultats d'analyses.

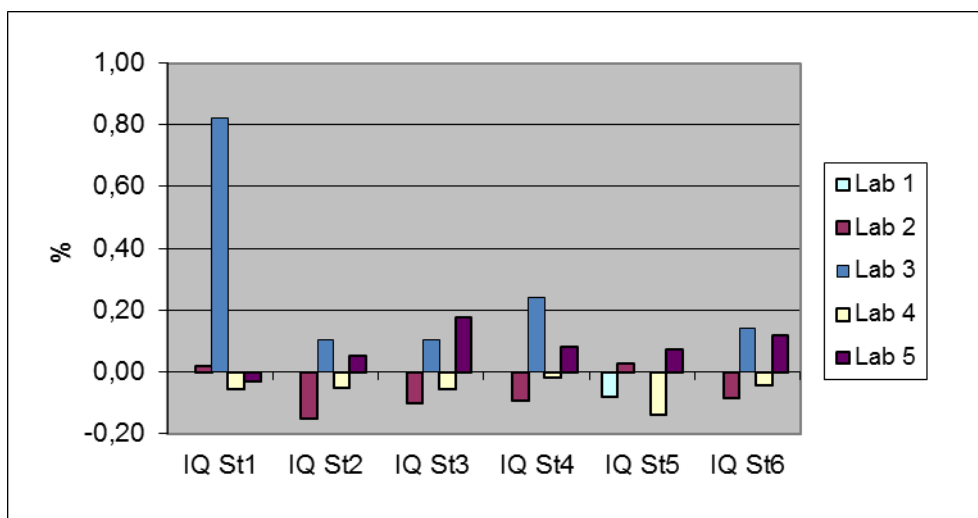
Calibration

Ces échantillons ont été distribués au sein du groupe de travail et, à chaque arrivée dans un laboratoire, la masse des échantillons a été enregistrée. L'évolution de la masse en fonction du temps est présentée ci-dessous avec l'écart par rapport à la médiane. Après analyse de ces valeurs, il n'existe pas de différence importante.

En outre, les écarts relatifs entre le poids net de quartz mesuré par chaque laboratoire et la médiane des valeurs mesurées sont présentés au graphique 4. Les différences relatives sont bien sûr beaucoup plus importantes quand le poids de quartz est faible.

Echantillon	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Lab 5
IQ St1	4,1092	4,1100	4,143	4,1069	4,108
IQ St2	4,1168	4,1106	4,121	4,1146	4,119
IQ St3	4,1747	4,1705	4,179	4,1723	4,182
IQ St4	4,4344	4,4303	4,445	4,4336	4,438
IQ St5	4,2155	4,2202	4,219	4,2131	4,222
IQ St6	4,0303	4,0268	4,036	4,0286	4,035

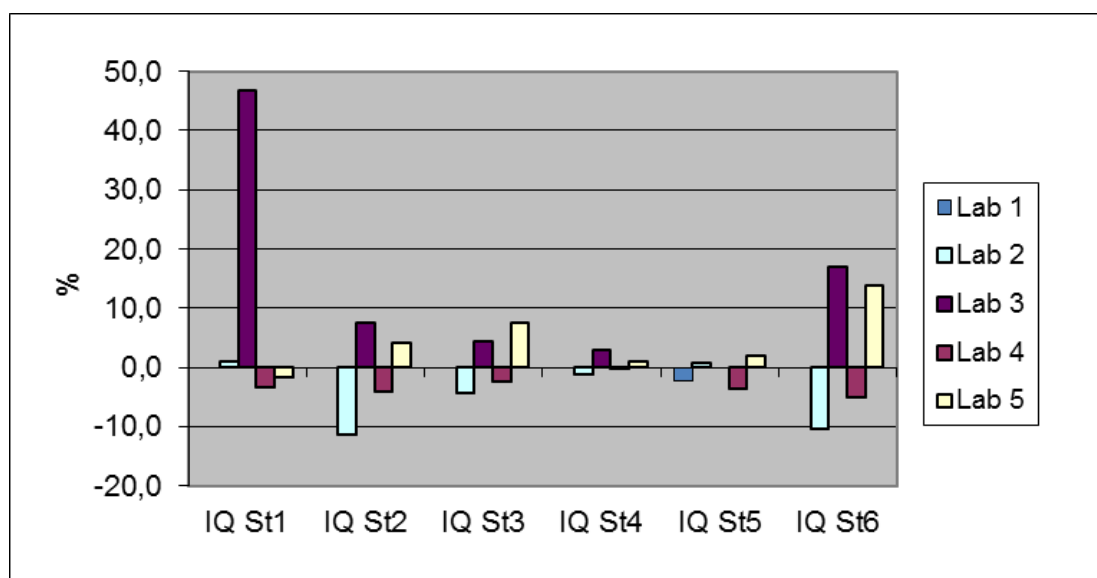
Tableau 9: Evolution de la masse des filtres pour la calibration (mg)



