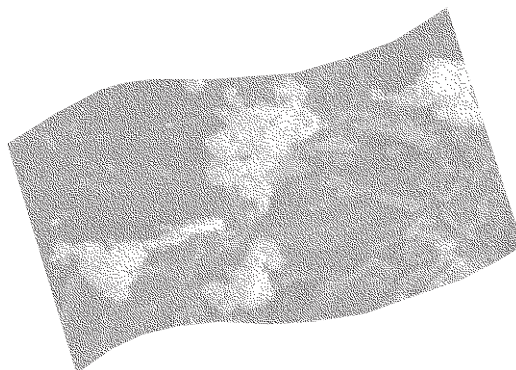


# Spéciation et caractérisation de poussières de béryllium

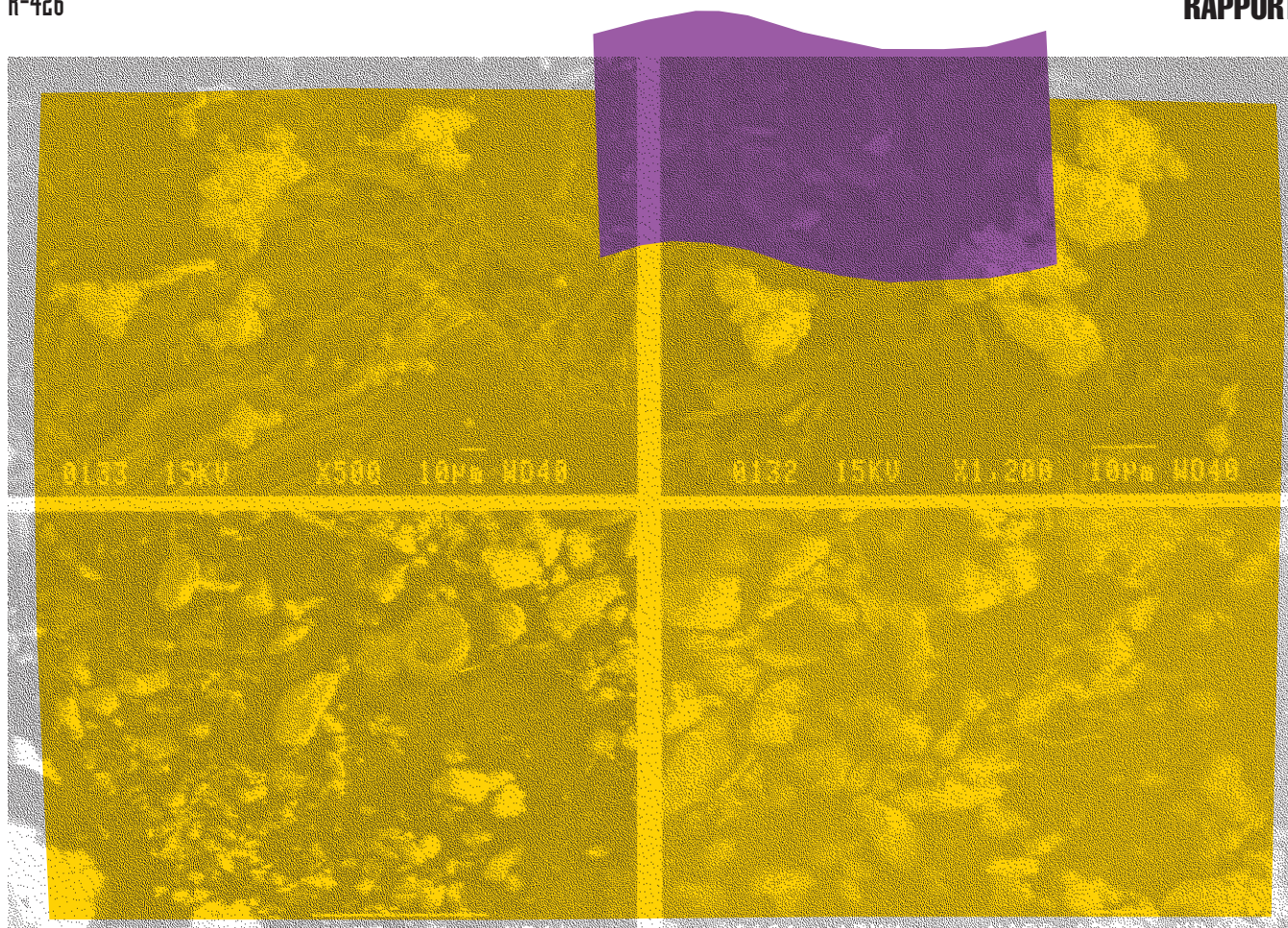


# ÉTUDES ET RECHERCHES

Joseph Zayed  
Gilles L'Espérance  
Philippe Plamondon  
Mathieu Rouleau  
Suzanne Philippe

R-426

RAPPORT





**Solidement implanté au Québec depuis 1980, l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) est un organisme de recherche scientifique reconnu internationalement pour la qualité de ses travaux.**

## **NOS RECHERCHES** *travaillent pour vous !*

### **MISSION**

- ▶ Contribuer, par la recherche, à la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles ainsi qu'à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes.
- ▶ Offrir les services de laboratoires et l'expertise nécessaires à l'action du réseau public de prévention en santé et en sécurité du travail.
- ▶ Assurer la diffusion des connaissances, jouer un rôle de référence scientifique et d'expert.

Doté d'un conseil d'administration paritaire où siègent en nombre égal des représentants des employeurs et des travailleurs, l'IRSST est financé par la Commission de la santé et de la sécurité du travail.

### **POUR EN SAVOIR PLUS...**

Visitez notre site Web ! Vous y trouverez une information complète et à jour.  
De plus, toutes les publications éditées par l'IRSST peuvent être téléchargées gratuitement.  
**[www.irsst.qc.ca](http://www.irsst.qc.ca)**

Pour connaître l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement au magazine *Prévention au travail*, publié conjointement par l'Institut et la CSST.

**Abonnement : 1-877-221-7046**

IRSST - Direction des communications  
505, boul. De Maisonneuve Ouest  
Montréal (Québec)  
H3A 3C2  
Téléphone : (514) 288-1551  
Télécopieur : (514) 288-7636  
[publications@irsst.qc.ca](mailto:publications@irsst.qc.ca)  
**[www.irsst.qc.ca](http://www.irsst.qc.ca)**

© Institut de recherche Robert-Sauvé  
en santé et en sécurité du travail,  
septembre 2005

# Spéciation et caractérisation de poussières de béryllium

Joseph Zayed<sup>1</sup>, Gilles L'Espérance<sup>2</sup>, Philippe Plamondon<sup>2</sup>,  
Mathieu Rouleau<sup>1</sup> et Suzanne Philippe<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Département de santé environnementale et santé au travail, Université de Montréal

<sup>2</sup>Département de mathématiques et génie industriel, École polytechnique de Montréal

# ÉTUDES ET RECHERCHES

**RAPPORT**

Cliquez recherche  
[www.irsst.qc.ca](http://www.irsst.qc.ca)



Cette publication est disponible  
en version PDF  
sur le site Web de l'IRSST.

Cette étude a été financée par l'IRSST. Les conclusions et recommandations sont celles des auteurs.

**CONFORMÉMENT AUX POLITIQUES DE L'IRSST**

**Les résultats des travaux de recherche publiés dans ce document  
ont fait l'objet d'une évaluation par des pairs.**

**TABLE DES MATIÈRES**

Sommaire.....	3
Table des matières.....	1
1. Problématique.....	5
2. Objectif.....	6
3. Méthode.....	6
3.1 Échantillons.....	6
3.2 Caractérisation.....	7
3.2.1 Spectrométrie des électrons Auger.....	7
3.2.2 Microscopie électronique à balayage couplée EDS.....	8
3.2.3 Microscopie électronique en transmission couplée à EDS et PEELS.....	8
3.2.4 Spectrométrie de masse des ions secondaires.....	9
3.2.5 Diffraction des rayons X (DRX).....	9
4. Analyse des standards.....	9
4.1 Description des standards.....	9
4.2 Microscopie électronique à balayage.....	12
4.3 Microscopie électronique en transmission.....	14
4.4. Diffraction des rayons X (DRX).....	16
5. Analyse des échantillons industriels.....	19
5.1 Diffraction des rayons X.....	19
5.1.1 Résumé des analyses au DRX.....	25
5.2 Microscopie électronique en transmission.....	26
5.2.1 Résumé des analyses au MET.....	33
5.3 Spectrométrie des électrons Auger.....	34
5.4 Microscopie électronique à balayage.....	34
5.4.1 Résumé des analyses au MEB.....	39
5.5 Analyses au SIMS-TOF.....	39
5.5.1 Discussion des résultats SIMS-TOF.....	51
5.6 Résumé des analyses chimiques.....	54
5.7 Analyses morphologiques.....	55
8. Discussion générale.....	56
9. Conclusion.....	59
Références.....	61

## Sommaire

La valeur limite pour l'exposition occupationnelle au Be est de  $2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Or, exposés à des niveaux inférieurs à la norme actuelle de  $2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , des travailleurs peuvent développer des problèmes de santé (Eisenbud, 1998). Certaines études montrent que la spéciation du Be et la granulométrie jouent un rôle majeur au niveau de la toxicité. L'objectif de ce projet est de caractériser les particules riches en Be contenues dans des poussières recueillies en milieu industriel québécois.

Les techniques initialement prévues pour effectuer la caractérisation étaient la spectrométrie des électrons Auger ainsi que la spectrométrie de la perte d'énergie des électrons (PEELS) au microscope électronique en transmission. L'analyse d'échantillons standards à l'aide de ces techniques avait confirmé leur capacité à détecter le Be. Par contre, aucune particule riche en Be n'a été détectée à l'aide de ces techniques initiales (Auger et PEELS). Néanmoins, les échantillons ont été caractérisés, physiquement et chimiquement, afin d'obtenir le plus d'information complémentaire possible. Les principaux éléments détectés étaient l'Al, le Na, le F et l'O.

À ces techniques s'est ajoutée la diffraction des rayons X, permettant l'identification de composés dans les échantillons industriels tels la cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), le  $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$  et le fluorure de lithium (LiF). Cette technique s'est également avérée efficace pour la détection des composés contenant du Be dans les standards de Be et BeO, mais aucun composé contenant du Be n'a pu être détecté dans les échantillons industriels.

Finalement, la SIMS-TOF (Secondary Ion Mass Spectrometry - Time Of Flight) a été utilisée. Cette méthode nous a permis de détecter du Be dans tous les échantillons industriels analysés. Les cartographies effectuées à l'aide de cette technique démontrent que les particules riches en Be mesuraient entre 25 et  $75 \mu\text{m}$  et que de très faibles quantités de Be étaient détectées dans plusieurs autres particules. Cette technique a démontré la faible présence de particules riches en Be, expliquant la difficulté de détecter et analyser ces particules à l'aide des autres techniques.

Bien que les échantillons industriels contenaient très peu de Be (60 à 146 ppm), il était souhaité que le Be soit concentré dans une minorité de particules détectables, que nous aurions caractérisé en détail. Par contre, le Be semble répandu en minuscules particules dans l'ensemble de l'échantillon. Cette dilution du Be limite grandement les analyses de caractérisation.

Nos résultats démontrent que la majorité des particules de Be, dans les poussières sédimentées, seraient respirables, ayant un diamètre inférieur à  $10 \mu\text{m}$ . Ces particules ne semblent pas être intégrées à des composés chimiques spécifiques, mais plutôt à une variété de composés chimiques.

---

## 1. Problématique

Le béryllium (Be), un métal dont les propriétés physiques et mécaniques sont très recherchées notamment dans les secteurs spatiales, énergétiques et électroniques, est un élément ubiquiste dans l'environnement (Taylor *et al.* 2003). On retrouve des concentrations moyennes ambiantes de béryllium dans le sol variant de 2,8 à 5 mg/kg (Taylor *et al.* 2003) alors que les concentrations retrouvées dans l'eau varient de 0,001 à 0,01 µg/L (EPA, 1980). Dans l'air, les concentrations gravitent autour de 0,0002 µg/m<sup>3</sup> en milieu urbain (ACGIH, 1998).

La valeur limite de 2,0 µg/m<sup>3</sup> pour l'exposition occupationnelle au Be a été retenue par la commission de l'énergie atomique américaine en 1949. Ce n'est qu'en 1959 que cette même valeur a été adoptée par l'*American Conference of Governmental Industrial Hygienists* sous forme de TLV<sup>®</sup> (*Threshold Limit Value*<sup>®</sup>). Or, exposés à des niveaux inférieurs à la norme actuelle de 2,0 µg/m<sup>3</sup>, des travailleurs peuvent développer des problèmes de santé (Eisenbud, 1998). La pertinence de la TLV a donc été questionnée. Parallèlement, la communauté scientifique reconnaissait qu'il n'y avait pas suffisamment d'information et de connaissances scientifiques sur l'exposition des travailleurs pour permettre le développement d'une TLV adéquate.

Les effets associés à l'exposition au Be sont essentiellement la sensibilisation (BS) ou la béryllose chronique (BC). La BS est une réponse allergique se traduisant par une prolifération lymphocytaire des TCD4<sup>+</sup> induite par le Be. Cette sensibilisation peut être mise en évidence par un test de prolifération lymphocytaire (LPT, *lymphocyte proliferation test*). La BC est une granulomatose systémique non caséuse avec atteinte pulmonaire largement dominante (Kriebel *et al.*, 1988). Cette atteinte est associée à une alvéolite lymphocytaire et est caractérisée par la formation de granulomes constitués de cellules épithélioïdes géantes entourées de lymphocytes, plasmocytes, fibroblastes (Newman *et al.*, 1996). Certaines études montrent que les réponses pulmonaires observées chez des souris exposées au Be sont semblables à celles observées chez l'humain à plusieurs égards. Il s'agit notamment de la présence de microgranulomes et d'infiltrats mononucléaires, de la prolifération générale de lymphocytes et d'une accumulation et d'un accroissement spécifiques de lymphocytes T en réaction au Be (Finch *et al.*, 1996).

Selon Paustenbach *et al.* (2001), la prévalence des effets du béryllium dans plusieurs types d'industries suggère que différentes formes chimiques de ce métal peuvent représenter des risques variables. Ainsi, dans des industries où l'on trouve du Be métal, du béryl ou de la bertrandite, il n'existe pas de cas de BC recensé et *a contrario*, des cas ont été recensés dans des entreprises où l'on retrouve du BeO et des alliages de Be (Paustenbach *et al.*, 2001). Par ailleurs, certaines études ont montré que la toxicité sur les macrophages augmentait avec la solubilité du Be chez l'animal (Finch *et al.*, 1988 et 1991). En fait, bien qu'il n'existe pas d'études consacrées à la toxicocinétique du Be, l'élimination s'effectuerait en deux phases. Une phase relativement rapide de quelques jours ou quelques semaines, suivi d'une phase plus lente susceptible de durer quelques semaines ou quelques mois pour les composés solubles, voire plusieurs mois ou plusieurs années pour les composés modérément solubles. Les études actuelles soulèvent donc l'hypothèse que le BeO puisse présenter un plus grand risque que d'autres formes chimiques. Or, selon Kolanz (2001), le BeO est une des trois principales formes chimiques produites par l'industrie; les deux autres étant l'alliage de béryllium/cuivre (BeCu) et le Be métallique (Be).

Par ailleurs, certaines études montrent qu'en plus de la spéciation du Be, la taille particulaire semble jouer aussi un rôle majeur au niveau de sa toxicité. Parce que la BC est une granulomatosse pulmonaire, il a été proposé qu'elle serait induite par des particules inférieures à 10 µm de diamètre, seules aptes à se déposer dans la région trachéo-bronchique (Kolanz, 2001). Il a donc été suggéré que la relation dose-réponse serait occultée par l'utilisation des poussières totales (Kreiss *et al*, 1996) et que la BC semble corrélée avec les concentrations de Be respirable (Kent *et al*, dans Kolanz, 2001).

Au Québec, le premier cas de BC, depuis l'adoption de la norme actuelle de 2 µg/m<sup>3</sup>, a été diagnostiqué en 2000. Depuis, on estime à 70, le nombre de travailleurs touchés par les effets d'une exposition au Be (Tremblay 2005). Dans l'intention de protéger les ouvriers sensibilisés, le Comité des maladies pulmonaires professionnelles du Québec a demandé de restreindre l'exposition de ces travailleurs en deçà de 0,01 µg/m<sup>3</sup>. De plus, la Commission de la santé et de la sécurité du travail (CSST) a recommandé un niveau d'action de 0,2 µg/m<sup>3</sup> par mesure préventive (Info-Beryllium, août 2001).

## 2. Objectifs

L'objectif de ce projet est de caractériser la granulométrie de trois des principales formes chimiques du Be dans des échantillons de poussières prélevées en milieu industriel. Ceci s'intègre dans un objectif général qui est de contribuer aux connaissances toxicologiques nécessaires et utiles pour la redéfinition éventuelle de la VEMP actuelle et par ricochet de la TLV de l'ACGIH.

## 3. Méthode

Le Centre de caractérisation microscopique des matériaux (CM)<sup>2</sup> de l'École Polytechnique de Montréal et l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRRSST) ont effectué l'ensemble des analyses reliées à ce volet de la recherche. Les techniques de caractérisation sont celles utilisées de façon standard. Elles ont été choisies en fonction de leur potentiel à détecter et analyser les particules fines.

### 3.1 Échantillons

Six échantillons provenant de quatre établissements industriels différents ont été fournis par l'IRRSST. Ils ont été prélevés par le réseau de la Santé dans le cadre d'une démarche d'identification de la présence de béryllium dans des industries de secteurs prioritaires. Les échantillons ont été analysés par l'IRRSST pour déterminer leur teneur en Be. Il s'agissait donc de caractériser des poussières sédimentées représentatives de certains secteurs d'activités jugées les plus problématiques, à ce stade des interventions provinciales en milieu de travail. Les poussières sédimentées sont généralement prélevées sur des structures élevées, à l'abri de perturbations directes, afin d'être plus représentatives des activités industrielles qui génèrent la formation des poussières de Be dans l'air (Dion et Perrault, 2003). Le type d'activité et le nom des industries choisies sont confidentiels. De plus, des échantillons standards de Be pur (Sigma-Aldrich:Fluka produit 14200, lot 296857/1), BeCl<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich:Fluka, produit 14218, lot

---

414435/1), BeO (Sigma-Aldrich:Fluka produit 14260, lot 304170/1), Cu-2%Be et Cu-0,7%Be (Brush-Wellman Inc.) ont été analysés à des fins comparatives. Ces échantillons standards sont sous forme de poudre, à l'exception des deux alliages de CuBe qui sont des échantillons massifs.

### 3.2 Caractérisation

Les concentrations de Be dans les échantillons ont été déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique avec four au graphite (Instrument Hitachi modèle Z-8200 ou Z-8230) (Méthode IRSST 351-1) ou par spectrométrie de masse couplée à un plasma d'argon induit (ICP-MS) (Instrument Perkin-Elmer, modèle Elan 6100) (Méthode NIOSH 7300 modifiée).

Des analyses en activation neutronique (INAA) de courte, moyenne et longue durée ont permis d'identifier plusieurs des éléments chimiques présents dans ces échantillons. La détection de l'activation neutronique se fait à l'aide d'un spectromètre digital des rayons gamma (EG&G ORTEC, modèle DSPEC), incorporé à un détecteur au germanium de haut volume (Kennedy, 1990). Les échantillons sont irradiés pendant une période donnée, en fonction de la masse utilisée, avec un flux neutronique de  $5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$  à l'intérieur d'un réacteur nucléaire SLOWPOKE. Les éléments présents deviennent radioactifs et émettent des rayons gamma. La détection de ces rayons gamma s'effectue pour une période équivalente à la période initiale d'irradiation (Kennedy, 1990). Pour de plus amples détails, voir l'article de Kennedy (1990).

La caractérisation des particules de Be a aussi été réalisée en utilisant la spectrométrie des électrons Auger au microscope à balayage, la spectrométrie de la perte d'énergie des électrons transmis au microscope électronique en transmission (PEELS), la diffraction des rayons X ainsi que la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS-TOF). Ces techniques précédentes (sauf le SIMS-TOF) furent préalablement testées afin de s'assurer qu'elle puisse bien détecter le Be. Les standards (tableau 1) représentent les principales formes chimiques de Be, soit Be, BeO, BeCl<sub>2</sub>, Cu-2%Be et Cu-0,7%Be

Une caractérisation de ces échantillons a également été effectuée à l'aide de la spectrométrie des rayons X au microscope électronique à balayage ainsi qu'au microscope électronique en transmission afin d'obtenir plus d'information sur la chimie et la morphologie des particules de poussières. Toutefois, la spectrométrie des rayons X ne permet pas de détecter le Be et cette technique a donc été utilisée dans le but d'obtenir de l'information complémentaire.

Les détails de ces techniques de caractérisation sont présentés ci-dessous.

#### 3.2.1 Spectrométrie des électrons Auger

La spectroscopie électronique Auger (Instrument JOEL, modèle JAMP-30) s'est avérée une méthode propice à l'analyse des standards de Be. Les tests ont déterminé que l'énergie optimale du faisceau incident pour les analyses est 4 keV. Les échantillons sont préparés en déposant la poussière sur de la colle d'argent supportée par une rondelle de graphite. Quant aux échantillons massifs de CuBe, ces derniers sont polis et collés au porte échantillon du microscope Auger.

Il y a deux grandes étapes dans le polissage. La première implique l'utilisation de tapis circulaires recouverts de papier sablé utilisant du carbure de silicium (SiC) comme abrasif. Le début du polissage se fait à l'aide de papier 60 mesh (60 particules de SiC par pouce) et se poursuit avec du 120 mesh, 240 mesh et 400 mesh (les particules abrasives étant de plus en plus petites). De l'eau est utilisée pour fin de lubrification et surtout pour éviter l'échauffement de l'échantillon. La deuxième étape consiste en un polissage sur des tapis de poils. L'abrasif est maintenant liquide (à base d'huile) et contient des particules de diamant (donc du carbone). Le liquide est simplement déposé sur le tapis. L'opération débute par l'utilisation de particules de 9 microns et se poursuit jusqu'à l'utilisation de particules de 1 micron. Chaque étape se fait sur des tapis séparés afin d'éviter le transport d'abrasif d'un tapis à l'autre. L'utilisation d'eau est nécessaire pour aider la lubrification et pour diluer l'abrasif présent dans le tapis.

### *3.2.2 Microscopie électronique à balayage couplée EDS*

Un microscope électronique à balayage (MEB) (JOEL modèle JSM-840) fonctionnant avec une tension d'accélération de 40 kV a été utilisé (voir section 4.2). Cet instrument permet l'imagerie des échantillons en fonction des électrons secondaires ou rétrodiffusés pour des particules plus grandes que 0,5  $\mu\text{m}$ . Le MEB est couplé à un spectromètre de rayons X à dispersion des énergies (EDS) permettant l'identification et la quantification des éléments présents; mais pas le Be étant donné sa masse moléculaire trop faible.

### *3.2.3 Microscopie électronique en transmission couplée à EDS et PEELS*

Le microscope électronique en transmission (MET) (Philips 300-kV microscope; modèle CM30) complète le MEB, en permettant des analyses de particules plus petites que 0,5  $\mu\text{m}$ . La spectroscopie de la perte d'énergie des électrons transmis (PEELS) au MET est une méthode de spectrométrie mieux adaptée aux éléments légers que le EDS. Cette technique permet d'identifier les éléments en fonction de l'énergie perdue par les électrons incidents. Cette perte d'énergie est spécifique pour chaque élément chimique. La microscopie électronique en transmission nécessite de mettre la poussière en suspension dans du méthanol. Ensuite, une goutte est déposée sur une grille recouverte d'un mince film conducteur à l'aide d'une pipette. Une fois le méthanol évaporé, les particules se retrouvent fermement collées au film conducteur et sont ainsi observables au MET. Une mince lame Cu-Be est préparée à l'aide d'un faisceau ionique focalisé (modèle FB-2000A, Hitachi) qui découpe la matière à l'aide d'un faisceau d'ions de gallium (Ga). Par la suite, une microsonde de tungstène (W) et un canon à dépôt de W déplacent la portion choisie et la soude à un support.