Graphique 4: Différences relatives entre la masse des filtres pour la calibration et la médiane

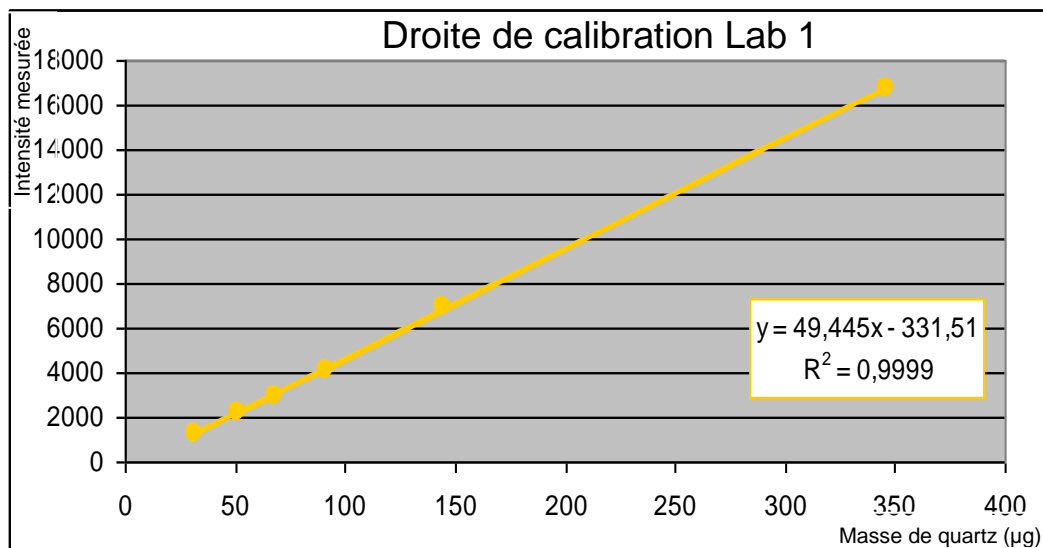
Echantillon	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Lab 5
IQ St1	67,7	68,4	99,4	65,5	66,6
IQ St2	51,2	45,4	55,1	49,1	53,3
IQ St3	91,2	87,3	95,2	89	98,1
IQ St4	345,8	342	355,7	345	349,2
IQ St5	144,2	148,7	147,5	142	150,3
IQ St6	31,7	28,4	37,1	30,1	36,1

Tableau 10: Masse de quartz calculée (μg)

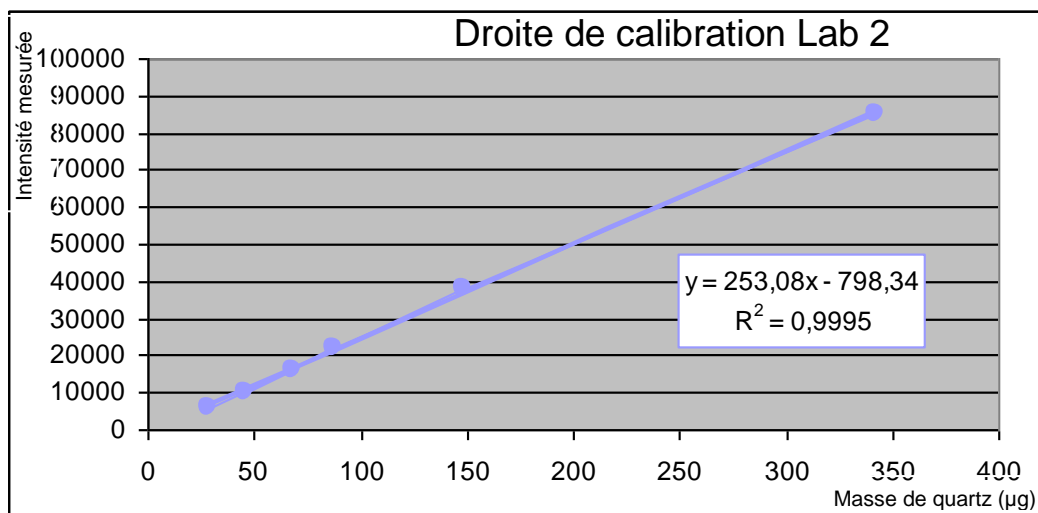


Graphique 5: Masse relative de quartz calculée par rapport à la médiane

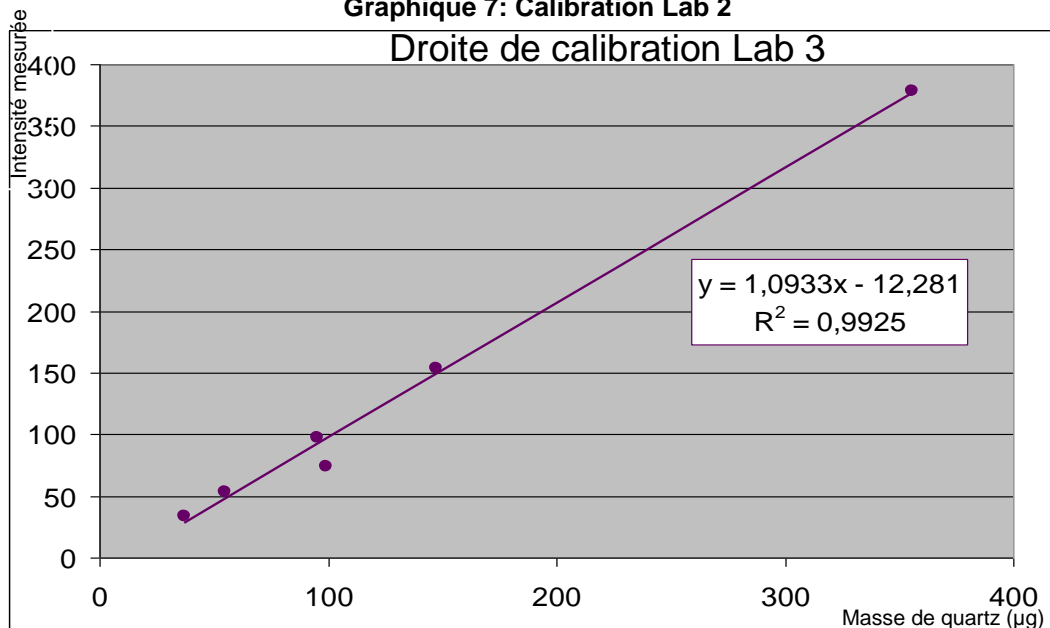
Sur base des valeurs mesurées, chaque laboratoire a établi une courbe d'étalonnage valable pour les cyclones et filtres utilisés pour ce test. Ces droites d'étalonnage sont présentées ci-dessous.