Le spectromètre à rayons X (EDS) permet de déterminer rapidement la composition chimique d'un échantillon de façon qualitative, mais ne permet pas la détection du Be. Le spectromètre de perte d'énergie des électrons (PEELS) permet la détection du Be et a donc surtout été utilisé à cette fin. Les deux spectromètres ont été utilisés de façon complémentaire, l'un, rapide, permettant la détection d'une grande gamme d'éléments et l'autre, dont les résultats sont plus difficiles à interpréter, permettant la détection du Be.

---

### 3.2.4 Spectrométrie de masse des ions secondaires

Le spectromètre de masse des ions secondaires (SIMS-TOF) (IONTOF modèle; SIMS-TOF IV) fonctionne à l'aide d'une source de  $^{69}\text{Ga}^+$  isotopique à une énergie de 25 keV et un courant de 2,2 pA. L'image obtenue représente une échelle de 500  $\mu\text{m}$  par 500  $\mu\text{m}$ . Puisque des ions négatifs et positifs sont produits par les éléments des échantillons, les deux modes du SIMS-TOF sont utilisés pour assurer une meilleure détection. Pour les analyses au SIMS, un ruban adhésif est utilisé pour récupérer de la poussière et fixer le tout sur le support échantillon de l'appareil SIMS-TOF. Ceci permet l'obtention d'un échantillon relativement plat, nécessaire pour des observations plus détaillées.

### 3.2.5 Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique permet d'identifier les structures cristallines de composés simples ou multiples qui représentent plus de 1% de la masse de l'échantillon (Klug et al, 1974). La méthode de diffraction des rayons X est essentielle pour distinguer des phases chimiques similaires et représentent un complément aux méthodes EDS et PEELS. À l'aide de la DRX (Philips, modèle X'pert), les échantillons industriels et les standards ont été analysés.

## 4. Analyse des standards

Avant de procéder à l'analyse des échantillons industriels, les techniques ont été évaluées avec des standards contenant une quantité connue de Be. Ces analyses permettent de vérifier si les techniques utilisées peuvent détecter le Be. Le Be métal provenait de Sigma-Aldrich (Fluka product 14200, lot 296857/1), le BeO provenait également de Sigma-Aldrich (Fluka product 14260, lot 304170/1), le  $\text{BeCl}_2$  provenait lui aussi de Sigma-Aldrich (Fluka, product 14218, lot 414435/1) alors que le Cu-2%Be, and Cu-0.7%Be provenait de Brush Wellman Inc.

### 4.1 Description des standards

Les standards utilisés figurent au tableau 1. Des conditions d'analyses idéales impliquent que tous les standards aient une teneur en Be supérieure à la limite de détection des techniques utilisées (les standards ayant tous plus de 10% masse de Be).

Par contre, l'alliage Cu-Be est polyphasé, c'est-à-dire que sa microstructure est composée de plusieurs phases distinctes. La figure 1 montre la microstructure des échantillons standards Cu-2%Be et la figure 2 montre celle des échantillons standards Cu-0,7%Be. Deux phases sont présentes dans ces standards, soit la matrice composée de Cu contenant moins de 0,3% de Be en solution solide et la phase  $\gamma$  (gris) contenant entre 10,3% et 12,4% de Be. Les points noirs présents dans la matrice sont des porosités n'ayant pas une composition chimique différente.

---

Tableau 1 : Liste des standards de Be détectés par spectrométrie des électrons Auger.

Standard	Forme	%Be atomique	%Be massique	Détection du Be
Be	Poudre	100	100	Oui
BeO	Poudre	50	36	Oui
BeCl <sub>2</sub>	Poudre	33	11	Oui
Cu – 2% Be	Massif	13	2	Partielle*
Cu – 0.7% Be	Massif	5	0.7	Partielle*

\* Détection du Be dans la phase  $\gamma$  seulement (10 à 12% masse de Be)

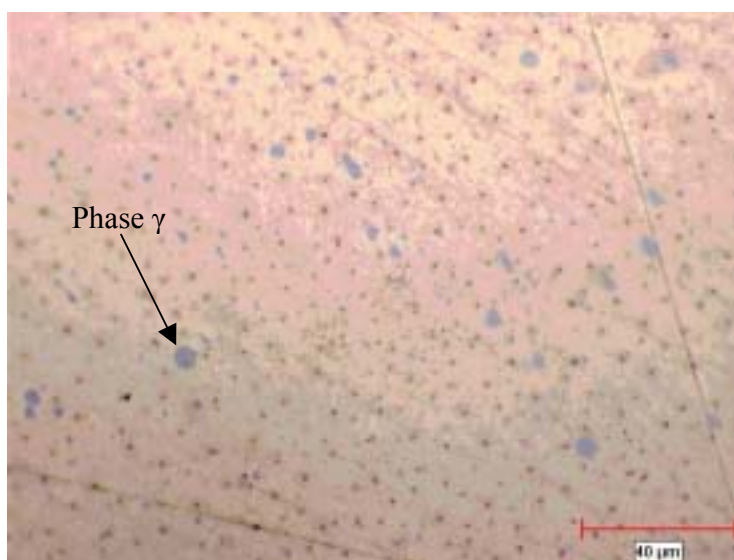


Figure 1 : Échantillon Cu – 2% Be, observé au microscope optique.

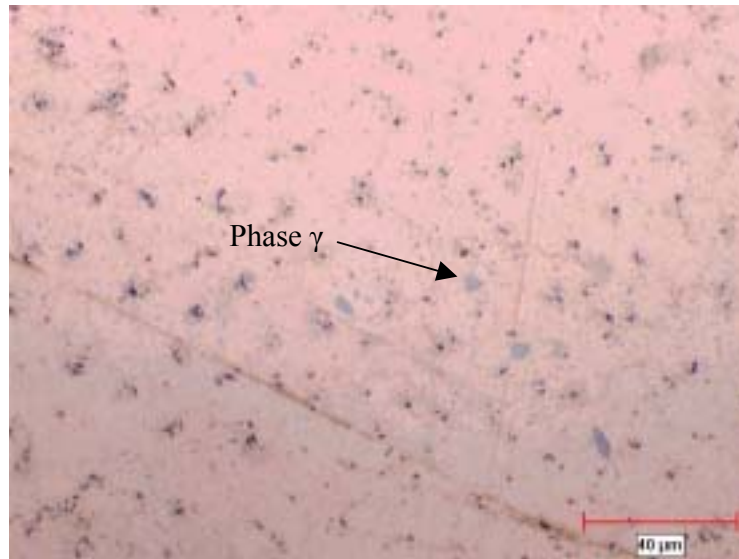


Figure 2 : Échantillon Cu – 0,7% Be, observé au microscope optique.

La figure 3 montre les phases existantes dans le système Cu-Be. La figure 4 présente quant à elle l'équilibre entre les phases en fonction de la composition chimique et de la température. À une composition donnée (abscisse) et une température donnée (ordonnée), il est possible de déterminer les phases présentes.

Ainsi, sur la figure 4, pour des concentrations en Be de 0,7% et 2% et une température ambiante (prendre 200°C sur le graphique) le diagramme indique la région (Cu) +  $\gamma$ . Ceci signifie que l'alliage est composé de ces deux phases, soit une phase riche en Cu contenant très peu de Be en solution solide (moins de 0.3%) et une phase également riche en Cu, mais contenant entre 10,3% et 12,4% de Be. Ces échantillons biphasés peuvent donc difficilement être utilisés en tant que standards. En effet, pour qu'un échantillon soit utilisé comme un standard, il doit posséder une microstructure homogène afin que les analyses puissent être utilisées à titre de référence.

H. Okamoto, 1992			
Phase	Composition, wt% Be	Pearson symbol	Space group
(Cu)	0 to 2.2	<i>cF4</i>	<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>
$\beta$	4.3 to 9.8	<i>cI2</i>	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>
$\gamma$	10.3 to 12.4	<i>cP2</i>	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>
$\delta$	~20.4 to ~38.5	<i>cF24</i>	<i>Fd<math>\bar{3}m</math></i>
( $\beta$ Be)	40.4 to 100	<i>cI2</i>	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>
( $\alpha$ Be)	57.5 to 100	<i>hP2</i>	<i>P6<math>_3</math>/mmc</i>

Figure 3 : Phases présentes dans le système Cu–Be. Les gammes de composition données dans ce tableau sont pour toutes les températures. Pour la température ambiante, voir le diagramme de phase ci-dessous.

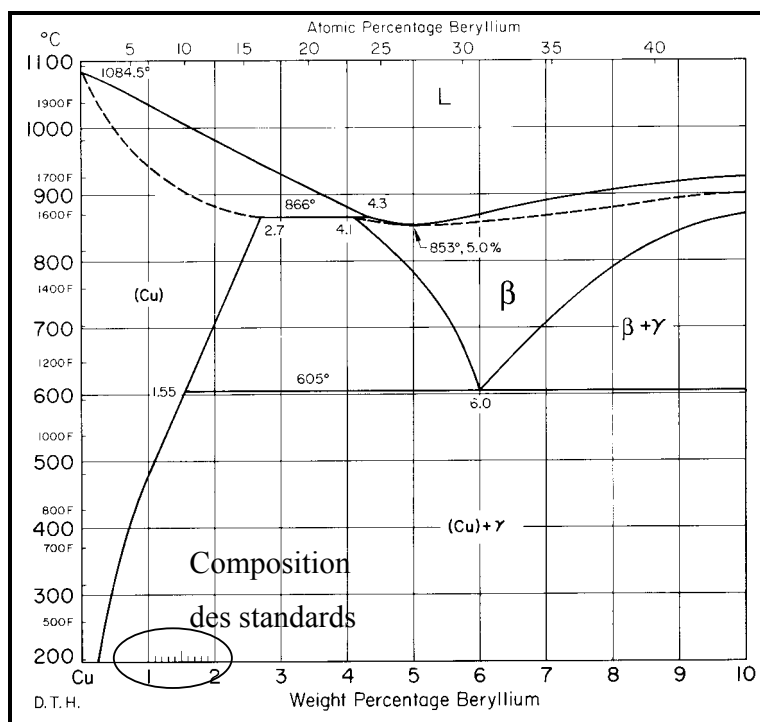


Figure 4 : Diagramme d'équilibre Cu-Be.

#### 4.2 Microscopie électronique à balayage

Au microscope Auger, le Be a été détecté dans tous les échantillons standards. Pour les standards Cu-Be (2% et 0.7% masse), le Be a été détecté seulement dans la phase  $\gamma$ . Pour les autres composés ( $\text{BeO}$  et  $\text{BeCl}_2$ ), qui sont stoechiométriques et monophasés, la détection du Be n'a pas été problématique. La tension d'accélération optimale a été déterminée en maximisant l'intensité de Be détectée sur le standard de Be pur en variant la tension d'accélération. Une intensité maximale de Be a été obtenue pour une tension d'accélération de 4 kV. Les analyses ont donc été effectuées à cette tension. Les spectres de ces analyses sont montrés aux figures 5 à 8.

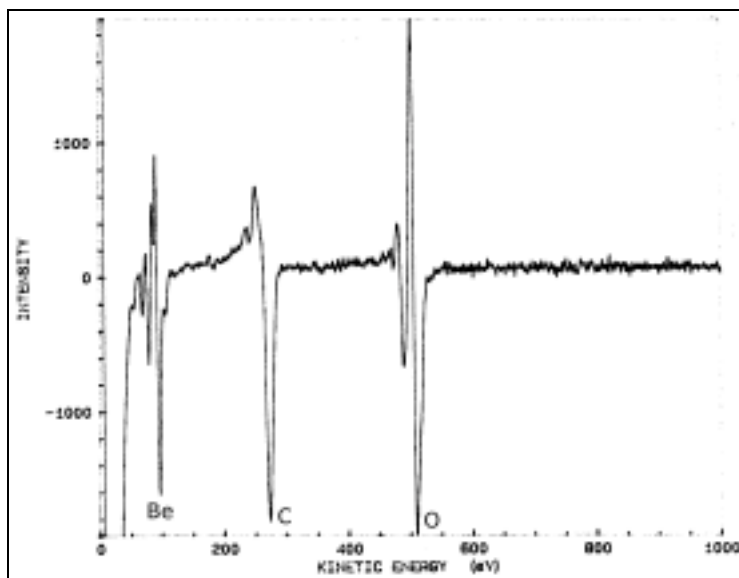


Figure 5 : Analyse de l'échantillon de Be au microscope Auger à 4 keV.

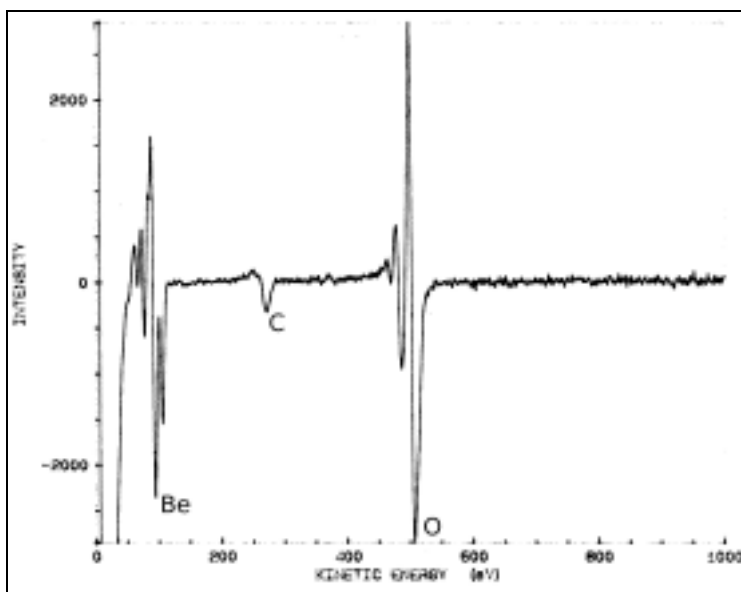


Figure 6 : Analyse de l'échantillon de BeO au microscope Auger à 4 keV.

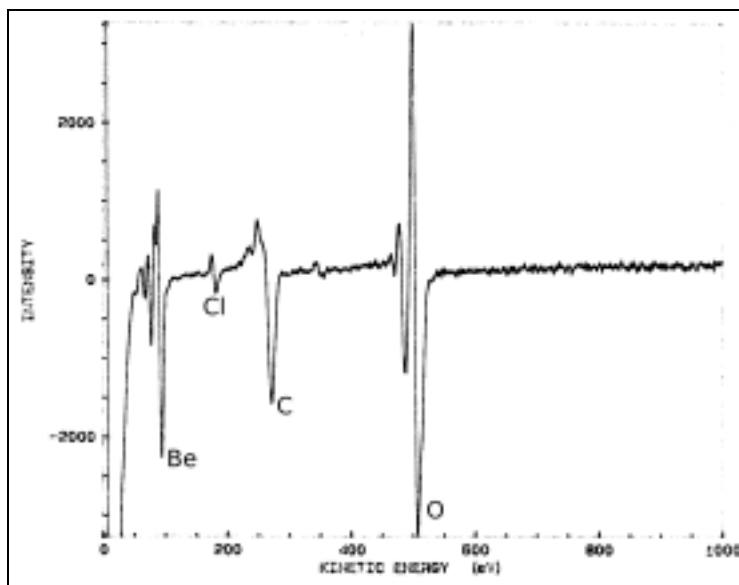


Figure 7 : Analyse de l'échantillon de  $\text{BeCl}_2$  au microscope Auger à 4 keV.

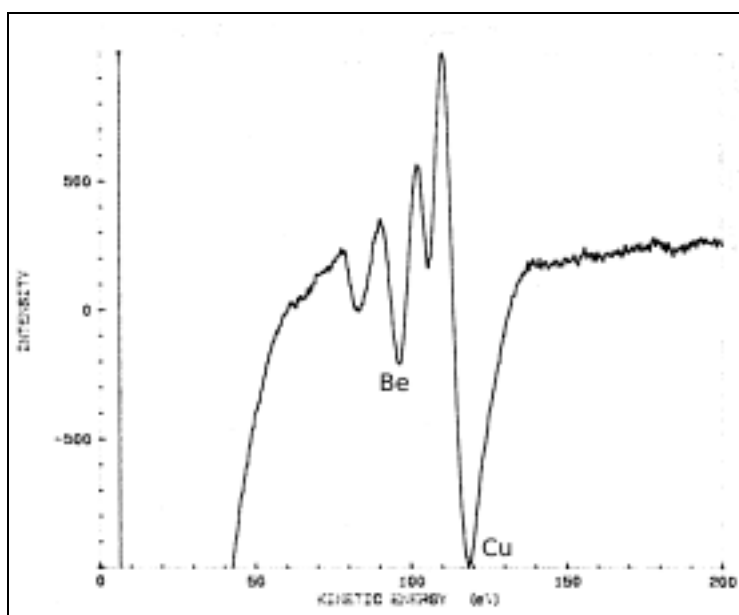


Figure 8 : Analyse de l'échantillon de Cu – 2% masse Be au microscope Auger à 4 keV.

#### 4.3 Microscopie électronique en transmission

Au microscope électronique en transmission, le Be ne peut être détecté qu'avec la spectrométrie de la perte d'énergie des électrons (PEELS). La détection de Be s'est avérée positive dans les standards sous forme de poudre (Be, BeO et  $\text{BeCl}_2$ ), mais négative dans les standards massifs de

Cu-Be (2% et 0,7% masse). Il est probable qu'aucune phase  $\gamma$  n'ait été présente sur l'échantillon analysé. En effet, puisque l'échantillon préparé mesure environ 10  $\mu\text{m}$  par 10  $\mu\text{m}$ , il est très probable qu'aucune phase  $\gamma$  riche en Be (minuscule et dispersée) ne soit présente (voir figures 1 et 2).

Les figures 9 à 11 montrent la détection du Be en PEELS au microscope électronique en transmission.

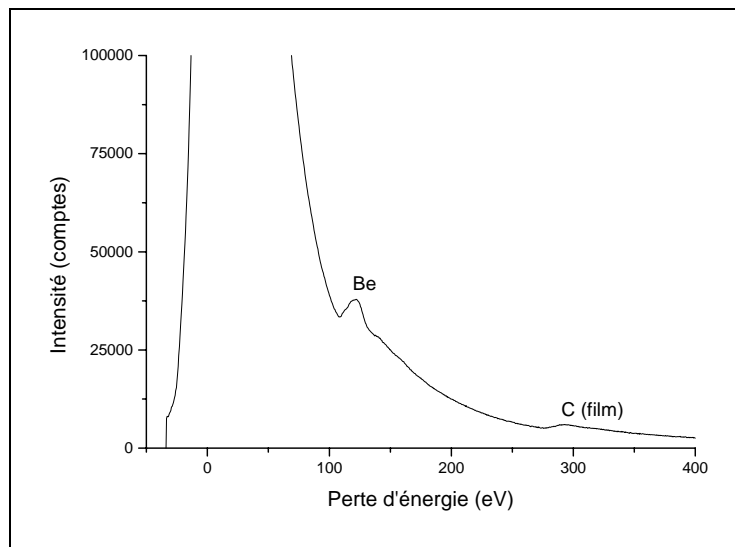


Figure 9 : Analyse de l'échantillon de Be au PEELS en microscopie électronique en transmission.

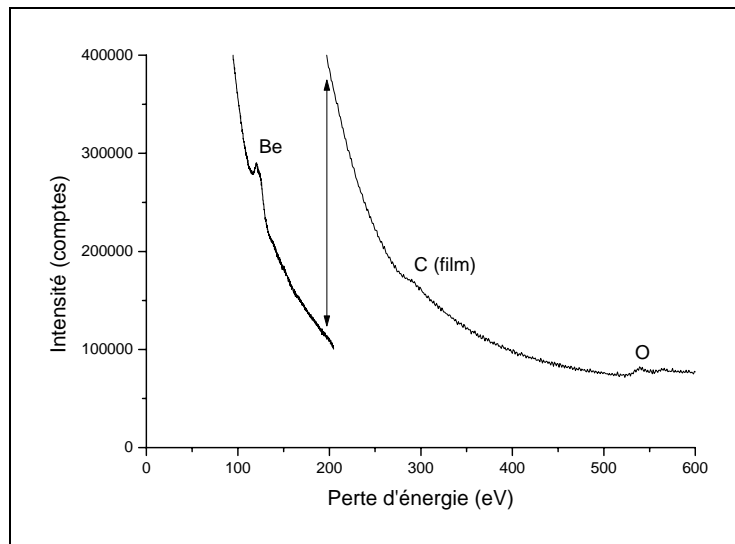


Figure 10 : Analyse de l'échantillon de BeO au PEELS en microscopie électronique en transmission.

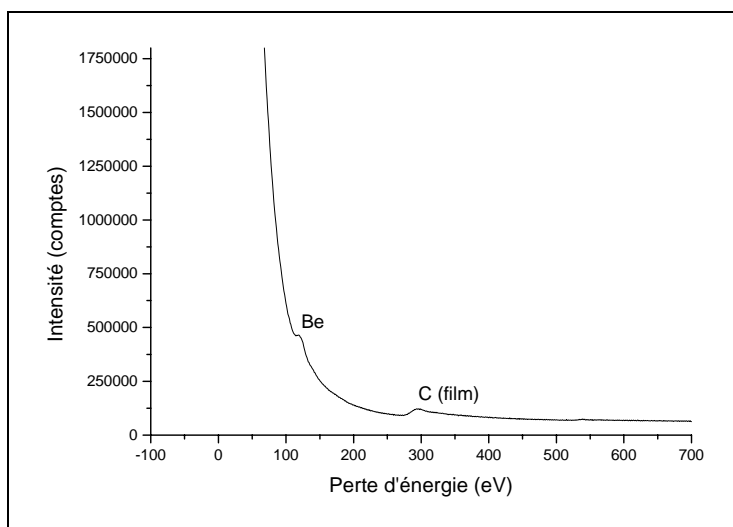


Figure 11 : Analyse de l'échantillon de  $\text{BeCl}_2$  au PEELS en microscopie électronique en transmission.

#### 4.4. Diffraction des rayons X (DRX)

Les standards ont également été analysés au diffractomètre à rayons X afin de s'assurer de leur authenticité et de notre capacité à détecter les composés de béryllium à l'aide de cette technique. Les figures 12 à 16 montrent les résultats de ces analyses. Seul le Be et le BeO ont pu être identifiés. En effet, la base de données ne contient aucune entrée sur le  $\text{BeCl}_2$ . Pour les deux standards de Cu-Be, seul le Cu fut détecté, la phase  $\gamma$  contenant le Be n'étant pas présente en assez grande quantité. Pour les standards de Be et de BeO, tous les pics présents sur le spectre correspondent bien à ces composés.

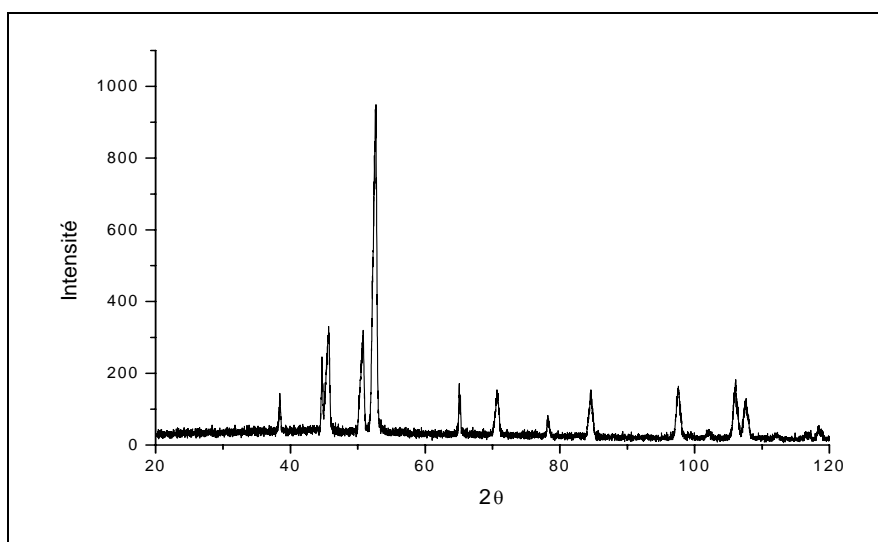


Figure 12 : Spectre de diffraction des rayons X du standard de Be. Tous les pics correspondent à l'élément Be.

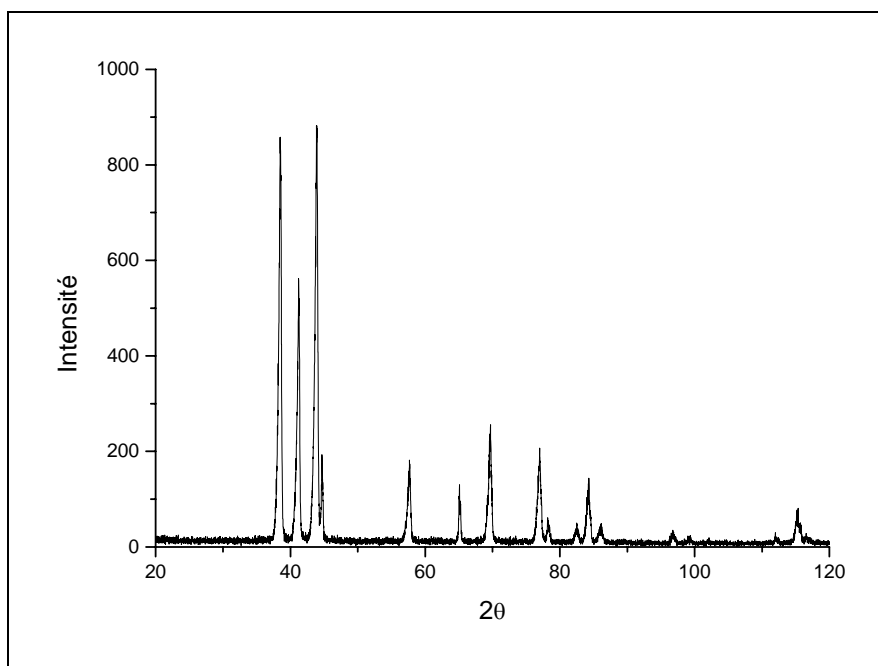


Figure 13 : Spectre de diffraction des rayons X du standard de BeO. Tous les pics correspondent au composé BeO.

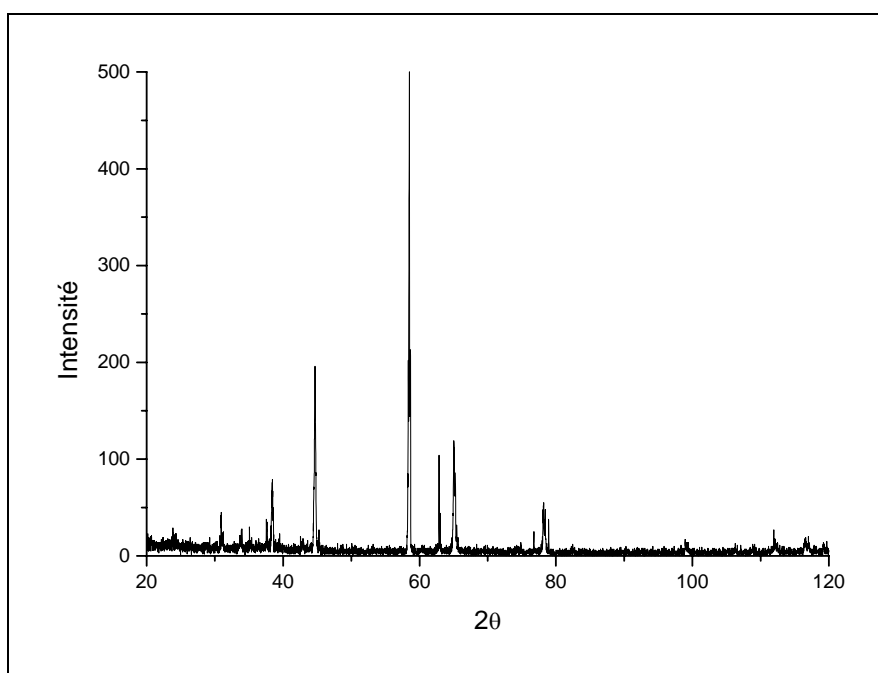


Figure 14 : Spectre de diffraction des rayons X du standard de BeCl<sub>2</sub>. Ce composé ne figure pas dans la base de données PDF (Powder Diffraction File).

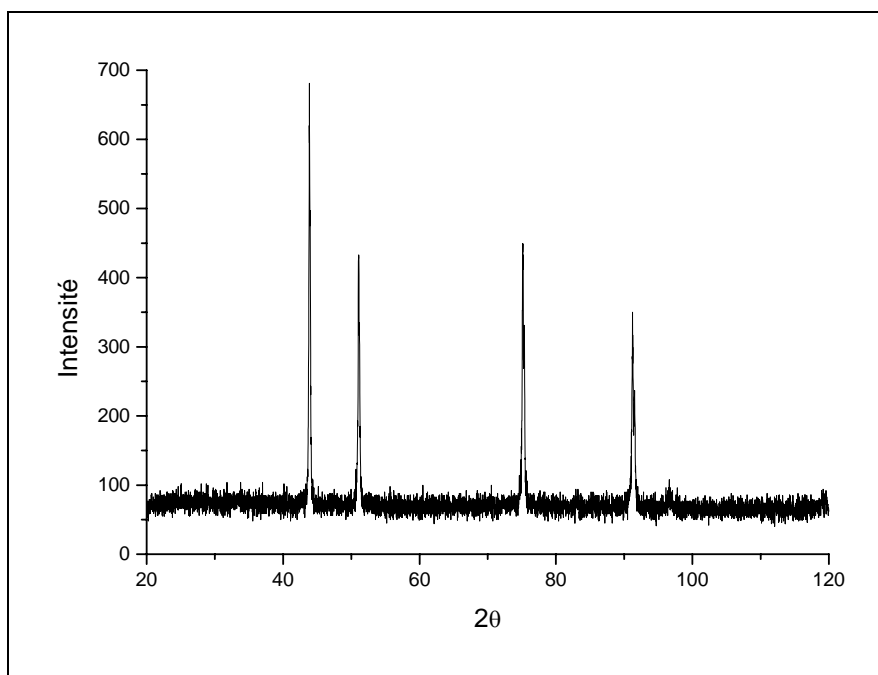


Figure 15 : Spectre de diffraction des rayons X du standard de Cu-Be (2% masse). Seuls les pics du cuivre sont visibles. Ceux de la phase  $\gamma$  ne sont pas détectés étant donné la faible présence de cette phase.

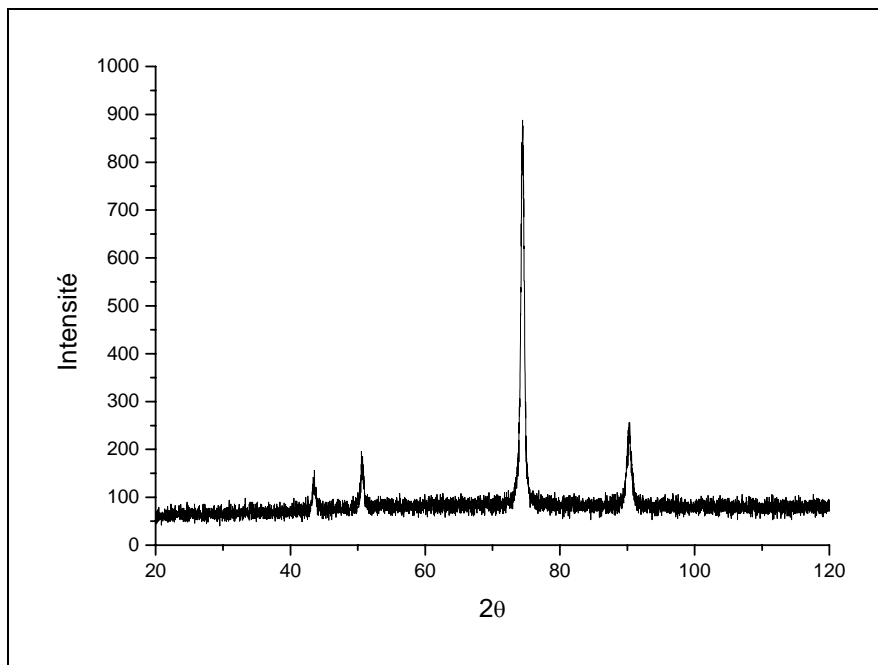


Figure 16 : Spectre de diffraction des rayons X du standard de Cu-Be (0,7% masse). Seul les pics du cuivre sont visibles. Ceux de la phase  $\gamma$  ne sont pas détectés étant donné la faible présence de cette phase.

## 5. Analyse des échantillons industriels

La section suivante montre les résultats obtenus avec les échantillons industriels. Bien qu'aucun Be n'ait été détecté avec les trois techniques utilisées, des photos des particules ainsi que des analyses montrant leur composition chimique sont montrées.

Les résultats du tableau 2 montrent les analyses chimiques des échantillons obtenus à l'aide de INAA (sauf pour le Be, en SAAF et ICP-MS). Les échantillons contiennent en moyenne moins de 0,01% de Be.

Tableau 2 : Composition chimique des échantillons industriels (ppm).

Élément	AI-1	AI-3	AI-4	AI-6	AI-8	AI-9
Al	385898	234896	272007	20141	239070	168861
Na	107744	134234	103671	10313	164477	98544
Cu	< 350	< 190	< 290	978	< 230	< 300
Fe	691	10231	35889	493023	2110	20524
Ca	6300	12961	12414	7971	19024	11775
Mg	6559	3133	< 2600	103298	3075	5768
Cl	402	2007	2448	32105	1435	679
Ni	39	1048	351	946	1749	445
Be	<b>80</b>	<b>79</b>	<b>60</b>	<b>146</b>	<b>58</b>	<b>68</b>
Total	≈ 59%	≈ 48%	≈ 50%	≈ 72%	≈ 53%	≈ 37%

### 5.1 Diffraction des rayons X

Les échantillons ont été analysés au diffractomètre à rayons X afin de tenter de détecter un composé contenant du Be et aussi d'identifier les principaux composés constituant les échantillons. Cette technique, basée sur la diffraction des rayons X, détecte les structures cristallines présentes dans l'échantillon. Les structures cristallines peuvent être des composés contenant plusieurs éléments différents ou des éléments purs. Pour être détectée, une structure cristalline doit représenter au moins 1 % masse de l'échantillon.

La figure 17 montre le spectre obtenu sur l'échantillon Al-1 (39% Al, 11% Na). Ce spectre montre la présence de cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), d'un oxyde de Ca et Al ( $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ ) et d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Aucun composé contenant du Be n'a été identifié sur ce spectre.

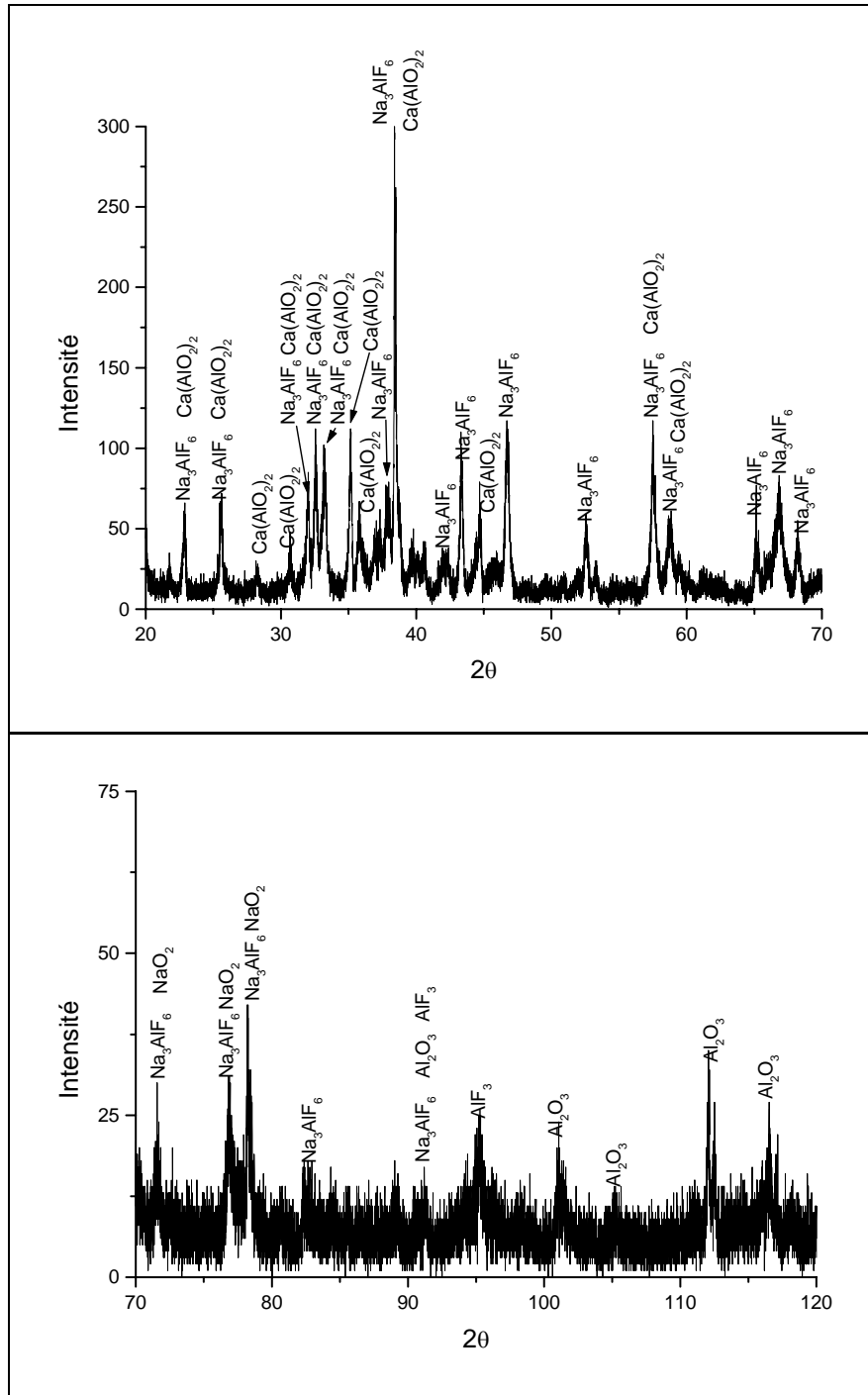


Figure 17 : Spectre de diffraction des rayons X obtenu avec l'échantillon Al-1.

La figure 18 montre le spectre obtenu sur l'échantillon Al-3 (23% Al, 13% Na, 1% Fe, 1% Ca). On y détecte uniquement de la cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) et de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

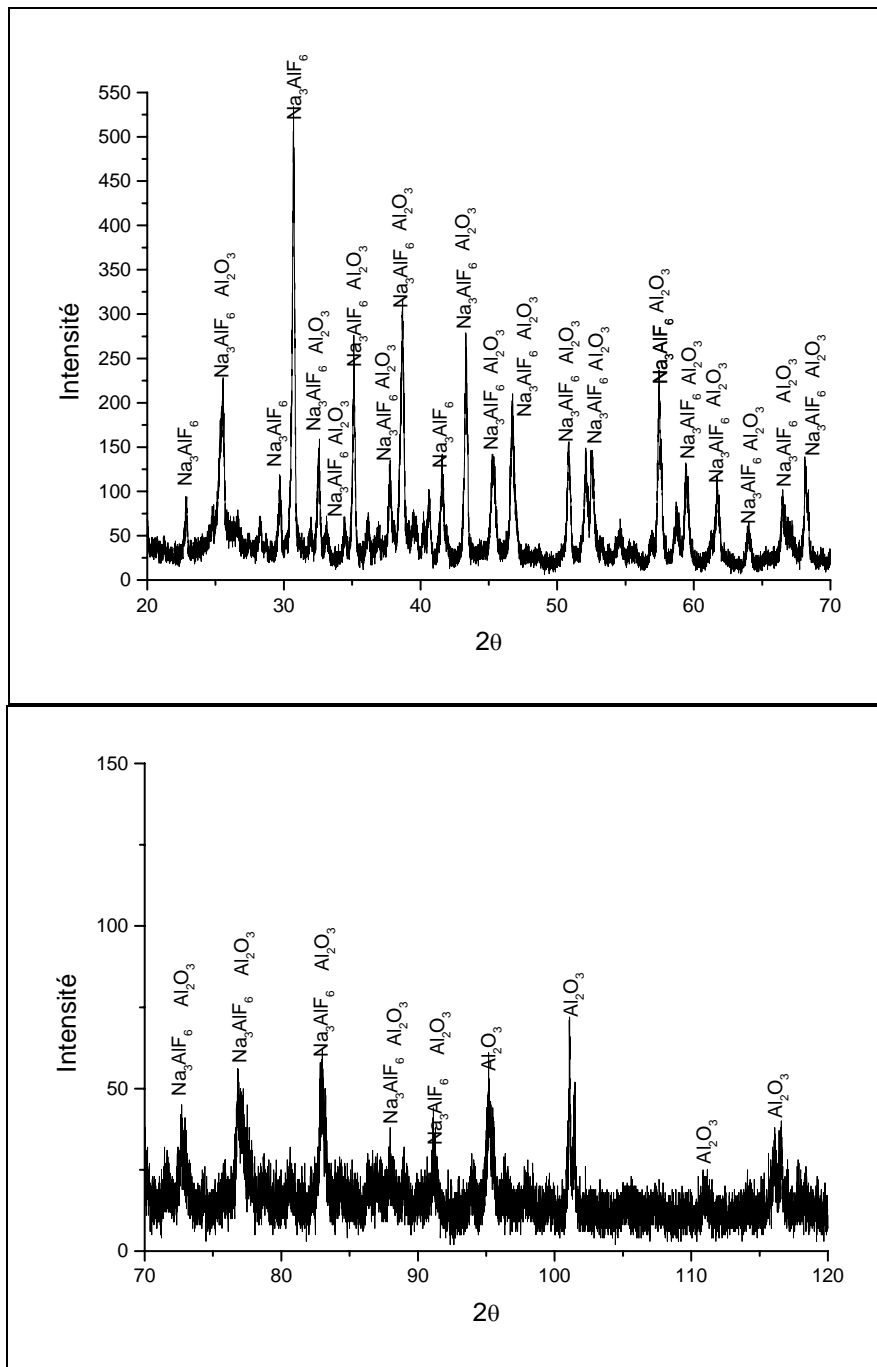


Figure 18 : Spectre de diffraction des rayons X obtenu avec l'échantillon Al-3.

La figure 19 montre le spectre obtenu sur l'échantillon Al-4 (27% Al, 10% Na, 4% Fe, 1% Ca). Encore une fois, la cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) et de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sont détectés uniquement.

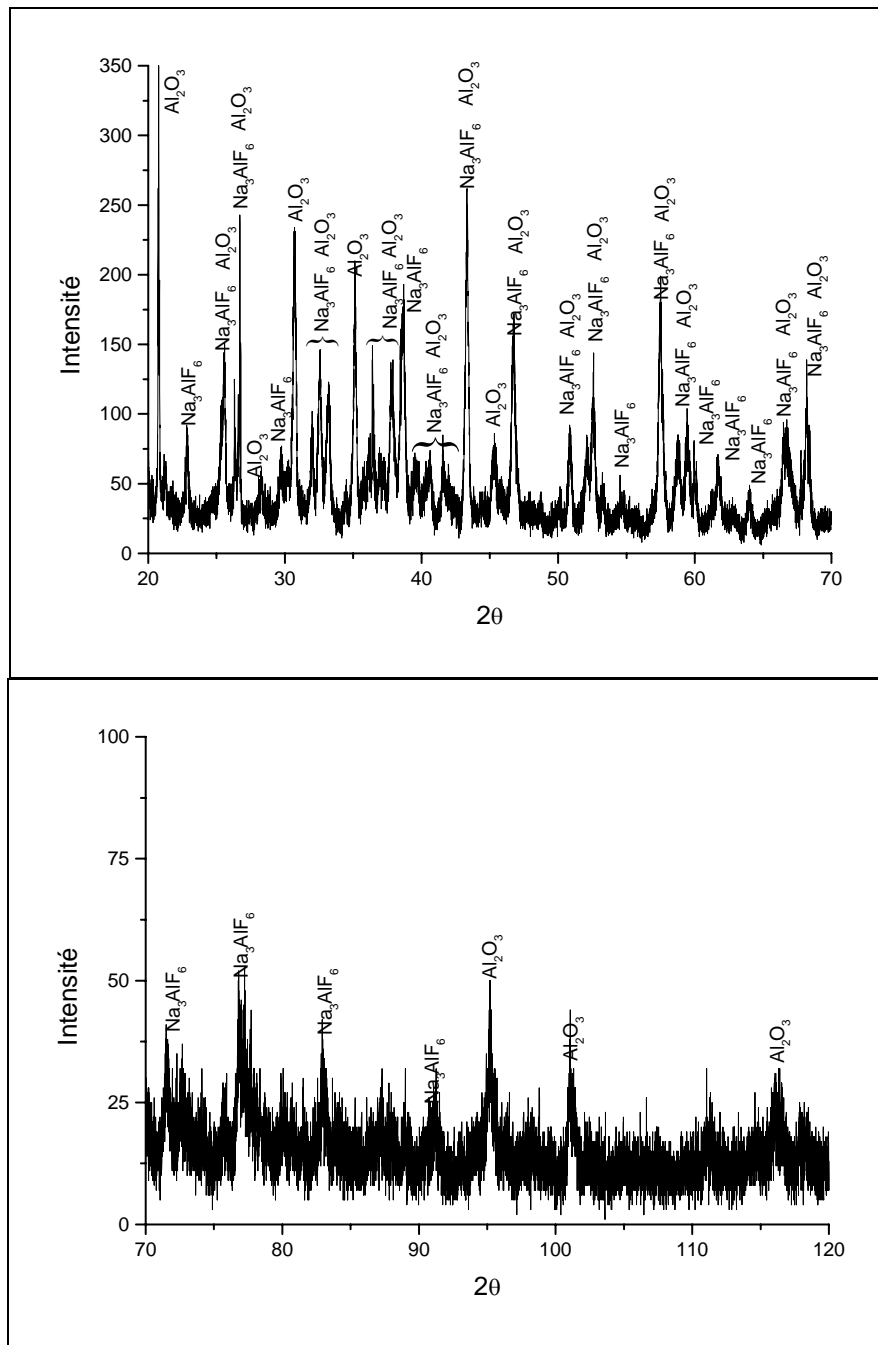


Figure 19: Spectre de diffraction des rayons X obtenu avec l'échantillon Al-4.

La figure 20 montre le spectre obtenu sur l'échantillon Al-6 (49% Fe, 10% Mg, 3% Cl, 2% Al, 1% Na). De ce spectre nous concluons la présence de fluorure de lithium (LiF) et de cryolite (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>), mais d'aucun composé contenant du Be. De plus, aucun composé contenant du Fe et Mg n'a été détecté, ces éléments étant pourtant présents en concentrations élevées dans la poussière. Il est plausible que cet échantillon ait été contaminé par une substance contenant beaucoup de Fe et de Mg et que ces particules ne se soient pas trouvées dans le porte-échantillon

lors des analyses. En effet, cet échantillon est constitué de particules beaucoup plus grossières que les autres échantillons. De plus, la morphologie et la taille des particules ne sont pas homogènes ce qui rend possible une forte ségrégation lors de l'échantillonnage pour les analyses.