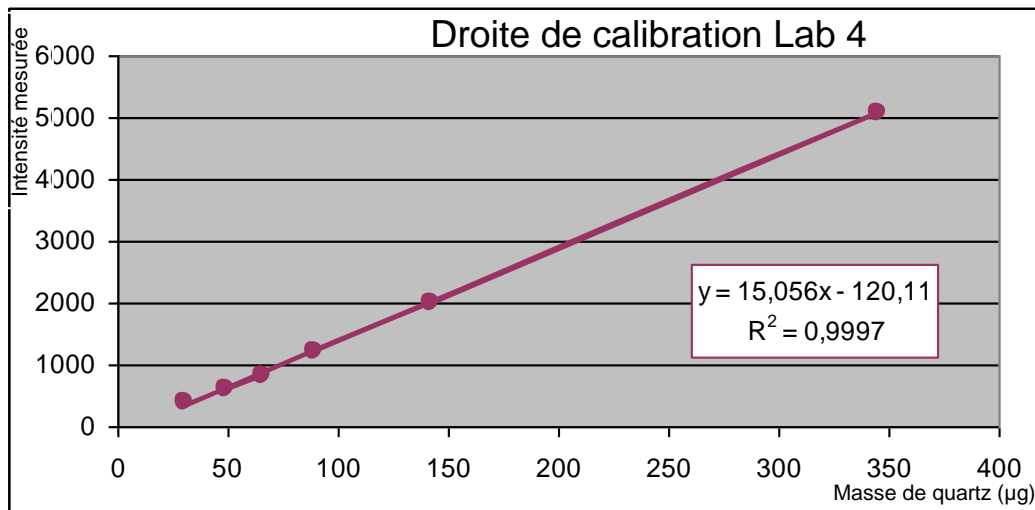
Graphique 6: Calibration Lab 1



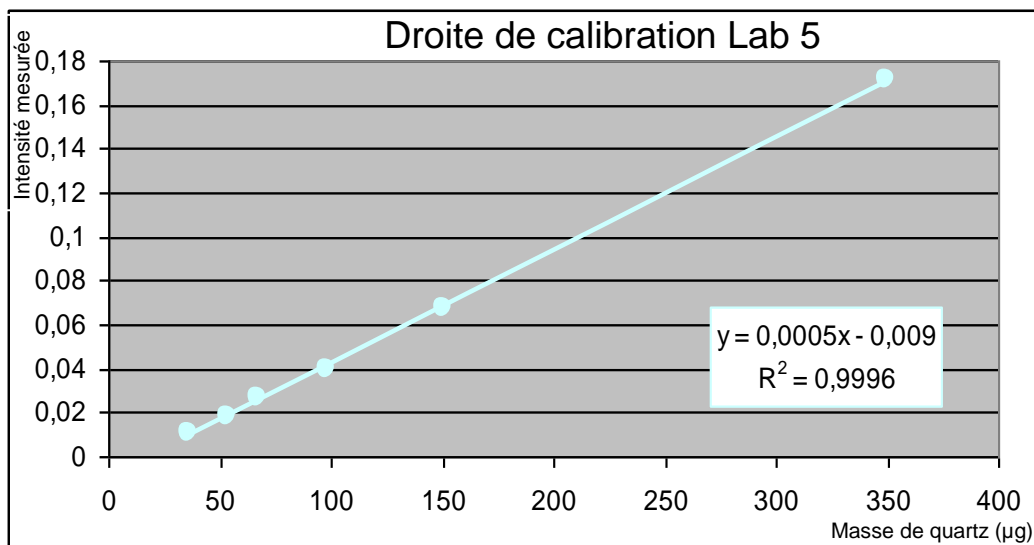
Graphique 7: Calibration Lab 2



Graphique 8: Calibration Lab 3



Graphique 9: Calibration Lab 4



Graphique 10: Calibration Lab 5

Comme on peut le voir sur les graphiques 6 à 10, ces droites d'étalonnage montrent une grande linéarité. Seul le Laboratoire 3 a une anomalie avec le St1 où il y a un grand écart lié à une mauvaise évaluation de la quantité de quartz sur le filtre (suite à une erreur de pesée). Si on retire ce standard de la courbe, celle-ci a un $R^2 = 1$. Pour le reste de cet essai, le standard n'a pas encore été retiré puisque les résultats n'avaient pas encore été discutés.