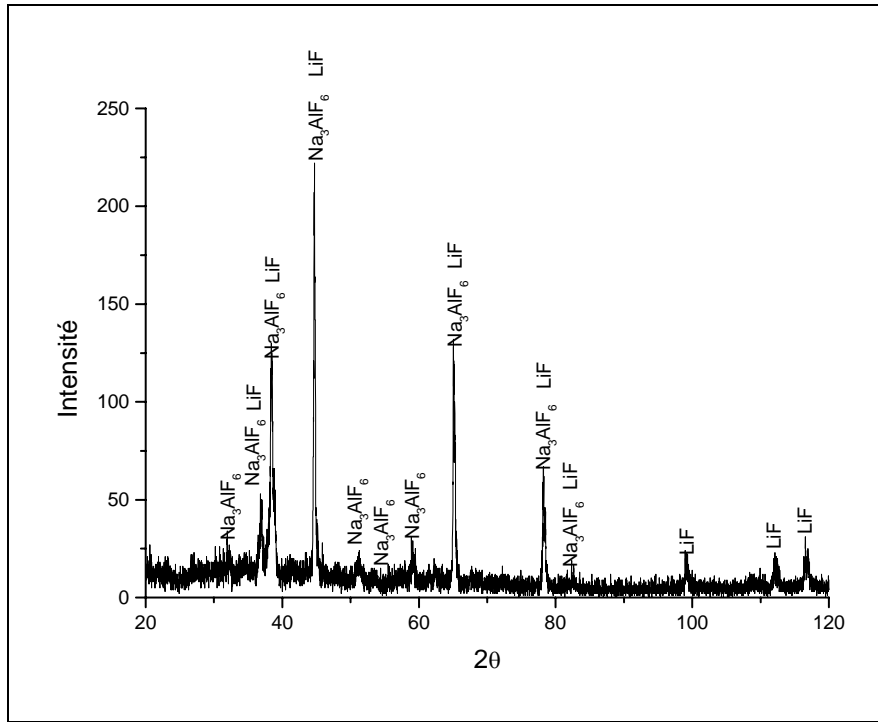


Figure 20 : Spectre de diffraction des rayons X obtenu avec l'échantillon Al-6.

La figure 21 montre le spectre obtenu sur l'échantillon Al-8 (24% Al, 16% Na, 2% Ca). Seul de la cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) et de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ont été détectés, mais quelques pics de faible intensité n'ont pu être identifiés, suggérant la présence d'au moins un autre composé en proportion considérable.

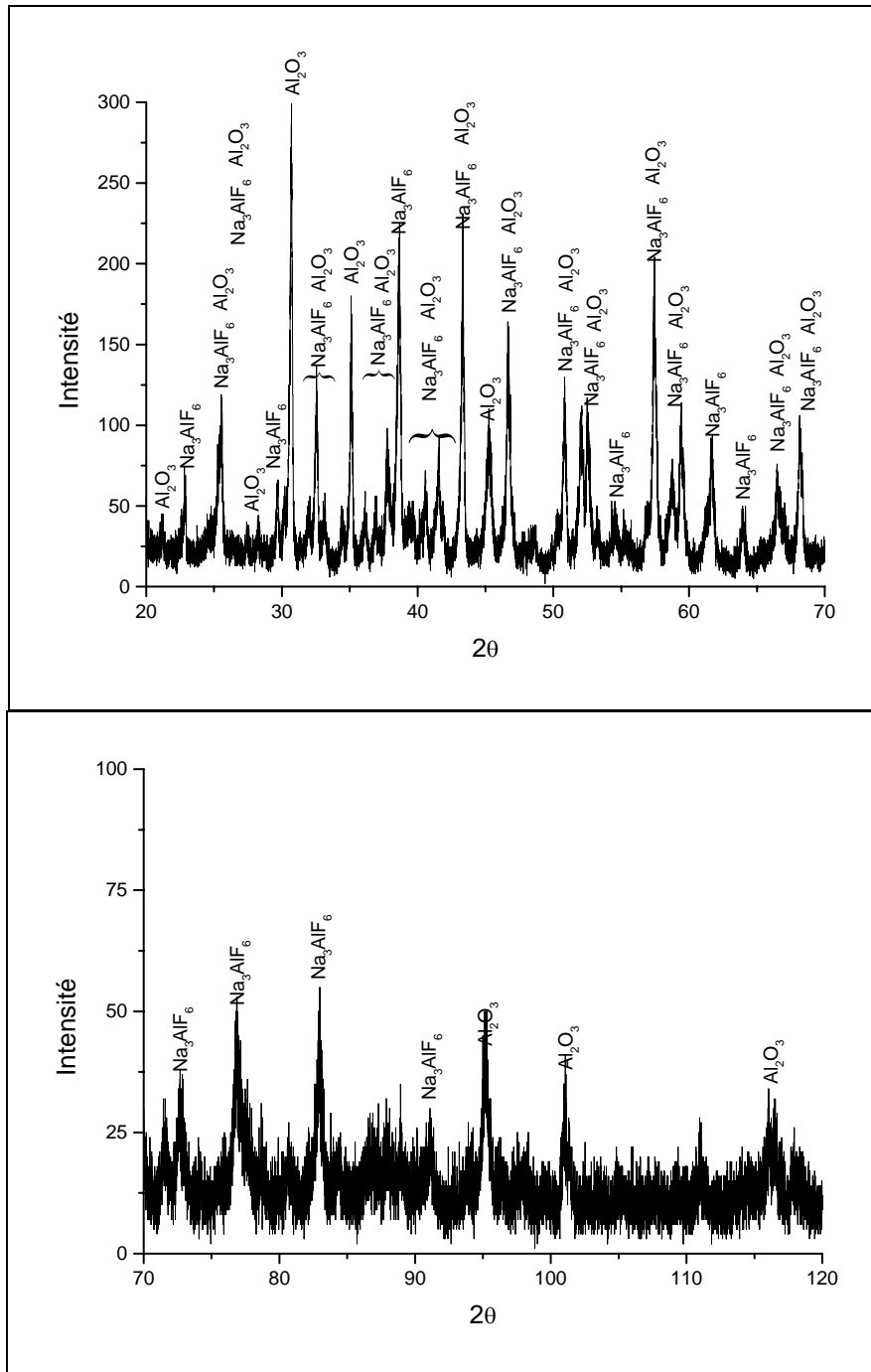


Figure 21 : Spectre de diffraction des rayons X obtenu avec l'échantillon Al-8.

La figure 22 montre le spectre obtenu sur l'échantillon Al-9 (17% Al, 10% Na, 2% Fe, 1% Ca). Tous les pics sont associés à la cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) et l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

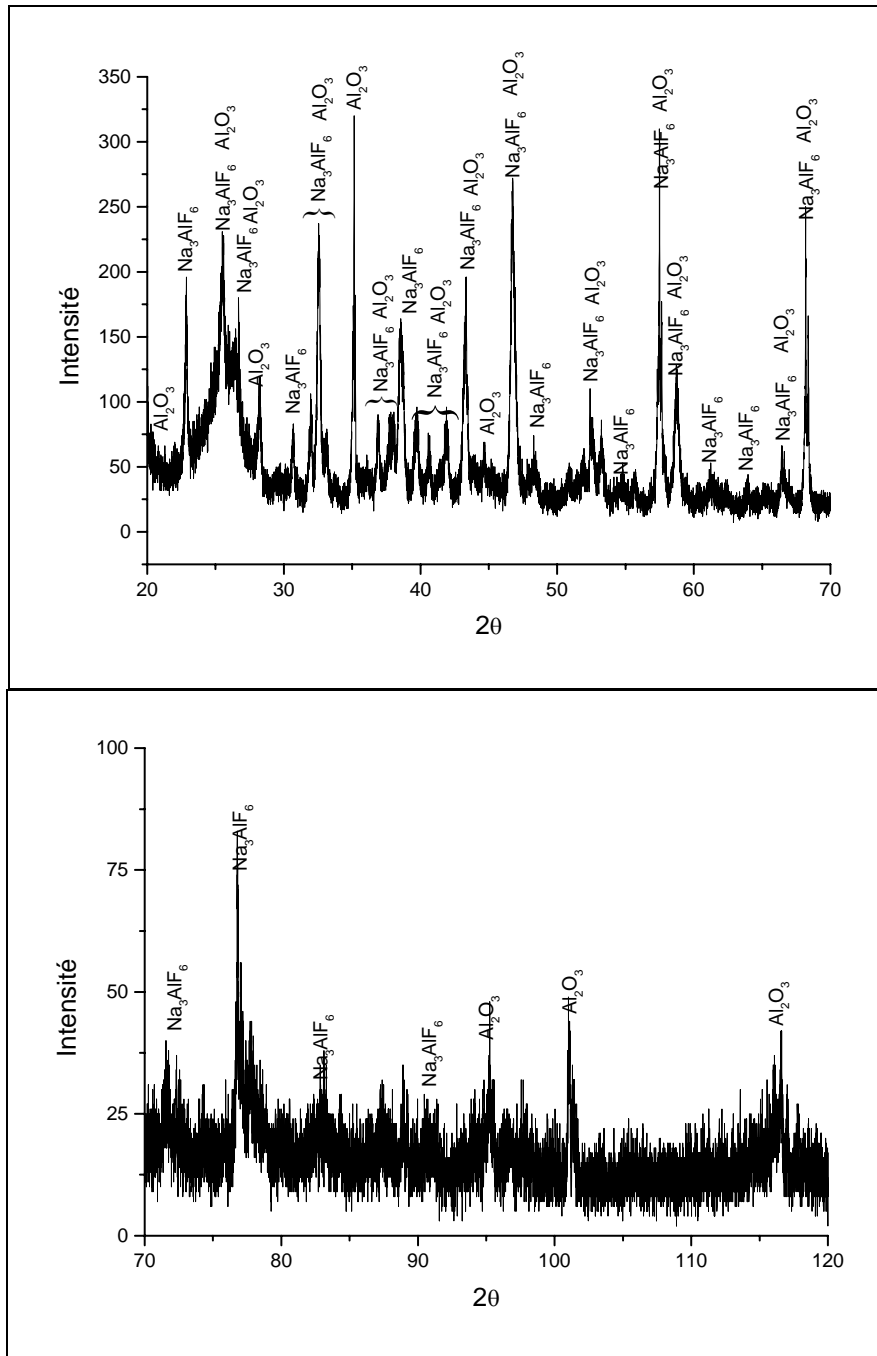


Figure 22 : Spectre de diffraction des rayons X obtenu avec l'échantillon AI-9.

### 5.1.1 Résumé des analyses au DRX

Le tableau 3 montre les composés détectés par les analyses de DRX. Le composé Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (cryolite) a été détecté dans tous les échantillons et le composé Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alumine) a également été détecté dans tous les échantillons, sauf l'échantillon AI-6. Un autre composé (Ca(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) fut détecté dans l'échantillon AI-1, ainsi que du fluorure de lithium (LiF) dans l'échantillon AI-6.

Tableau 3 : Composés détectés par diffraction des rayons X.

Analyse chimique par diffraction des rayons X						
Échantillon	Al-1	Al-3	Al-4	Al-6	Al-8	Al-9
Composés détectés	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> , Ca(AlO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> , LiF	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Bien qu'aucun Be n'ait été détecté, les analyses par DRX ont permis d'identifier les principaux éléments et composés présents dans les poussières. Cette information sera utile pour les analyses comparatives avec les autres techniques. Hormis l'échantillon Al-6, ces analyses sont généralement en accord avec les résultats des analyses par INAA.

### 5.2 Microscopie électronique en transmission

Les figures suivantes (23 à 32) montrent des particules de poussière des échantillons industriels photographiées au microscope électronique en transmission (MET). Les photos sont accompagnées des spectres rayons X montrant la composition chimique des particules photographiées. Beaucoup de spectres PEELS ont également été acquis sur ces particules, mais le Be n'a jamais été détecté.

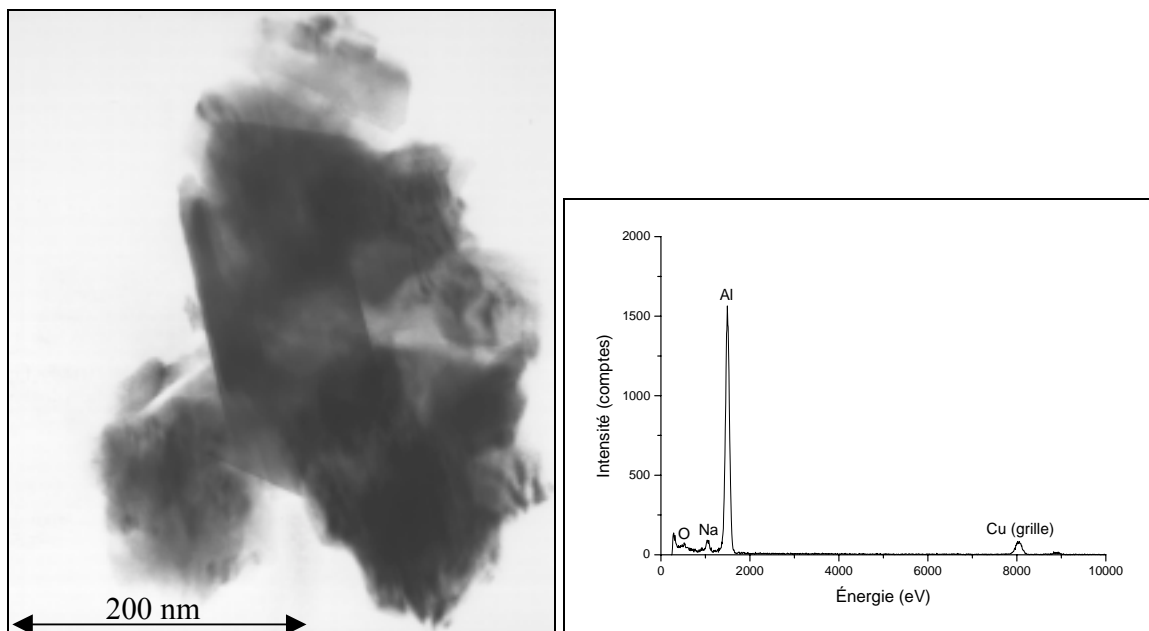
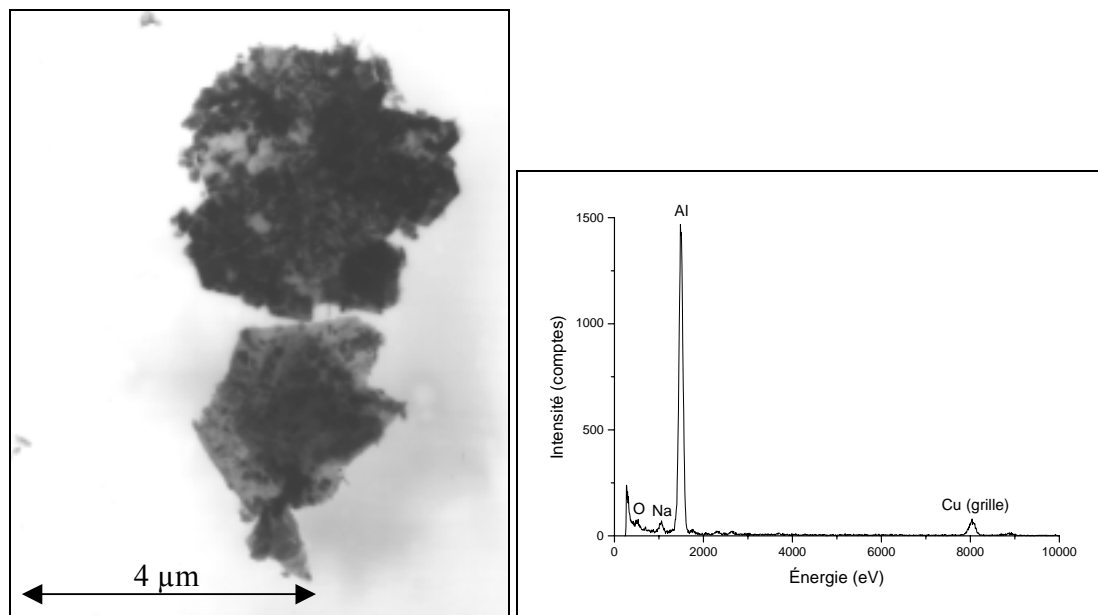
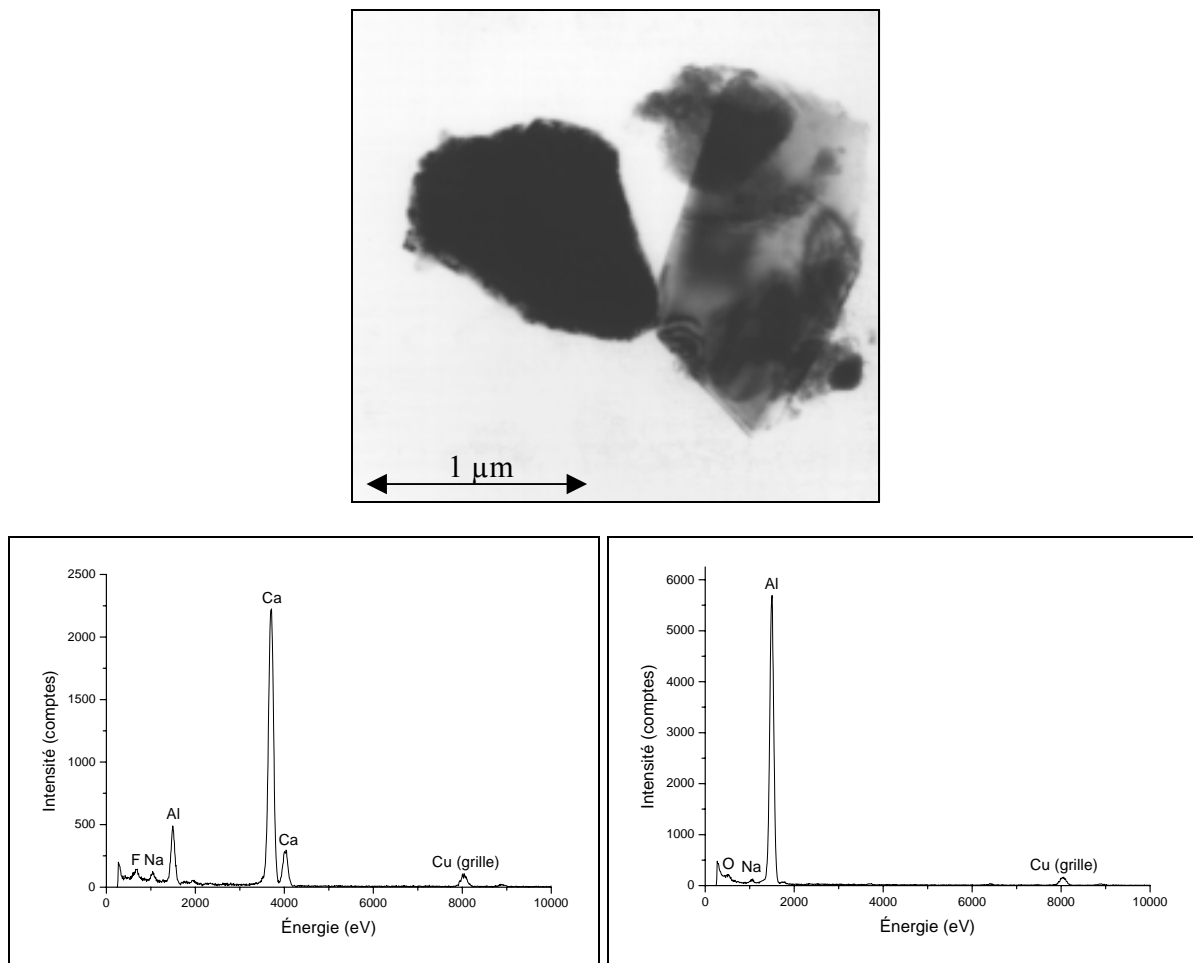


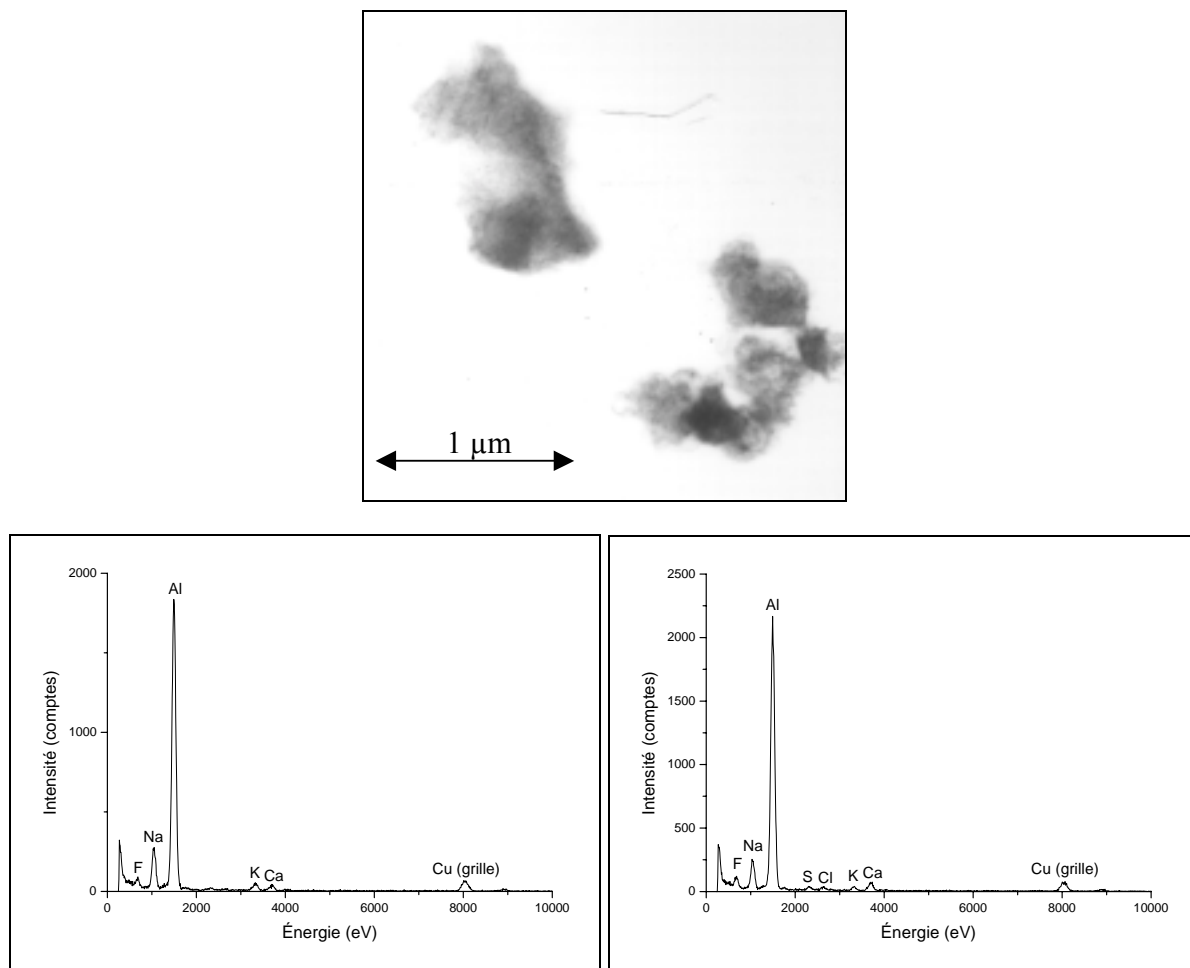
Figure 23 : Échantillon Al-1 observé au microscope électronique en transmission et analysé par spectrométrie des rayons X.



**Figure 24 : Échantillon Al-1 observé au microscope électronique en transmission et analysé par spectrométrie des rayons X.**



**Figure 25 : Échantillon Al-3 observé au microscope électronique en transmission et analysé par spectrométrie des rayons X.**



**Figure 26 : Échantillon Al-3 observé au microscope électronique en transmission et analysé par spectrométrie des rayons X.**

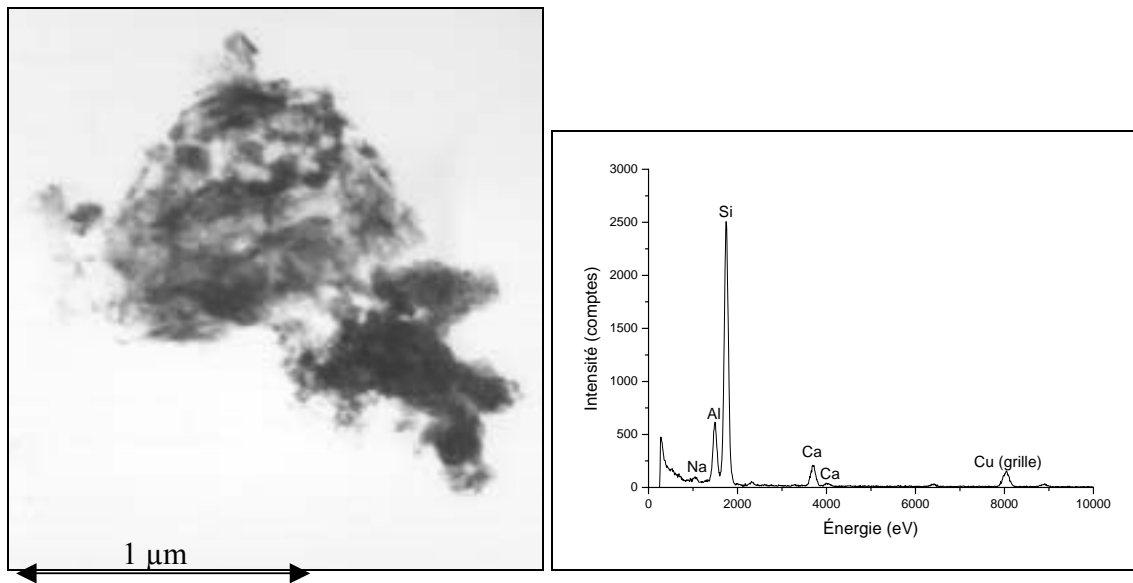


Figure 27 : Échantillon Al-4 observé au microscope électronique en transmission et analysé par spectrométrie des rayons X.

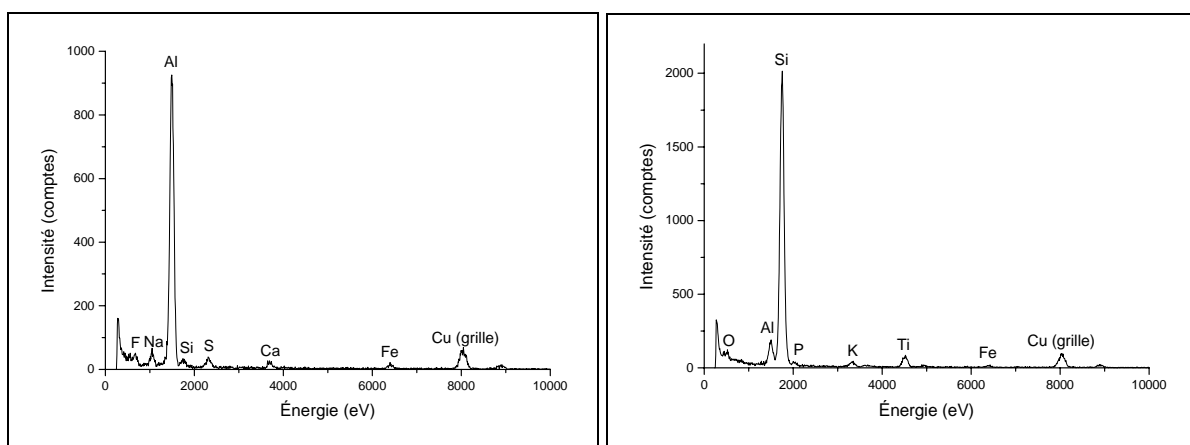
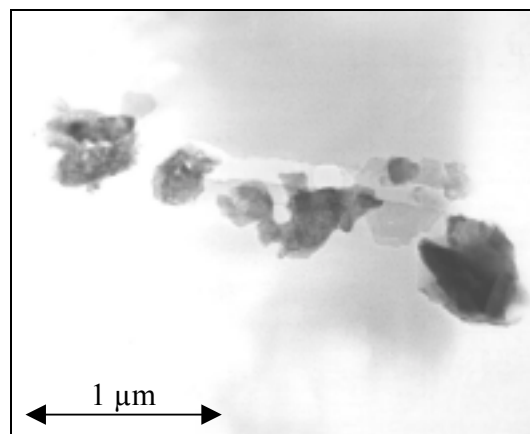


Figure 28 : Échantillon Al-4 observé au microscope électronique en transmission et analysé par spectrométrie des rayons X.

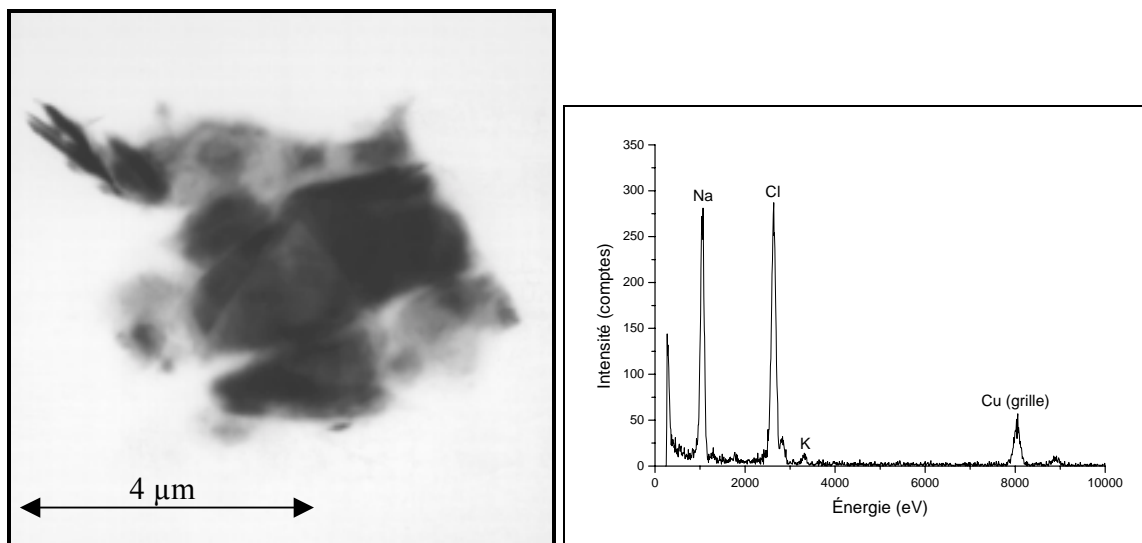


Figure 29 : Échantillon Al-6 observé au microscope électronique en transmission et analysé par spectrométrie des rayons X.

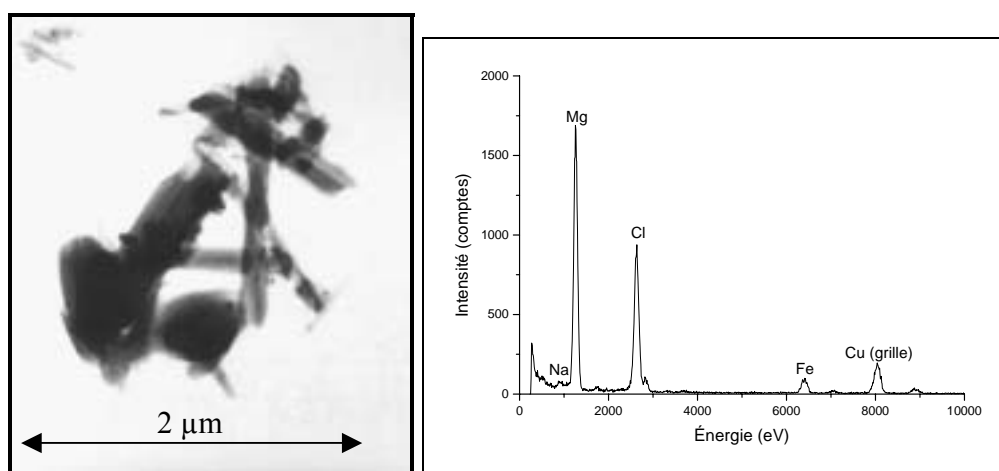
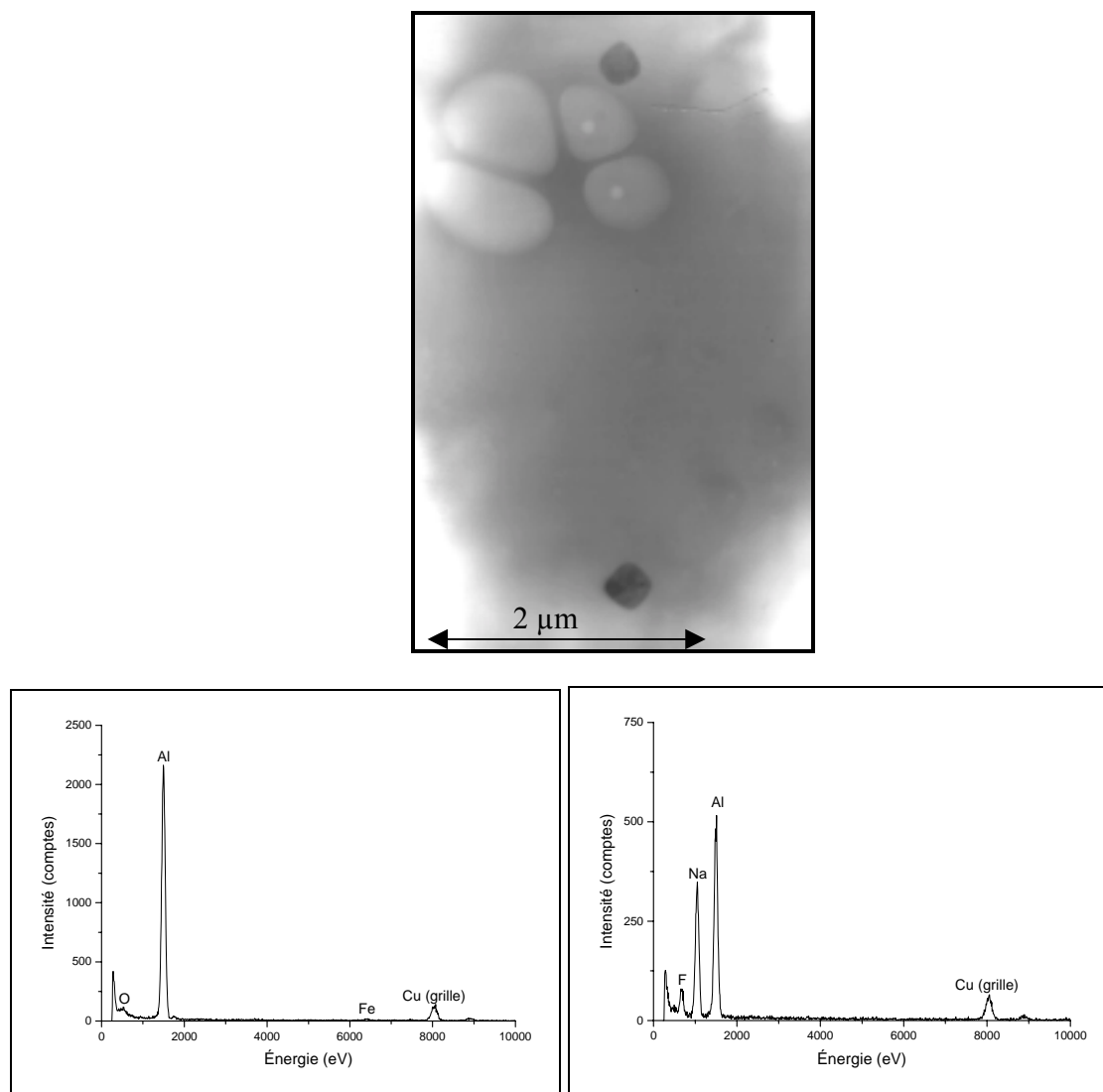
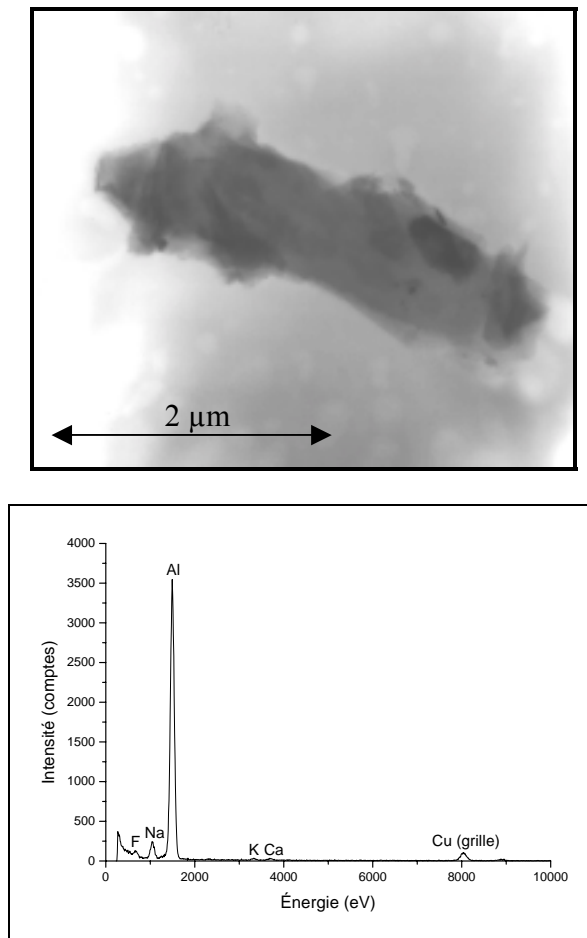


Figure 30 : Échantillon Al-6 observé au microscope électronique en transmission et analysé par spectrométrie des rayons X.



**Figure 31 : Échantillon Al-8 observé au microscope électronique en transmission et analysé par spectrométrie des rayons X.**



**Figure 32 : Échantillon Al-9 observé au microscope électronique en transmission et analysé par spectrométrie des rayons X.**

### *5.2.1 Résumé des analyses au MET*

Le tableau 4 montre les principaux éléments détectés lors des analyses effectuées au MET. Les éléments détectés correspondent bien aux composés détectés avec la DRX, à l'exception du Li qui ne peut être détecté avec la spectrométrie des rayons X au MET. Il y a également eu détection de Si et Mg dans les échantillons Al-4 et Al-6 respectivement. Aucun composé détecté par DRX ne contient ces éléments.

**Tableau 4 : Résumé des analyses effectuées au microscope électronique en transmission et comparaison avec les composés détectés par diffraction des rayons X.**

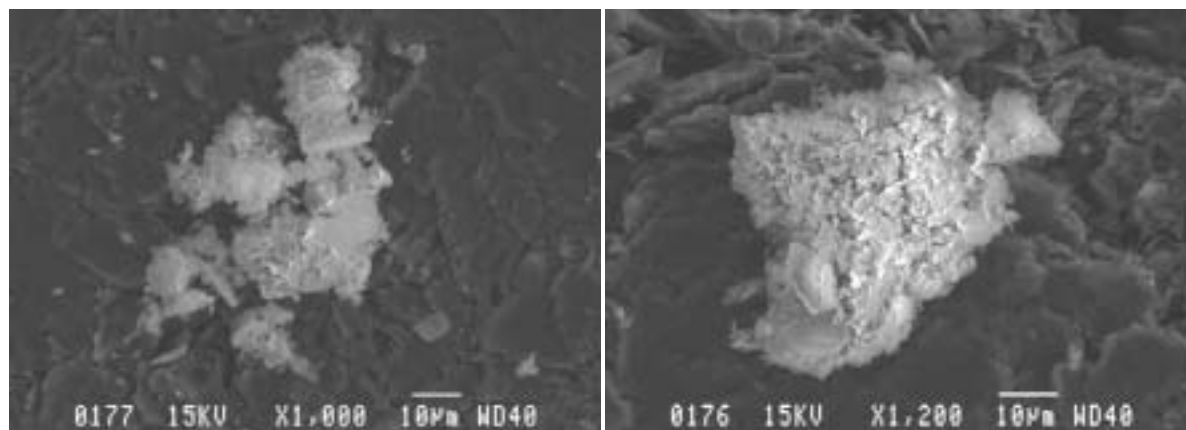
Analyse chimique par spectrométrie des rayons X au microscope électronique en transmission						
Échantillon	Al-1	Al-3	Al-4	Al-6	Al-8	Al-9
Éléments présents (en ordre décroissant)	Al, Na, peu de O, F	Al, Ca, Na, F	Si, Al, Ca, F, peu de O	Na, Cl, Mg	Al, Na, F, peu de O	Al, Na, F
Composés détectés au diffractomètre	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , LiF	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$

### 5.3 Spectrométrie des électrons Auger

L'analyse des standards à l'aide de cette technique démontre que la détection du Be est possible pour des teneurs en Be d'environ 10% masse (phase  $\gamma$  du Be-Cu et  $\text{BeCl}_2$ , voir tableau 1). Par contre, aucun Be n'a été détecté à l'aide de la spectrométrie des électrons Auger sur les échantillons industriels. Les teneurs en Be des régions analysées sont donc sous la limite de détection de la technique Auger. Dans le cas où le Be serait concentré dans certaines régions et que ces régions aient une teneur en Be supérieure à la limite de détection, la très faible probabilité de localiser une de ces régions rend la détection du Be très improbable. De plus, rien n'indique que ces régions aient une teneur en Be supérieures à la limite de détection.

### 5.4 Microscopie électronique à balayage

Puisqu'aucun Be n'a été détecté par spectrométrie des électrons Auger, les échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage (MEB) afin de les photographier et d'obtenir leur composition chimique globale par spectrométrie des rayons X. Cette technique ne permet pas la détection de Be, dû à la faiblesse de l'énergie des rayons x du Be, mais constitue une méthode complémentaire permettant de déterminer la composition chimique typique des particules des poussières. Les figures 33 à 44 montrent ces résultats.



**Figure 33: Échantillon Al-1 observé au microscope électronique à balayage (électrons secondaires).**

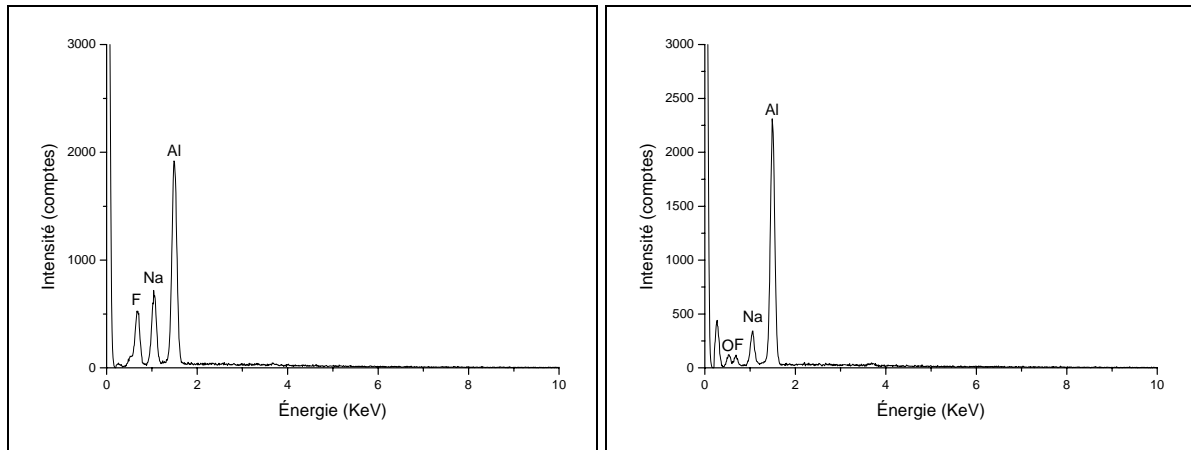


Figure 34 : Échantillon Al-1 analysé par spectrométrie des rayons X.

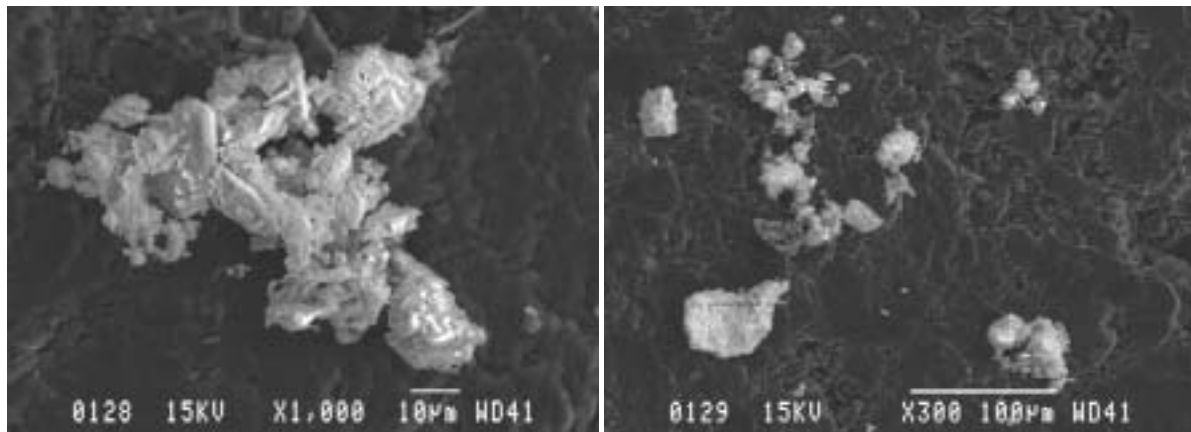


Figure 35 : Échantillon Al-3 observé au microscope électronique à balayage (électrons secondaires).

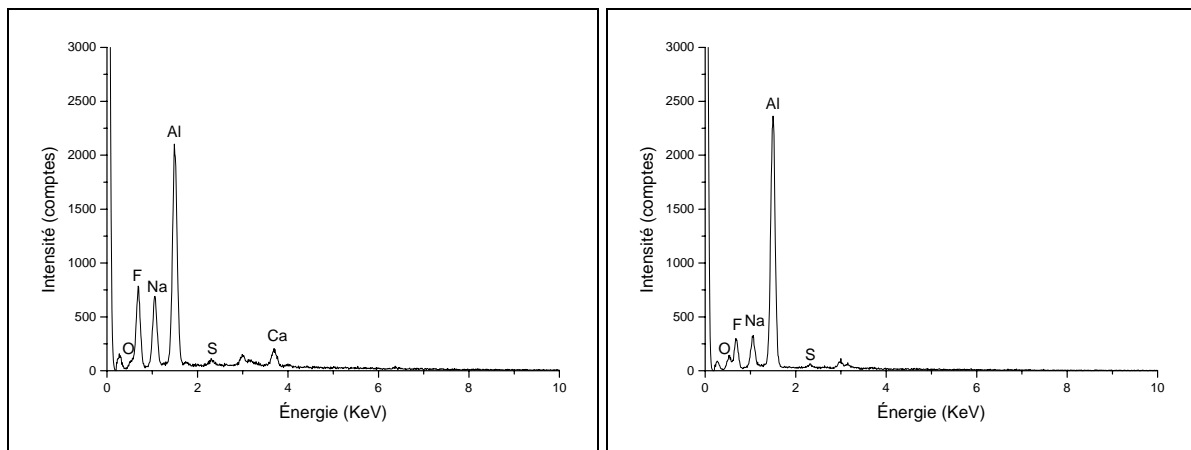


Figure 36 : Échantillon Al-3 analysé par spectrométrie des rayons X

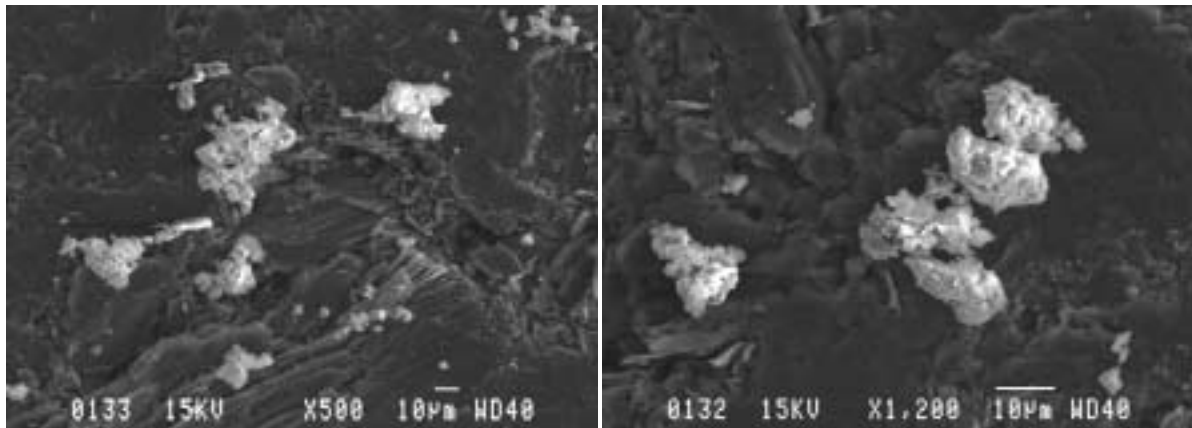


Figure 37 : Échantillon Al-4 observé au microscope électronique à balayage (électrons secondaires).