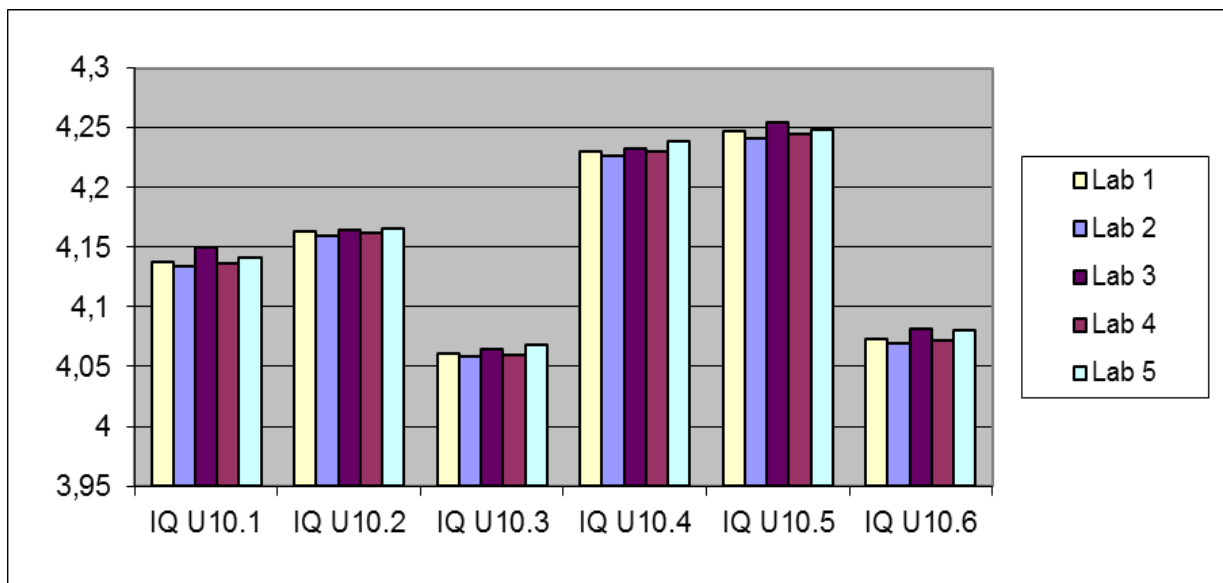
La pente des droites d'étalonnage varie entre les différents laboratoires. Cela est dû aux différentes méthodes et paramètres d'analyses utilisés.