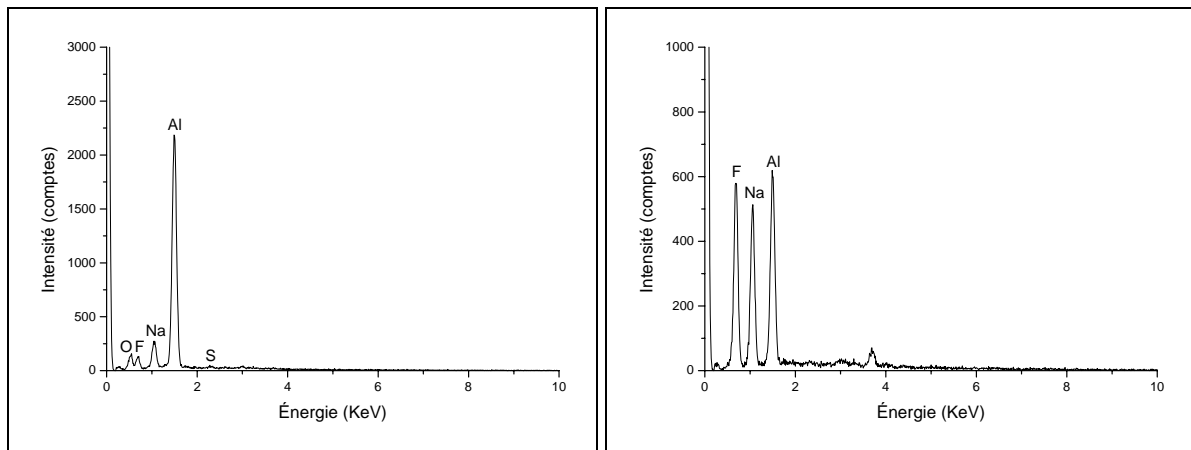


Figure 38 : Échantillon Al-4 analysé par spectrométrie des rayons X.

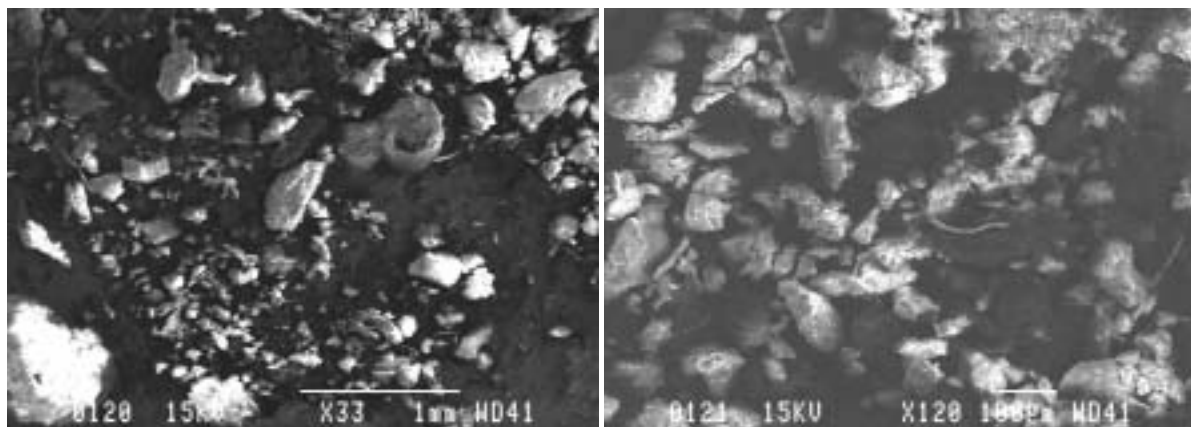


Figure 39 : Échantillon Al-6 observé au microscope électronique à balayage (électrons secondaires).

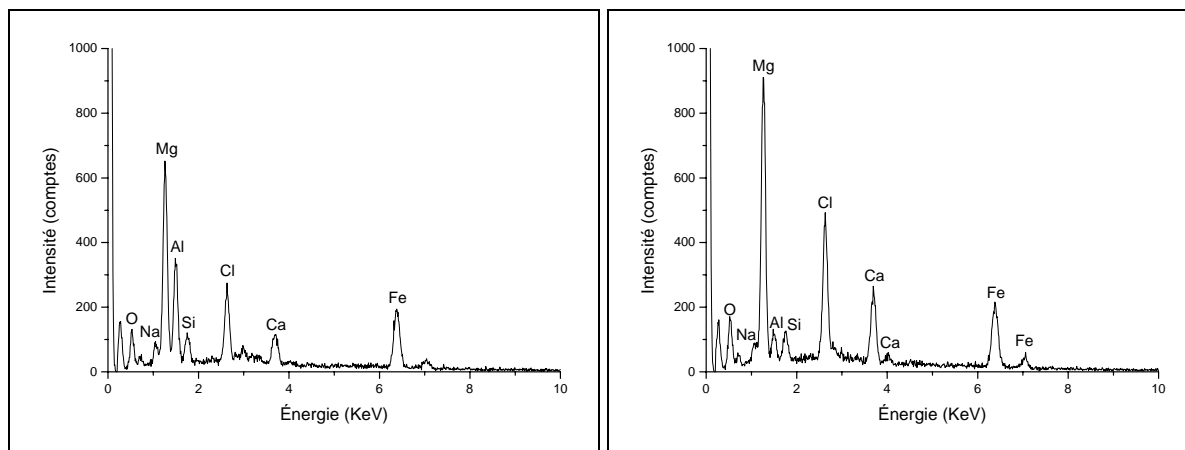


Figure 40 : Échantillon Al-6 analysé par spectrométrie des rayons X.

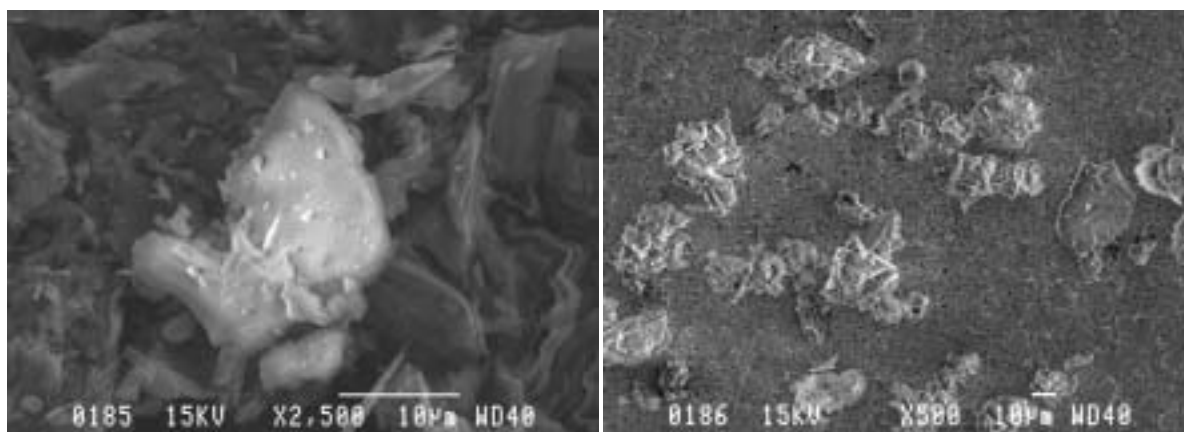


Figure 41 : Échantillon Al-8 observé au microscope électronique à balayage (électrons secondaires).

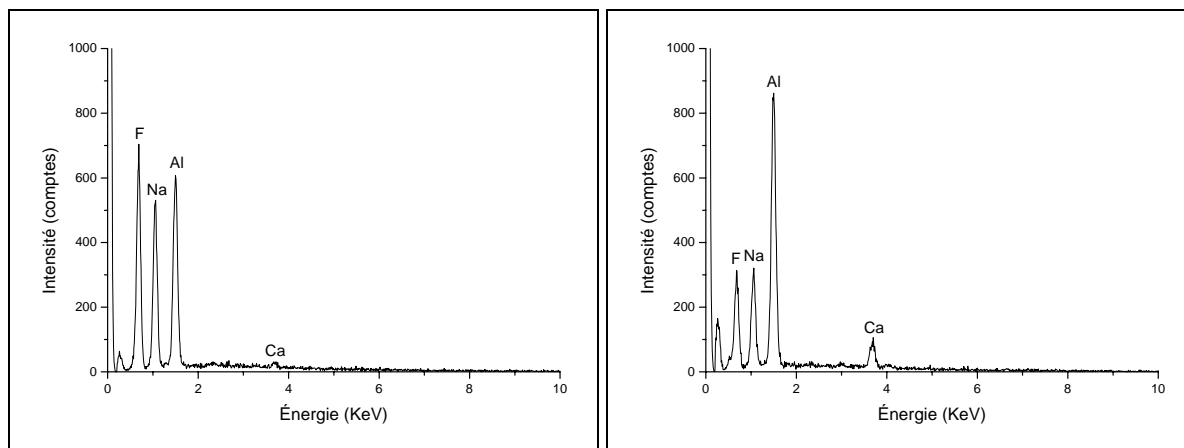


Figure 42 : Échantillon Al-8 analysé par spectrométrie des rayons X.

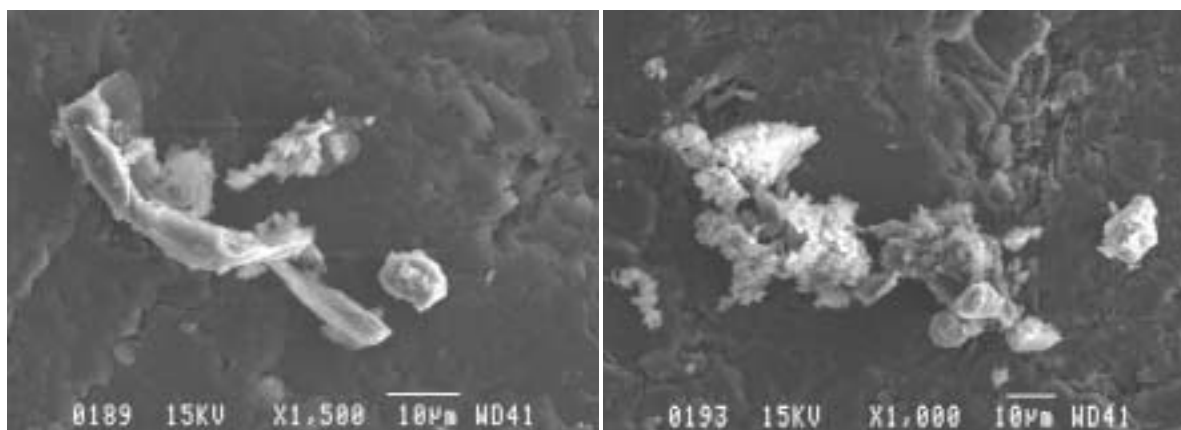


Figure 43 : Échantillon Al-9 observé au microscope électronique à balayage (électrons secondaires).

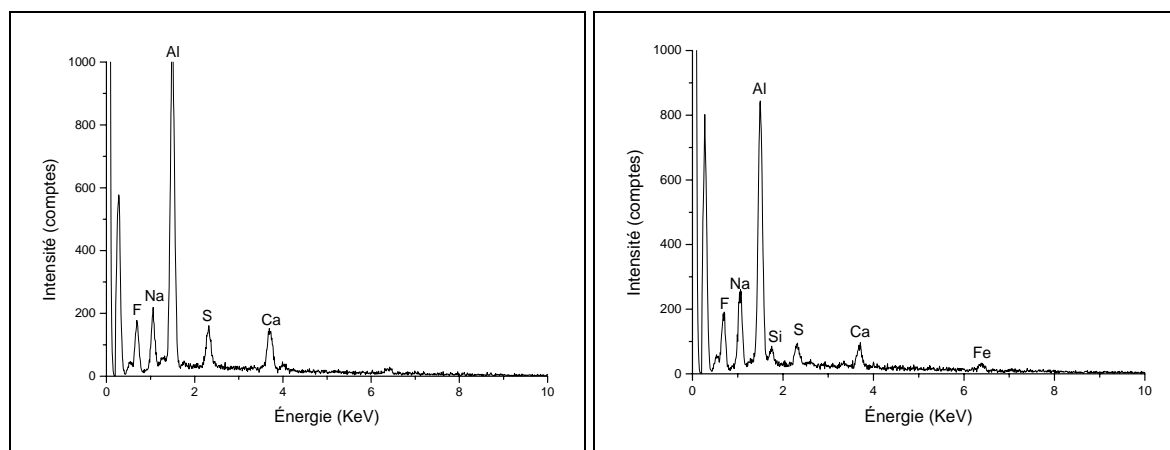


Figure 44 : Échantillon Al-9 analysé par spectrométrie des rayons X.

### 5.4.1 Résumé des analyses au MEB

Le tableau 5 montre les principaux éléments détectés au MEB. Pour la plupart des échantillons, ces analyses sont en accord avec les composés détectés par DRX. Les éléments détectés dans l'échantillon Al-6 sont plus en accord avec ceux détectés par INAA qu'avec les composés détectés par DRX.

**Tableau 5 : Résumé des analyses effectuées au microscope électronique à balayage et comparaison avec les composés détectés par diffraction des rayons X.**

Analyse chimique par spectrométrie des rayons X au MEB						
Échantillon	Al-1	Al-3	Al-4	Al-6	Al-8	Al-9
Éléments présents (en ordre décroissant)	Al, Na, F, O	Al, Na, F, Ca, O	Al, Na, F, O	Mg, Cl, Ca, Al, Fe, Si, O	Al, Na, F, Ca	Al, Na, F, Ca, S
Composés détectés au diffractomètre	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , LiF	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$

### 5.5 Analyses au SIMS-TOF

Étant donné les très faibles concentrations de Be dans les échantillons industriels (variant entre 58 et 146 ppm), ceux-ci ont été analysés au SIMS-TOF. Les standards n'ont pas fait l'objet d'une évaluation par cette méthode. Selon le fabricant, cette technique possède une limite de détection de l'ordre de quelques parties par milliard. Cette limite de détection se traduit par un signal lumineux sur les cartographies. Les figures 45 à 56 montrent les cartographies réalisées à l'aide de cette technique pour les éléments d'intérêt. Les régions plus claires montrent des concentrations plus élevées pour l'élément cartographié alors que les régions noires montrent que l'élément n'a pas été détecté. L'intensité des signaux traduit une présence accrue de l'élément et/ou des variations de distance entre les particules et le détecteur.

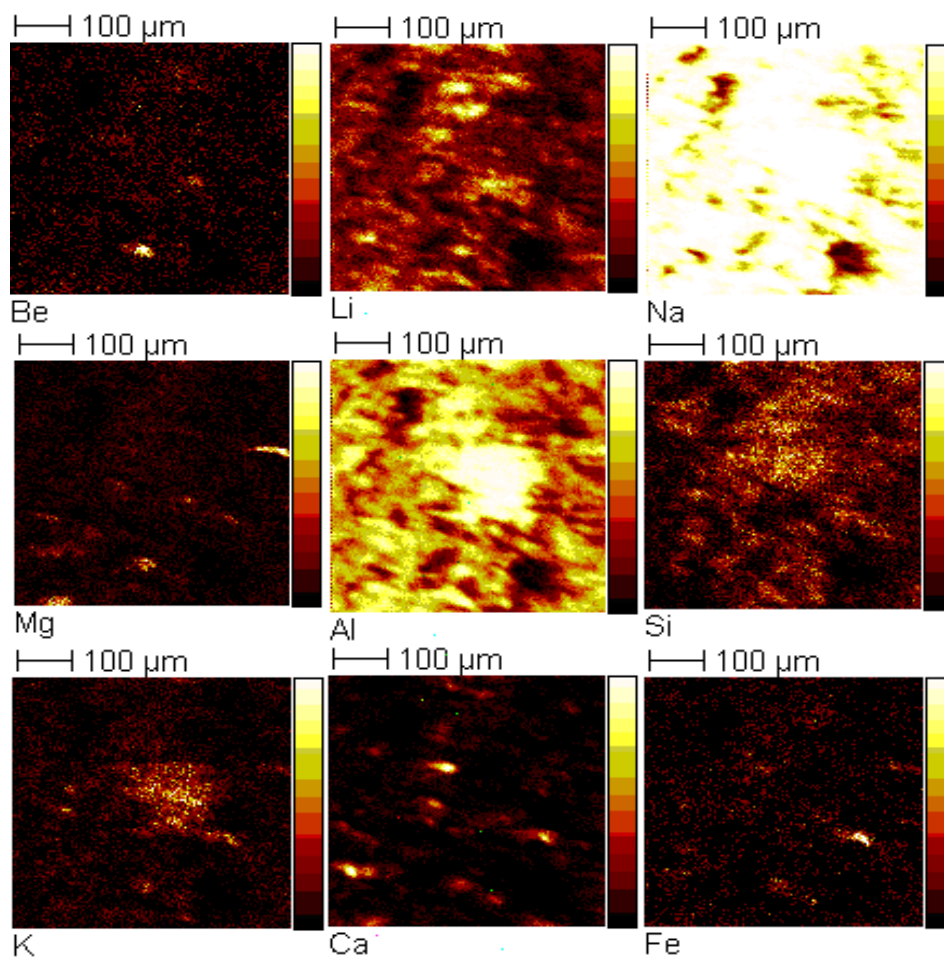
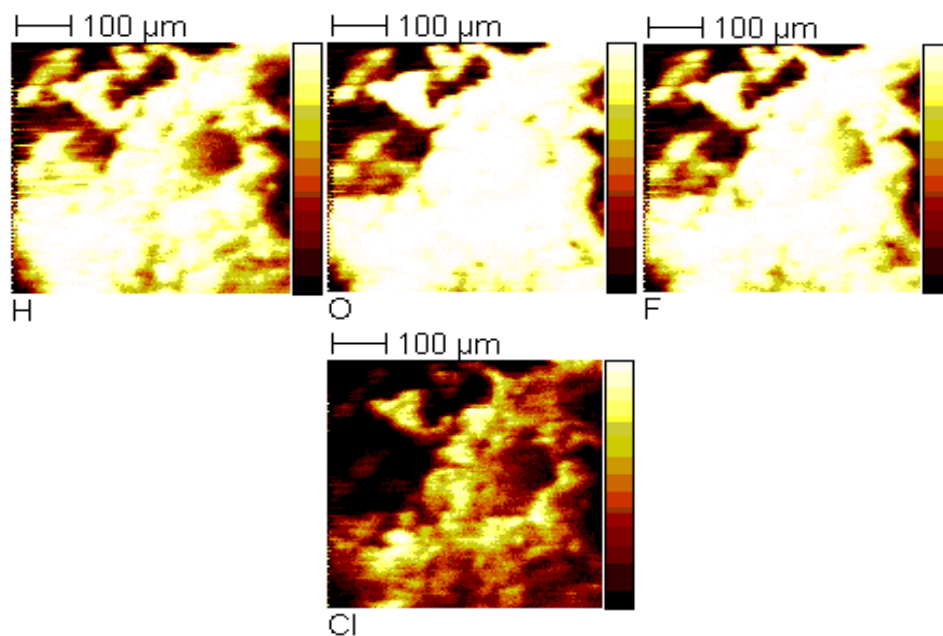


Figure 45 : Cartographie SIMS-TOF obtenue à l'aide des ions positifs sur l'échantillon Al-1.



**Figure 46 : Cartographie SIMS-TOF obtenue à l'aide des ions négatifs sur l'échantillon Al-1.**

Dans cet échantillon, le Be semble situé au même endroit que du Mg, K, Ca et Li. Du Na, Al et F sont également détectés à cet endroit, mais étant donné que ces éléments sont détectés presque partout dans l'échantillon, il est difficile de conclure à leur association avec le Be.

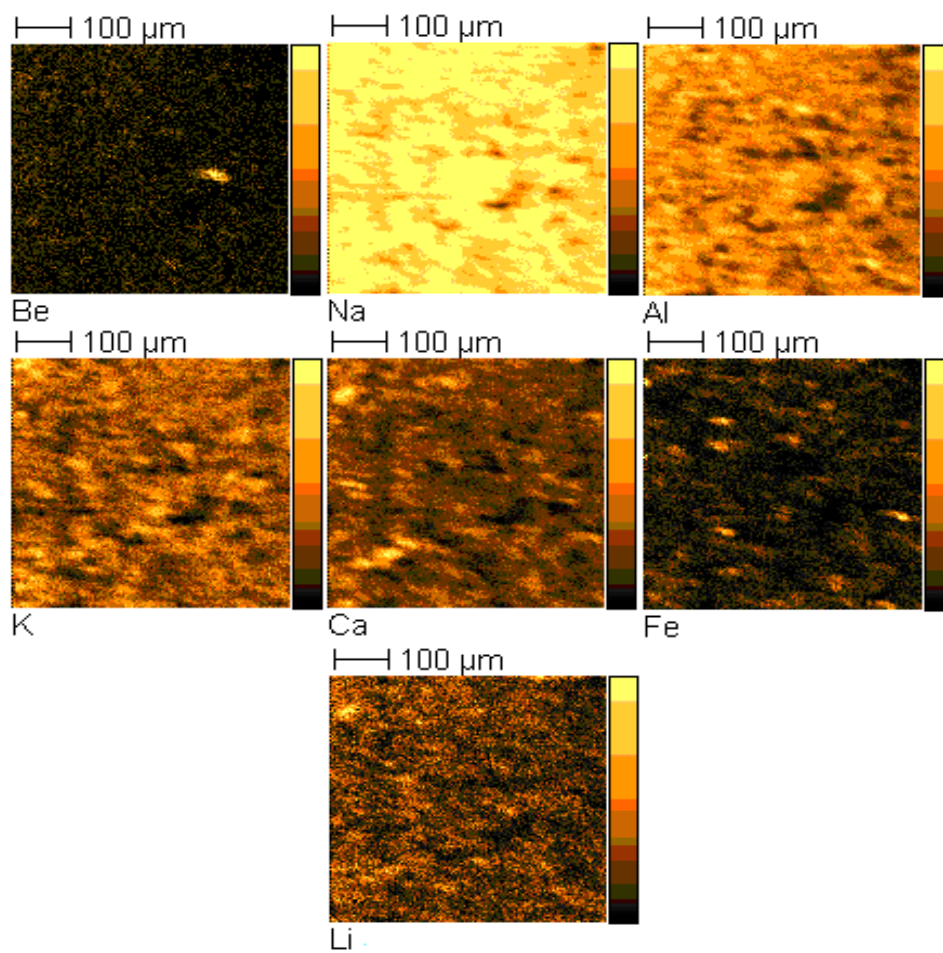
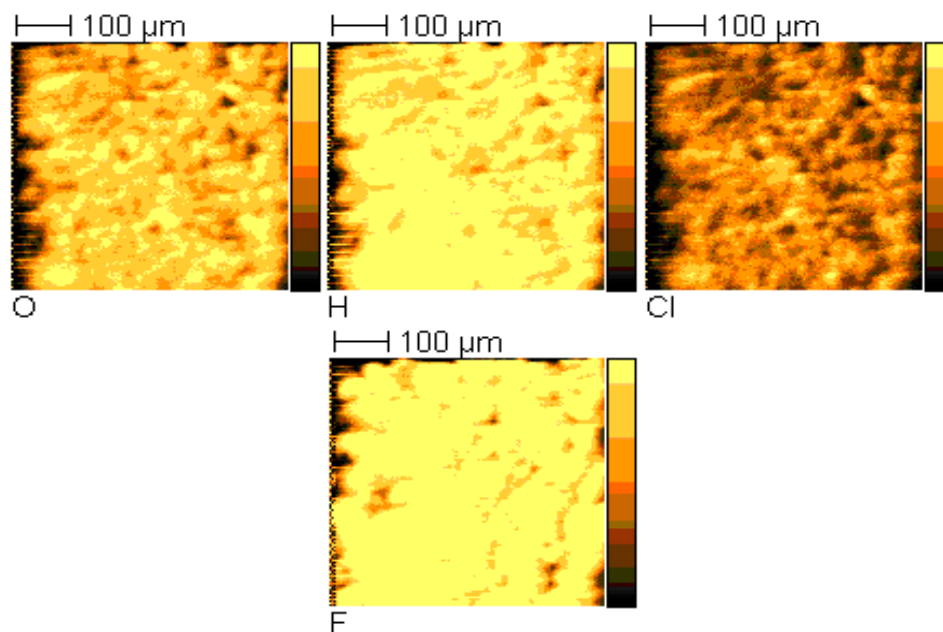


Figure 47 : Cartographie SIMS-TOF obtenue à l'aide des ions positifs sur l'échantillon Al-3.



**Figure 48 : Cartographie SIMS-TOF obtenue à l'aide des ions négatifs sur l'échantillon Al-3.**

Pour cet échantillon, le Be semble situé au même endroit que l'Al, le K et le Ca. Du F et du Na sont détectés partout sur l'échantillons.

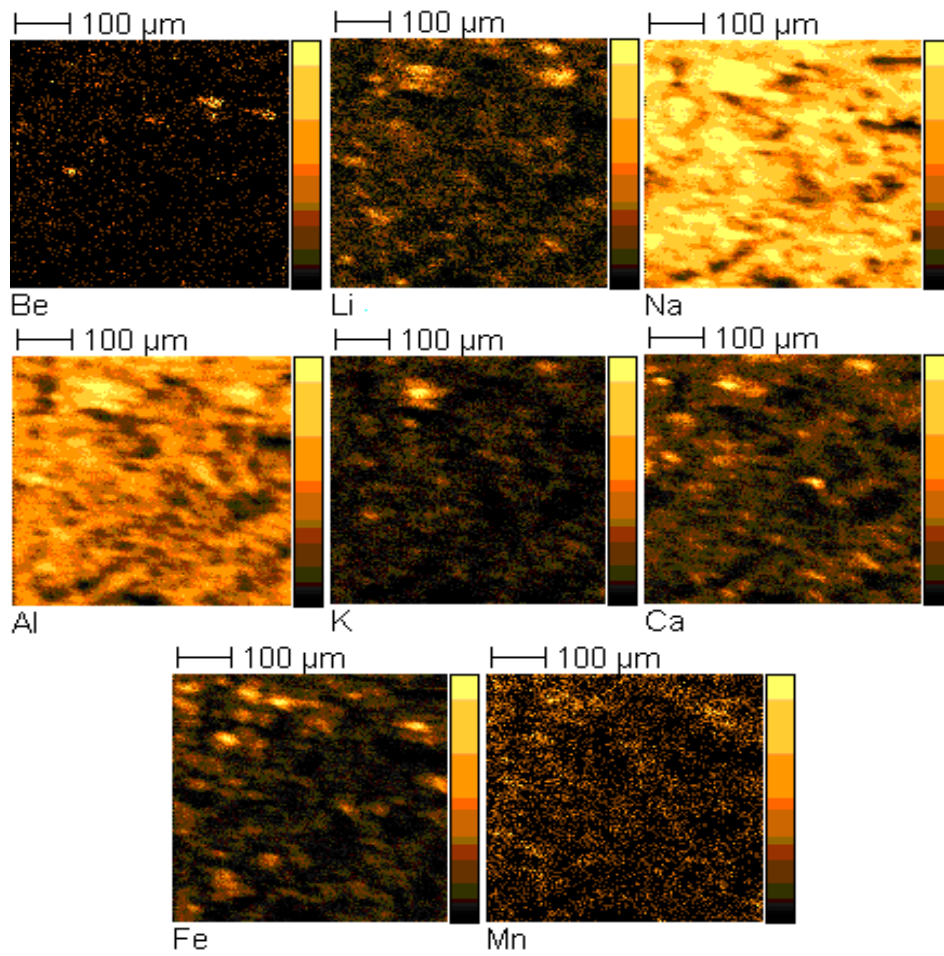
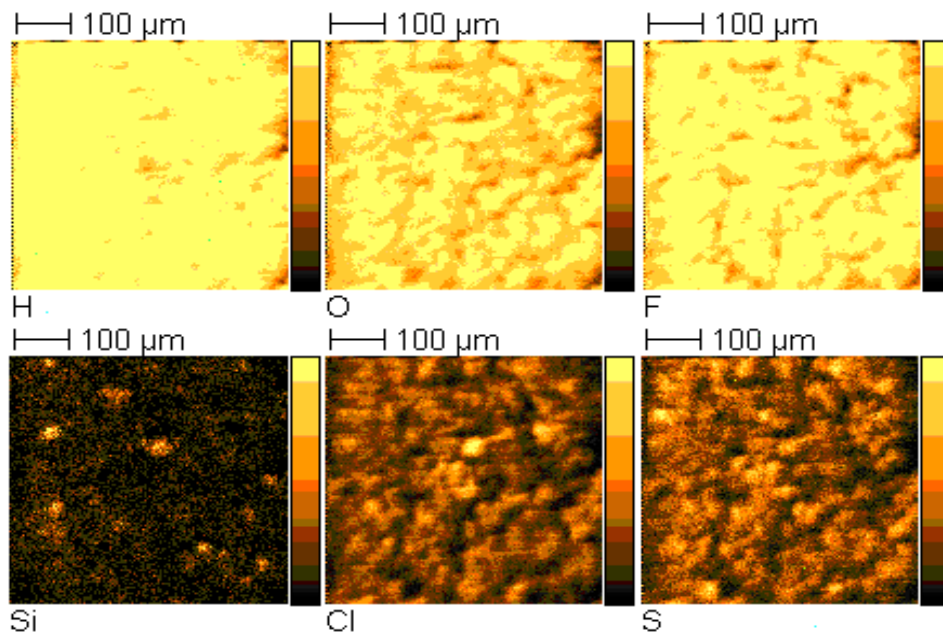


Figure 49 : Cartographie SIMS-TOF obtenue à l'aide des ions positifs sur l'échantillon Al-4.



**Figure 50 : Cartographie SIMS-TOF obtenue à l'aide des ions négatifs sur l'échantillon Al-4.**

Pour l'échantillon Al-4, très peu de Be est détecté

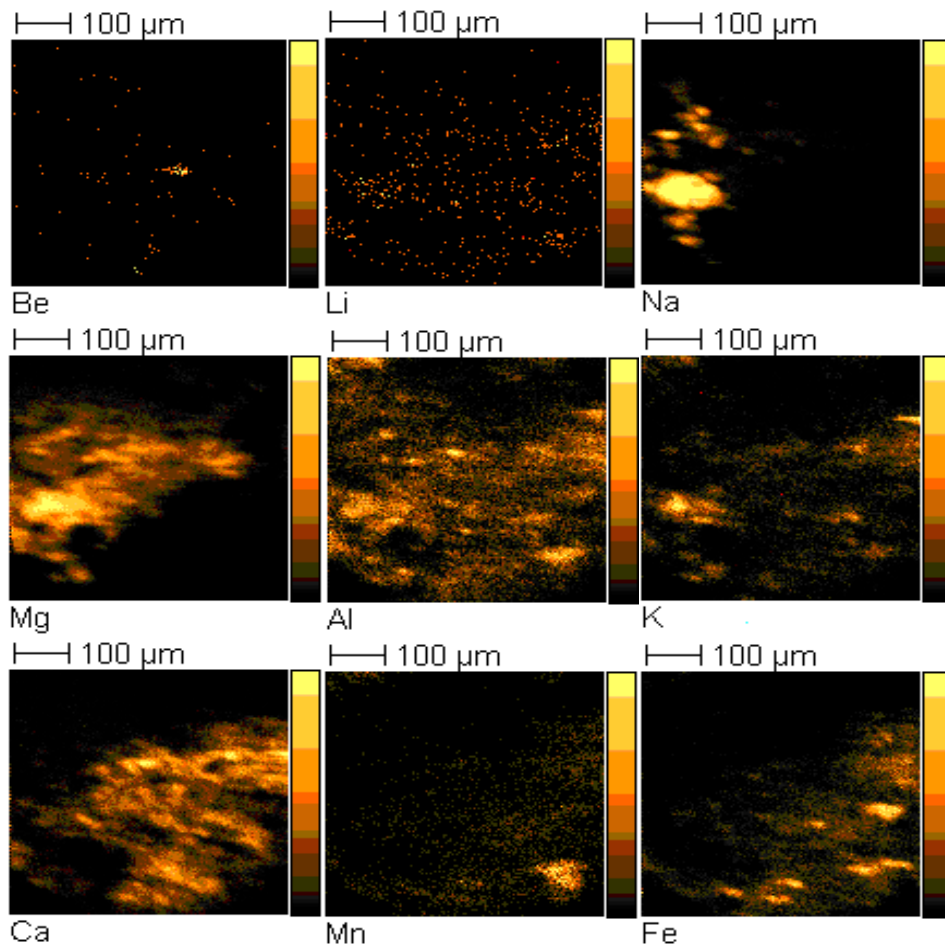
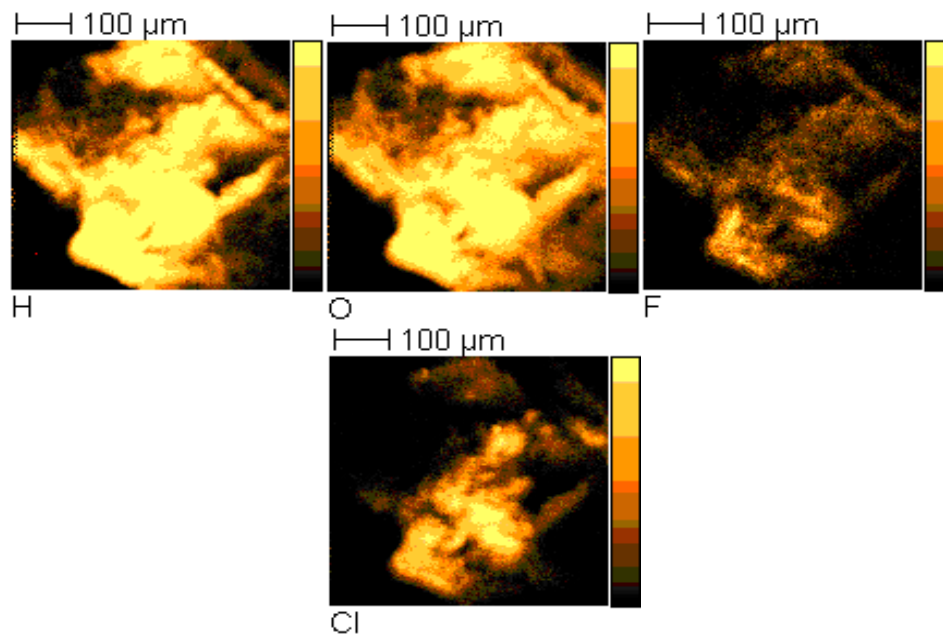


Figure 51 : Cartographie SIMS-TOF obtenue à l'aide des ions positifs sur l'échantillon Al-6.



**Figure 52 : Cartographie SIMS-TOF obtenue à l'aide des ions négatifs sur l'échantillon Al-6.**

Très peu de Be a été détecté dans l'échantillon Al-6. Une petite agglomération de Be est associée à l'Al et au Ca.

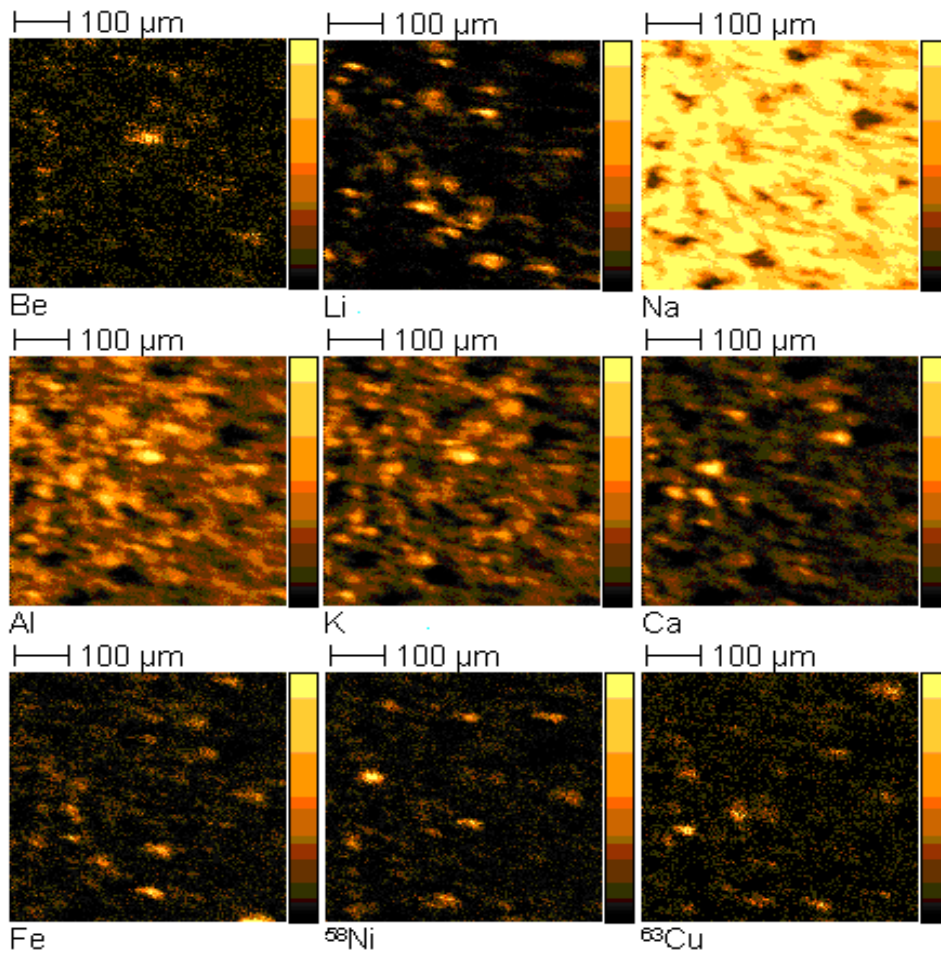
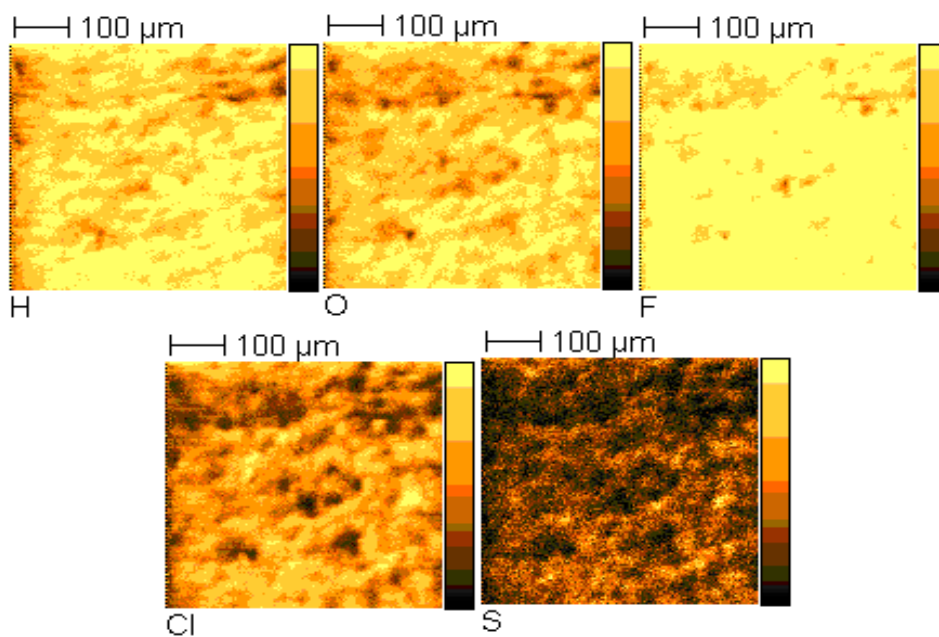


Figure 53 : Cartographie SIMS-TOF obtenue à l'aide des ions positifs sur l'échantillon Al-8.



**Figure 54 : Cartographie SIMS-TOF obtenue à l'aide des ions négatifs sur l'échantillon Al-8.**

L'agglomération de Be présente dans cet échantillon peut être associée au K et à l'Al. Encore une fois, Na, F et Cl sont détectés dans l'ensemble de l'échantillon.

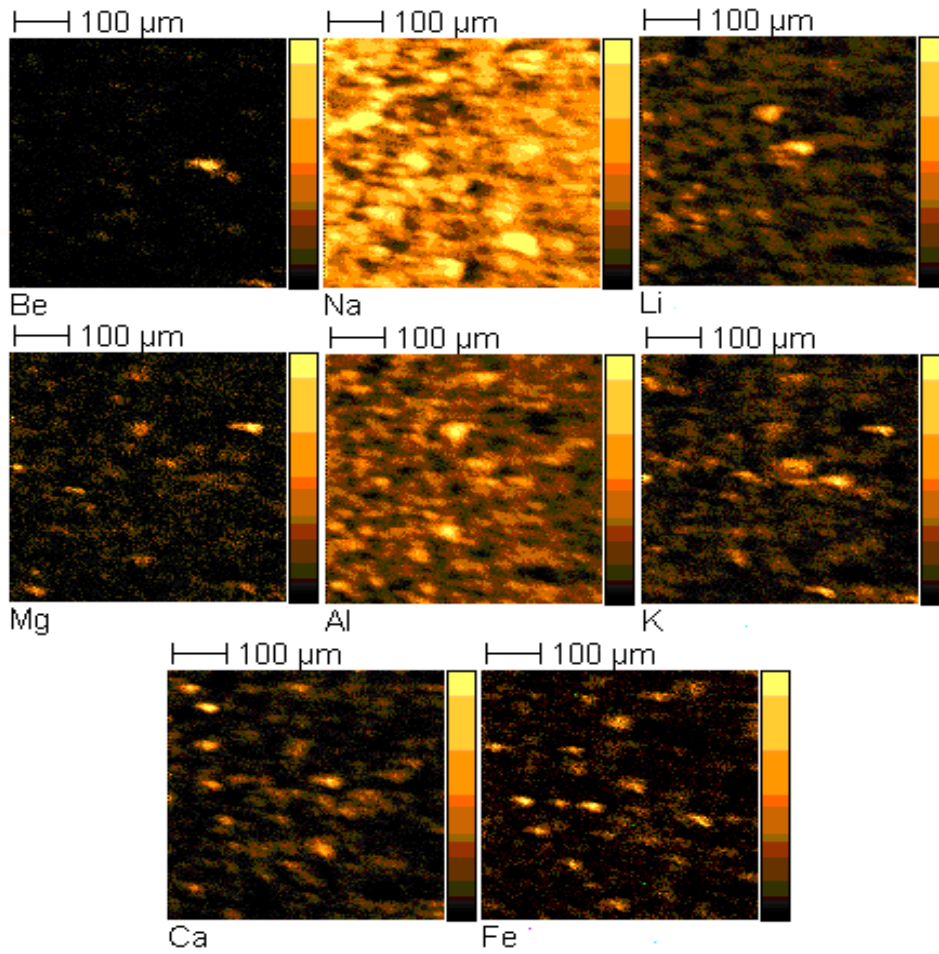
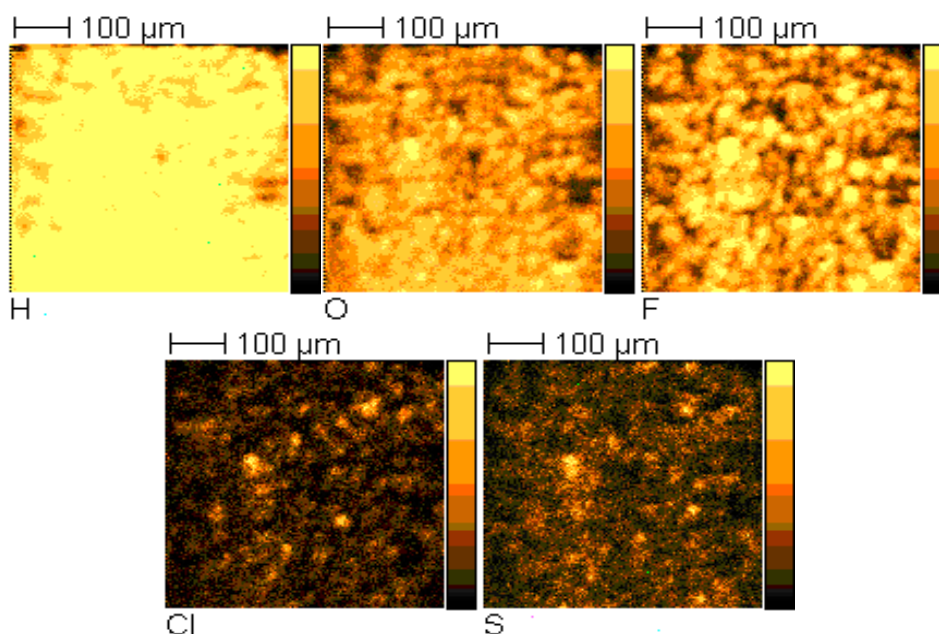


Figure 55 : Cartographie SIMS-TOF obtenue à l'aide des ions positifs sur l'échantillon Al-9.



**Figure 56 : Cartographie SIMS-TOF obtenue à l'aide des ions négatifs sur l'échantillon Al-9.**

Dans l'échantillon Al-9, le Be est clairement associé avec le Ca et le K. Du Na, Al et F sont également détectés à cet endroit, mais étant donné que ces éléments sont détectés partout dans l'échantillon, il est difficile de les associer avec le Be.

### 5.5.1 Discussion des résultats SIMS-TOF

Les cartographies SIMS-TOF révèlent la présence de Be sur tous les échantillons. Les régions riches en Be mesurent entre 25 et 75 µm avec une moyenne autour de 50 µm. Leur forme est parfois légèrement allongée et/ou ronde. La disposition des particules est similaire pour l'ensemble des échantillons. Les particules inférieures à 10 µm sont nombreuses et dispersées. Quelques grosses particules contenant du Be de 25-75 µm parsèment les échantillons.

Il est à noter qu'à cause de la présence d'hydrocarbures en surface des échantillons, de l'oxygène, de l'hydrogène, ainsi que du carbone sont toujours détectés et ce dans l'ensemble de l'échantillon. Ce problème est normal avec la technique SIMS-TOF, puisque tous les échantillons sont légèrement contaminés en surface par des hydrocarbures (C + O + H). Puisque ces éléments ne sont pas d'un intérêt prioritaire, leur surévaluation ne cause aucun problème. De plus, la présence de certains hydrocarbures empêche la détection des composés BeO et BeOH étant donné qu'ils possèdent des masses ioniques presque identiques. Quant à la détection du Be en tant qu'élément, ce n'est pas problématique, étant donné qu'aucun autre ion ne possède une masse semblable. Il faut donc tenir compte de ces particularités lors de l'interprétation des données et éviter d'établir de fausses relations.

Les cartographies ont démontré à plusieurs reprises que le Be est localisé aux mêmes endroits que les signaux du Ca et K. Les signaux de Be correspondent également avec ceux de Al, Na et F. Les composés possibles entre ces éléments et le Be sont les suivants :  $\text{Be}_{13}\text{Ca}$ ,  $\text{Ca}_{12}\text{Be}_{17}\text{O}_{29}$ ,

$K_4Be_3O_5$ ,  $Be_4Ca_2H_{14}O_{13}$ ,  $BeAl_2O_4$ ,  $Na_6Be_2O_5$ . Une analyse plus approfondie serait nécessaire afin d'identifier avec certitude les composés formés avec le Be.

En général les analyses SIMS-TOF sont cohérentes avec ce qui a été détecté avec les autres techniques. L'avantage de la technique SIMS-TOF est sa très faible limite de détection. Ceci a permis de détecter qualitativement des éléments qui ont été peu ou pas détectés avec les autres techniques, comme par exemple le Li. Seul la DRX avait détecté cet élément dans l'échantillon Al-6, quoiqu'il semble présent dans l'ensemble des échantillons. Les autres éléments détectés sont le Si (Al-1 et Al-4), le Mg (Al-1, Al-6 et Al-9), le Fe (tous les échantillons), le Cl (tous les échantillons), le S (Al-4, Al-8 et Al-9), le Mn (Al-4 et Al-6), le Ni (Al-8) et le Cu (Al-8).