Inconnus

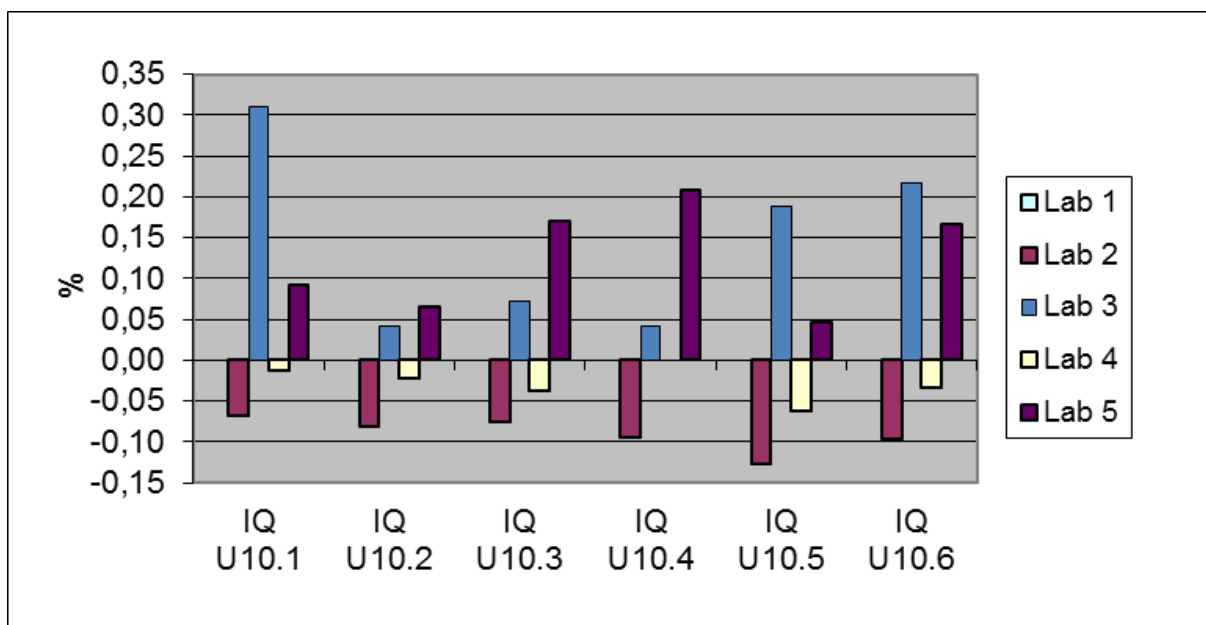
En plus de ces 6 standards, il y avait également 6 échantillons inconnus pour lesquels la masse de quartz était à calculer sur la base de la droite de calibration réalisée précédemment. Les filtres ont également été pesés dans différents laboratoires afin de pouvoir suivre l'évolution du poids dans le temps. On peut voir que la masse des filtres varie très peu.

Echantillons	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Lab 5
IQ U10.1	4,1372	4,1344	4,150	4,1367	4,141
IQ U10.2	4,1633	4,1599	4,165	4,1624	4,166
IQ U10.3	4,0611	4,0580	4,064	4,0596	4,068
IQ U10.4	4,2302	4,2262	4,232	4,2302	4,239
IQ U10.5	4,2470	4,2416	4,255	4,2444	4,249
IQ U10.6	4,0732	4,0693	4,082	4,0718	4,080

Tableau 11: Evolution du poids des filtres inconnus (mg)



Graphique 6: Evolution du poids des filtres inconnus

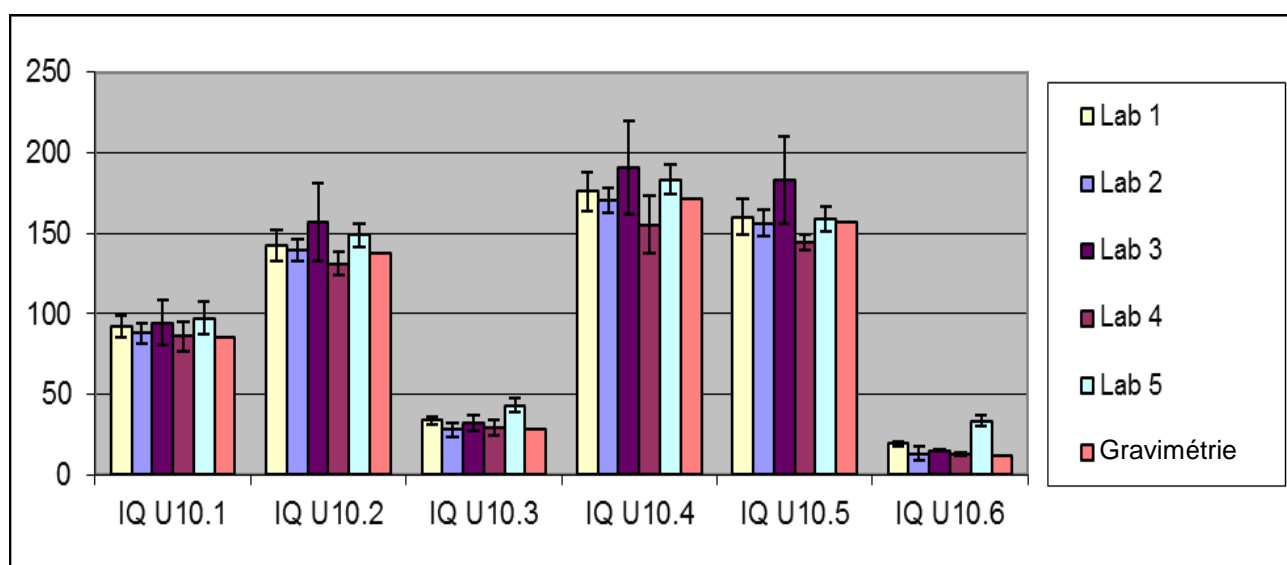


Graphique 7: Différences relatives entre le poids des filtres inconnus et la médiane

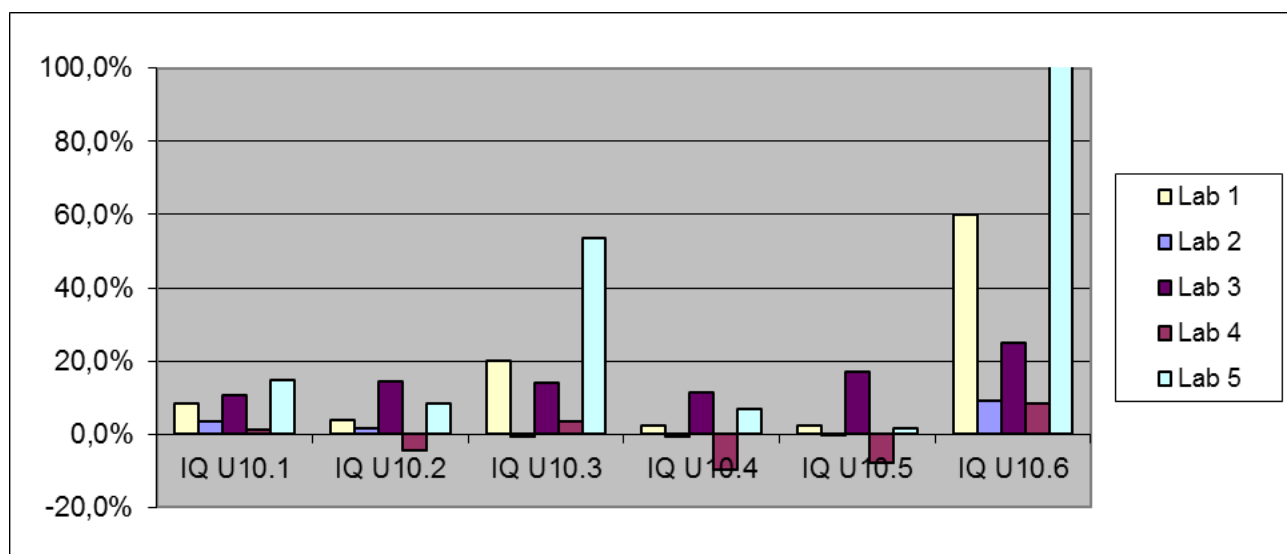
À l'aide de la courbe d'étalonnage déterminée précédemment, les laboratoires ont calculé la quantité de quartz. Les résultats avec leur intervalle de confiance (IC) sont présentés dans le tableau et les graphiques ci-dessous.

Echantillon	Lab 1 DRX	Lab 2 DRX	Lab 3 IR	Lab 4 DRX	Lab 5 IR	Gravimétrie
IQ U10.1	92,0 +/- 6,4	87,7 +/- 6	94 +/- 14	86 +/- 9	97,3 +/- 9,7	84,89
IQ U10.2	142,2 +/- 10	139,5 +/- 7	157 +/- 24	131 +/- 7	148,7 +/- 7,4	137,08
IQ U10.3	33,6 +/- 2,4	27,8 +/- 4	32 +/- 5	29 +/- 5	43,0 +/- 4,3	28,02
IQ U10.4	175,7 +/- 12,3	170,2 +/- 8	191 +/- 29	155 +/- 18	183,2 +/- 9,1	171,56
IQ U10.5	160,0 +/- 11,2	156,1 +/- 8	183 +/- 27	144 +/- 5	159,0 +/- 7,8	156,48
IQ U10.6	19,2 +/- 1,3	13,1 +/- 4	15 +/- 0,2	13 +/- 1	33,3 +/- 3,3	11,99

Tableau 12: Quantité de quartz des inconnus avec incertitudes (+/- IC) exprimés en µg



Graphique 8: Quantité de quartz des inconnus avec incertitudes (+/- IC) exprimés en µg



Graphique 9: Différences relatives entre les valeurs de quartz mesurées et la quantité de quartz déterminée par gravimétrie

Comme prévu, les plus grands écarts sont constatés avec les quantités de quartz les plus petites.

Pour les résultats du Lab 3, il a été indiqué lors du débriefing que ceux-ci ont été calculés en utilisant la propre courbe d'étalonnage du laboratoire et non celle réalisée pour ce test. Ces résultats devraient donc encore être adaptés pour être comparables à ceux des autres laboratoires.

Planification ultérieure

1 *Intégration du CRIC (OCCN) dans le groupe de travail (2012)*

Le LTI a préparé 6 échantillons standards et 6 échantillons inconnus de NIST1878a, de sorte que le CRIC puisse donner des résultats analogues au dernier test.

Ces échantillons serviront par la même occasion à calibrer le nouvel appareil DRX (D8) du LTI afin de poursuivre le projet avec cet appareil.

2 *Echantillons (2012-2013)*

Le LIT va générer 2 groupes de 6 échantillons inconnus (2x NIST1878a ; 2x D50 (17µm) et 2x D50 (4µm)). Ceux-ci seront ensuite envoyés dans les différents laboratoires. Pour l'expédition vers Bayer et vers le CRIC, les échantillons seront répartis. Ces laboratoires recevront chacun seulement 6 échantillons, car leurs méthodes sont destructrices.

Conclusions préliminaires (février 2012)

1. En se référant à l'objectif fixé pour ce projet pilote, en particulier « d'examiner dans quelle mesure les résultats peuvent différer entre les laboratoires participants avec l'application des deux principales technologies disponibles pertinentes, à savoir l'IR et la diffraction des rayons X, et ce, avec l'analyse d'une série de filtres chargés et un série d'échantillons de terrain », on peut conclure que les séries de tests exécutés indiquent clairement que les résultats des analyses entre laboratoires sont différents.

On peut affirmer que, si l'on veut comparer les résultats entre eux, on doit entre autres tenir compte de :

- a. La nature de l'échantillon
 - b. Des interférences possibles
 - c. De la taille des particules
 - d. Du type de cyclone avec lequel la calibration et l'analyse sont effectuées
 - e. La pureté du quartz
 - f. ...
2. En créant ce projet et en débattant ensemble sur les résultats et les différences mises en évidence (benchmarking), la connaissance de chaque laboratoire s'est améliorée et, ceux-ci ont acquis une meilleure vision sur les différents facteurs qui devraient être pris en compte lors de l'analyse des échantillons de silice cristalline respirable. Des recherches supplémentaires sont cependant nécessaires car les données sont insuffisantes pour tirer des conclusions spécifiques.

3. La participation à un programme de compétence professionnelle pour la détermination de quartz est nécessaire pour documenter le contrôle de la qualité.
4. Le laboratoire de toxicologie industrielle est disposé à poursuivre ce projet compte tenu de la grande importance sociale de l'exposition des travailleurs au quartz.