**Tableau 6 : Résumé des analyses par SIMS-TOF (sauf carbone, oxygène et hydrogène).**

	Al-1	Al-3	Al-4	Al-6	Al-8	Al-9
Éléments présents (en ordre décroissant)	Na, F, Al, Cl, Li, Ca, K, Si, Be	F, Na, Cl, Al, K, Ca, Li, Fe, Be	F, Na, Al, Cl, Ca, Fe, Li, K, Be, Mn	Cl, Mg, Ca, Al, F, Fe, Na, Mn, Be, Li	F, Na, Cl, Al, K, Ca, Mg, Li, Ni, Cu, Be	F, Na, Al, Li, Ca, K, Cl, Mg, S, Si, Fe, Be, Mn
Éléments pouvant être associés avec le Be	Li, Mg, Al, K, Ca	K, Ca, Al	Ca	-	Al, K,	K, Ca

La figure à la page suivante présente toutes les cartographies du Be obtenues à l'aide de la SIMS-TOF. Dans les premières cartographies (a - j), les régions riches en Be ont une taille et une morphologie semblables. D'autres cartographies (telles j et k) montrent seulement un ensemble de points sans concentration de Be apparente; le Be détecté pourrait alors provenir de Be en solution solide dans les autres éléments ou composés ( $Na_3AlF_6$ ,  $Al_2O_3$ , LiF,  $Ca(AlO_2)_2$  etc.) ou de très fines particules contenant du Be. Il est important de noter qu'en SIMS-TOF, même un très faible signal prouve la présence d'un élément.

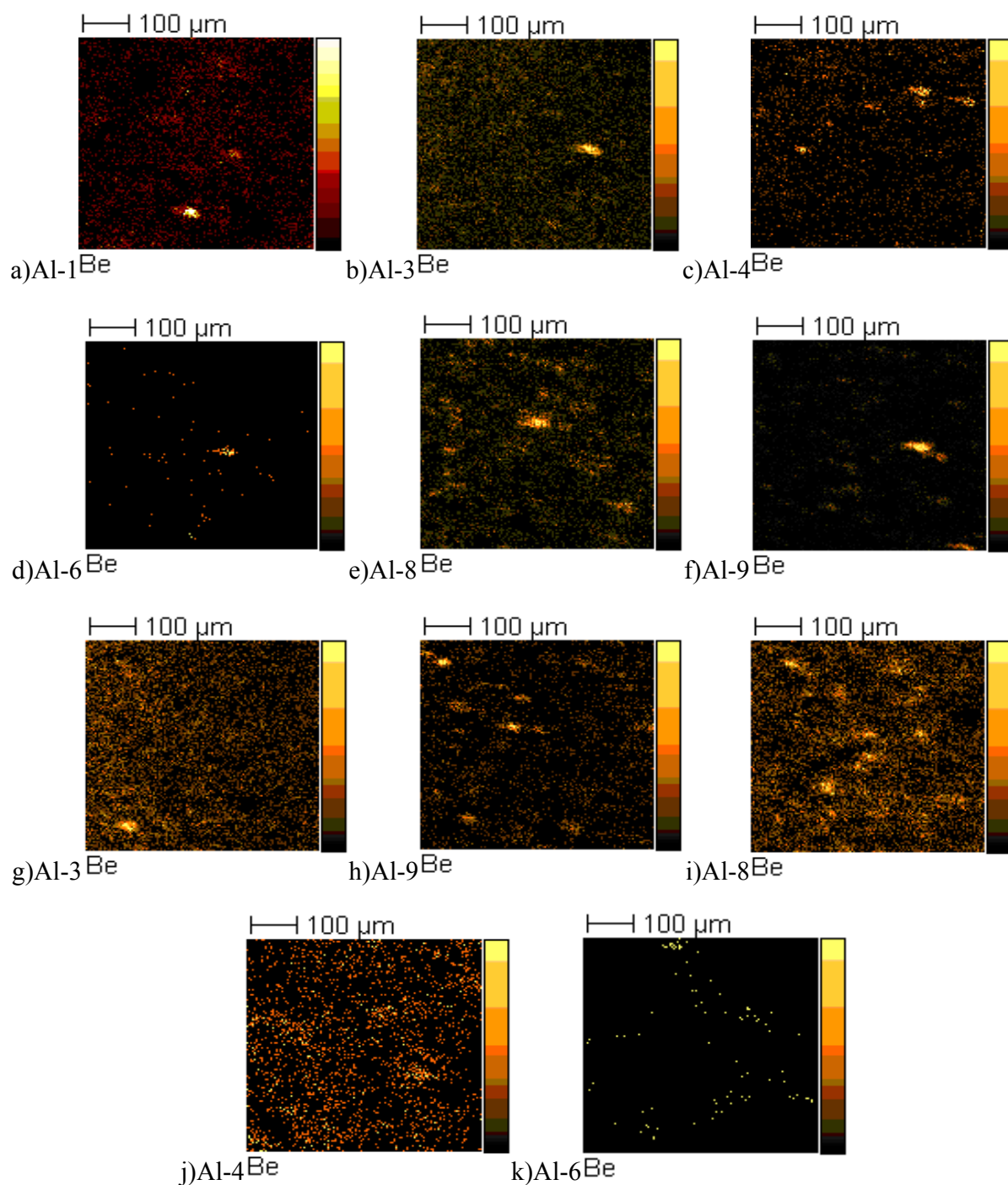


Figure 57 : Cartographies du Be obtenues dans les échantillons industriels.

## 5.6. Résumé des analyses chimiques

Le tableau suivant montre une comparaison des éléments détectés en fonction de la technique d'analyse utilisée. En général, la composition chimique des particules de poussière était relativement homogène, c'est-à-dire qu'il y avait peu de variation entre les particules de poussière d'un même échantillon sauf pour l'échantillon Al-6.

**Tableau 7: Comparaison des éléments détectés en fonction de la technique d'analyse utilisée.**

	Al-1	Al-3	Al-4	Al-6	Al-8	Al-9
Analyse chimique par activation neutronique (O, Li et Be n'ont pas été détectés avec cette technique)						
Éléments présents (en ordre décroissant)	Al, Na, Mg, Ca	Al, Na, Ca, Fe, Mg, Cl	Al, Na, Fe, Ca, Cl	Fe, Mg, Cl, Al, Na, Ca	Al, Na, Ca,	Al, Na, Fe, Ca, Mg
Analyse chimique par diffraction des rayons X						
Composés détectés	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> , Ca(AlO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> , LiF	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Analyse chimique par spectrométrie des rayons X au MEB (ne permet pas la détection de Li et Be)						
Éléments présents (en ordre décroissant)	Al, Na, F, O	Al, Na, F, Ca, O	Al, Na, F, O	Mg, Cl, Ca, Al, Fe, Si, O	Al, Na, F, Ca	Al, Na, F, Ca, S
Analyse chimique par spectrométrie des rayons X au MET (ne permet pas la détection de Li et Be)						
Éléments présents (en ordre décroissant)	Al, Na, peu de O, F	Al, Ca, Na, F	Si, Al, Ca, F, peu de O	Na, Cl, Mg	Al, Na, F, peu de O	Al, Na, F
Analyse chimique par SIMS (sauf carbone, oxygène et hydrogène)						
Éléments présents (en ordre décroissant)	Na, F, Al, Cl, Li, Ca, K, Si, Be	F, Na, Cl, Al, K, Ca, Li, Fe, Be	F, Na, Al, Cl, Ca, Fe, Li, K, Be, Mn	Cl, Mg, Ca, Al, F, Fe, Na, Mn, Be, Li	F, Na, Cl, Al, K, Ca, Mg, Li, Ni, Cu, Be	F, Na, Al, Li, Ca, K, Cl, Mg, S, Si, Fe, Be, Mn

Les résultats obtenus à l'aide des différentes techniques sont relativement cohérents. Les principaux éléments ont été détectés par toutes les techniques. On peut conclure à la présence principale des composés de cryolite (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) et d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dans les poussières. La technique SIMS-TOF a détecté beaucoup plus d'éléments que les autres techniques à cause de sa limite de détection beaucoup plus faible (de l'ordre de quelques parties par milliard). Cette technique est la seule à avoir été en mesure de détecter le Be. Il était espéré que le Be soit concentré en certaines régions ce qui aurait rendu possible une détection à l'aide des techniques

initialement utilisées (PEELS et Auger). Le SIMS-TOF a démontré que le Be était effectivement concentré en certaines régions, mais que celles-ci étaient peu nombreuses. Il est possible qu'avec les autres techniques ces régions n'aient pas été analysées ou encore que ces régions n'aient pas une concentration en Be supérieure aux limites de détections des autres techniques utilisées. En effet, ces régions étant petites (25 à 75  $\mu\text{m}$ ) et dispersées, il est possible que ces régions n'aient pas été analysées étant donné le choix aléatoire des régions analysées.

Le SIMS-TOF ne permettant d'effectuer d'analyses quantitatives, on ne peut connaître la concentration exacte en Be des régions riches et il est possible que celle-ci soit inférieure aux limites de détections des autres techniques utilisées.

## 5.7. Analyses morphologiques

Le tableau 8 donne une indication de la taille des particules ainsi que leur morphologie. La taille des particules est relativement constante, sauf pour l'échantillon Al-6, pour lequel la taille des particules est plus grande. Même tendance pour la morphologie, tous les échantillons sont relativement semblables, à l'exception de l'échantillon Al-6 qui présente beaucoup de particules en forme de bâtonnets.

**Tableau 8 : Taille et morphologie des particules analysées.**

	Al-1	Al-3	Al-4	Al-6	Al-8	Al-9
<b>Taille MEB</b>	10 – 50 $\mu\text{m}$	10 – 75 $\mu\text{m}$	5 – 40 $\mu\text{m}$	50 – 500 $\mu\text{m}$	10 – 50 $\mu\text{m}$	10 – 60 $\mu\text{m}$
<b>Taille MET</b>	300 nm – 3 $\mu\text{m}$	500 nm – 2 $\mu\text{m}$	300 nm – 2 $\mu\text{m}$	1 – 4 $\mu\text{m}$	300 nm – 1 $\mu\text{m}$	500 nm – 3 $\mu\text{m}$
<b>Morphologie</b>	Arrondie, irrégulière, amas de petites particules	Arrondie, irrégulière, amas de petites particules	Arrondie, irrégulière, amas de petites particules	Particules irrégulières, présence de bâtonnets	Arrondie, irrégulière, amas de petites particules	Particules irrégulières, présence de bâtonnets

## 6. Discussion générale

L'analyse des standards a démontré que les techniques utilisées (Auger, PEELS et XRD) permettent la détection du Be.

Malgré le fait que les teneurs globales en Be des échantillons industriels (60 à 146 ppm) soient largement sous les limites de détection des techniques utilisées (500 à 1000 ppm), il était espéré que le Be soit concentré dans certaines particules rendant ainsi la détection possible. Cependant, les techniques utilisées, sauf le SIMS-TOF, n'ont pas permis de détecter le Be. Le SIMS-TOF a identifié la présence de régions contenant plus de Be. Il n'est pas certain que ces régions aient une teneur en Be supérieure aux limites de détection des autres techniques utilisées, ce qui aurait rendu la détection du Be impossible à l'aide de ces techniques (PEELS et Auger). Par ailleurs, ces particules ou régions contenant plus de Be n'étant pas nombreuses, il est peu probable qu'une analyse PEELS ou Auger soit effectuée sur l'une de celle-ci.

Les techniques disponibles ont quand même été utilisées afin de caractériser les poussières. Des photographies de particules ont été prises, ainsi que des spectres rayons X afin de déterminer les éléments présents (sauf le Be et autres éléments légers).

Stefaniak *et al.* (2003) mentionnent qu'ils ont déterminé la composition chimique de leurs poussières contenant du Be à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX), quoique aucun spectre n'est montré. Il faut noter que leurs échantillons proviennent d'un système de ventilation situé juste au-dessus des lignes de production d'alliages de Be. Leurs poussières doivent donc contenir une grande quantité de Be, donnée qui n'est pas mentionnée dans l'article. Ils déterminent également la morphologie des particules de Be à l'aide de la microscopie électronique en transmission et à balayage. Or, aucune analyse chimique prouvant que la particule photographiée contient bien du Be n'est montrée. Ils ne peuvent conclure que les particules photographiées contiennent du Be que si les poussières sont essentiellement composées de particules de Be. Ces différences majeures entre les échantillons de Stefaniak *et al.* et ceux de ce projet empêchent une comparaison directe des techniques utilisées et des résultats obtenus.

La DRX révèle surtout la présence de composés de  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ces composés sont susceptibles de se retrouver dans le procédé de fabrication de l'aluminium. Un oxyde de Ca et d'Al ( $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ ) a également été détecté dans l'échantillon Al-1 et du LiF dans l'échantillon Al-6. Sauf pour l'échantillon Al-6, ces analyses sont généralement en accord avec les résultats des analyses par INAA.

Malgré des techniques de traitement de spectres (différence de spectres, dérivée de spectres) effectuées sur les spectres PEELS afin de détecter de très faibles quantités de Be, aucun pic à l'énergie du Be n'a été observé. La taille relativement élevée des particules (300 nm à plus de 2  $\mu\text{m}$ ) a pu constituer un facteur limitant l'efficacité du PEELS. En effet, l'efficacité du PEELS dépend de l'épaisseur des échantillons. Lorsque l'épaisseur d'un échantillon est trop grande, le bruit de fond devient important et masque les signaux caractéristiques.

---

Les analyses au MET montrent que beaucoup de particules de poussières sont cristallines et que certaines sont amorphes. Les analyses par spectrométrie des rayons X révèlent surtout la présence d'aluminium. Les autres éléments fréquemment détectés sont le Na, le Cl et le F.

Un point important à noter est que les analyses au MET sont des analyses ponctuelles effectuées sur une particule à la fois, alors que les analyses au diffractomètre à rayons X relèvent d'une région de 1 cm<sup>2</sup> par 1 mm d'épaisseur. Ces analyses représentent mieux l'ensemble de l'échantillon, mais ne permettent pas la détection de composés présents en très faible concentration. Par exemple, l'échantillon Al-1 semblait principalement constitué de Al, Na, O et F lors des analyses au MET; mais étant donné la nature ponctuelle des analyses du MET, le Ca n'a pas été détecté même si cet élément est présent de façon importante dans l'échantillon (tableau 1) et que le composé Ca(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> fut détecté par DRX.

La nature très ponctuelle des analyses peut également être à l'origine du fait qu'aucun Be n'ait été détecté. La détection de Be nécessite l'analyse ponctuelle d'une région riche en Be. Les teneurs globales en Be (environ 100 ppm) limitent la probabilité d'analyser une de ces régions riches puisqu'il n'existe, à notre connaissance, aucun signe nous permettant de distinguer ces régions. De plus, il se pourrait que la teneur en Be des régions riches soit inférieure à la limite de détection de la technique PEELS.

Les analyses au MEB montrent une présence importante de Al, Na et F, éléments typiquement retrouvés dans les poussières provenant de fonderie d'aluminium, ce qui est aussi en accord avec les résultats des autres techniques.

L'échantillon Al-6 était très différent des autres. En effet, on y retrouve principalement du Mg, du Fe, du Cl et peu de Na et de F. Il est à noter que l'échantillon Al-6 se présentait sous une forme beaucoup plus granuleuse et grossière que les autres échantillons, tous sous forme de poudre très fine. Les particules de poussière de cet échantillon étaient souvent sous forme de bâtonnet. Encore une fois, la nature très granuleuse et grossière des particules de poussière de cet échantillon peut expliquer les différences des résultats entre les techniques. L'hétérogénéité (taille et morphologie) des particules de poussière de cet échantillon peut influencer l'échantillonnage et les analyses subséquentes effectuées risquent de ne pas représenter la composition globale de l'échantillon.

Finalement, les analyses au SIMS-TOF ont permis de détecter le Be dans tous les échantillons malgré sa très faible teneur. En effet, le SIMS-TOF possède une limite de détection de l'ordre de quelques parties par milliard. Les cartographies réalisées en SIMS-TOF révèlent que les particules riches en Be mesurent entre 25 et 75 µm et que du Ca et du K sont fréquemment détectés aux mêmes endroits. De plus, les particules riches en Be semblent être dispersées de façon homogène dans la poussière. Du Be se trouve également en très faible quantité à plusieurs endroits dans l'échantillon. Ce Be est présent sous forme de très fines particules ou en association avec les autres composés présents.

Outre le Be et les éléments fréquemment détectés (Al, Na, F et O), le SIMS-TOF a également permis de détecter les éléments suivants : Li, Si, Mg, Fe, Cl, S, Mn, Ni et Cu.

---

La problématique du béryllium provient du fait que le niveau d'exposition pouvant causer des effets délétères soit très faible. Cet aspect souligne l'importance d'un suivi adéquat et continu dans les milieux industriels n'utilisant pas des ressources métalliques concentrées en béryllium. Les faibles concentrations, les variations journalières et les difficultés de détection créent des conditions de travail incertaines.

Le Be semble répandu en particules fines dans l'ensemble des échantillons. Cette dilution du Be limite grandement les analyses de caractérisation. Nous observons néanmoins un grand nombre de particules de Be. Dans un contexte d'hygiène industrielle, cette particularité souligne l'importance de gérer l'exposition au Be en terme de nombre de particules plutôt qu'en masse totale et ce, en dépit du respect ou non de la norme en milieu de travail. Cette hypothèse est d'ailleurs appuyée par Henneberger *et al.* (2001) qui ont conclu qu'une diminution de l'exposition en terme de masse ne réduisait pas la prévalence de la sensibilisation et de la béryllose chronique. McCawley *et al.* (2001) ont également trouvé que le nombre de particules de Be constituait un meilleur paramètre d'exposition que la masse.

Nos résultats démontrent que la majorité des particules de Be, dans les poussières sédimentées, seraient respirables, ayant un diamètre inférieur à 10  $\mu\text{m}$ . Ces particules ne semblent pas être intégrées à des composés chimiques spécifiques, mais plutôt à une variété de composés chimiques. Plusieurs études (Martyny *et al.* 2000; Kreiss *et al.* 1996) démontrent que la BC est corrélée avec un pourcentage élevé de particules de taille dite respirable (<10  $\mu\text{m}$ ). Ces particules peuvent pénétrer profondément dans les voies respiratoires, où le mécanisme muco-ciliaire est inefficace et le temps d'exposition et la toxicité sont supérieurs (Thorat *et al.* 2003).

C'est ainsi que McCawley *et al.* (2001) ont soulevé l'importance des particules ultrafines, alors que Stefaniak *et al.* (2003) soulevaient l'intérêt des caractéristiques relatives aux surfaces des particules de Be et le proposaient comme paramètre important de toxicité. Ainsi, pour une même masse donnée, de nombreuses petites particules d'une forme chimique donnée ayant une surface irrégulière, posséderaient une plus grande toxicité.

Les images SIMS-TOF des régions analysées font également ressortir certains liens potentiels entre les éléments chimiques. Ainsi, des particules de Be se trouvent à plusieurs reprises à la même position que Al et K. Quoique ces éléments soient largement représentés dans les échantillons, leur distribution est souvent limitée à quelques points précis. Il est probable que des particules de Be soient agglomérées à des sels comportant Al ou K (ou Na). Ces sels, identifiés par DRX (ex : cryolite, alumine), sont très communs dans les fonderies d'aluminium.

Nos résultats témoignent d'un nombre élevé de points qui tapissent les images de SIMS-TOF. Ceux-ci peuvent indiquer soit une agrégation de particules fines de Be sur d'autres particules, soit une dilution de Be dans un ensemble de composés ou bien d'autres types de liaisons chimiques ou physiques qui pourraient éventuellement influencer la toxicité de ces poussières. Paustenbach *et al.* (2001) avaient souligné cet aspect en notant que les différentes formes de Be avec un potentiel toxique différencié. Certaines formes seraient donc plus toxiques que d'autres, comme le BeO (Hoover *et al.*, 1989; Haley *et al.*, 1994).

---

## 7. Conclusion

De cette étude, il apparaît assez clair que la méthode SIMS-TOF offre des avantages évidents, permettant la détection et la visualisation des particules de Be pour des niveaux très faibles. La majorité des particules de Be, dans les poussières sédimentées, seraient respirables puisqu'elles ont généralement une taille inférieure à 10 µm. Ces particules ne semblent pas être intégrées à des composés chimiques spécifiques.

Cette étude se distingue des autres études de caractérisation réalisées jusqu'à maintenant, comme celles de Stefaniak et al. (2003), de McCawley et al. (2002) et de Kent et al. (2001). En effet, contrairement aux études précédentes, les échantillons caractérisés dans cette étude proviennent du milieu industriel et non du manufacturier. Qui plus est, les échantillons de poussière contiennent peu de Be, rendant ainsi la tâche de caractérisation beaucoup plus complexe. Ceci laisse aussi présager des difficultés dans l'évaluation éventuelle de l'exposition des travailleurs. De telles difficultés découleraient aussi de l'importance à considérer non seulement le Be en tant que métal, mais aussi sa forme chimique, la taille de ses particules et leurs surfaces.

---

### Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Dre Chantal Dion de l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail pour sa contribution et son aide à la rédaction de ce rapport.

---

---

### Références

ACGIH. 1999. *American Conference of Governmental Industrial Hygienists: 1999 Threshold limit values (TLVs) for Chemical substances and physical agents and biological exposure indices (BEIs)*. Cincinnati, OH.

Commission de la santé et de la sécurité du travail (CSST). 8 août 2001. Info-Béryllium. Volume 1, numéro 1.

Dion, C, Perrault, G. 2003. *Nettoyage et décontamination des lieux de travail où il y a présence de Béryllium – Synthèse des bonnes pratiques*. Commission de la Santé et de la Sécurité du Travail du Québec. Bibliothèque nationale du Québec. 20 pages.

EPA. Ambient water quality criteria for beryllium. Office of water regulations and standards, Criteria and standards division, EPA/440/5-80/024. Washington, D.C. 1980

Eisenbud, M. 1998. The standard for control of chronic beryllium disease. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 13(1) January: 27-31.

Finch GL, Verburg RJ, Mewhinney JA, Eidson AF, Hoover MD. The effect of beryllium compound solubility on in vitro canine alveolar macrophage cytotoxicity. *Toxicol Lett* 41(2):97-105, 1988.

Finch GL, Lowther WT, Hoover MD, Brooks AL. Effects of beryllium metal particles on the viability and function of cultured rat alveolar macrophages. *J Toxicol Environ Health* 34(1):103-14, 1991.

Finch GL, Hoover MD, Hahn FF, Nikula KJ, Belinsky SA, Haley PJ, Griffith WC. Animal models of beryllium-induced lung disease. *Environ Health Perspect* 104 Suppl 5:973-979, 1996.

Finch GL, Nikula KJ, Hoover MD. Dose-response relationships between inhaled beryllium metal and lung toxicity in C3H mice. *Toxicol Sci* 42(1):36-48, 1998.

Haley, P.J., Pavia, K.F., Swafford, D.S., Hoover, M.D., Finch, G.L. 1994. The comparative pulmonary toxicity of beryllium metal and beryllium oxide in cynomolgus monkeys. *Immunopharmacology and Immunotoxicology*. 16(4): 627-644.

Henneberger, PK, Cumro, D., Deubner, DD, Kent, MS, MacCawley, M., and Kreiss, K. 2001. Beryllium sensitization and disease among long-term and short-term workers in a beryllium ceramics plant. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*. 74:167-176.

Hoover, M.D., Seiler, F.A., Finch, G.L., Haley, P.J., Eidson, A.F., Mewhinney, J.A., Bice, D.E., Brooks, A.L., and Jones, R.K. 1989. Beryllium toxicity: An update. In *Space Nuclear Power Systems*. Chapter 27: 285-288.

---

Kennedy, G.G. 1990. Trace element determination in Polymers by neutron activation. In *Metallization of Polymers*, ed. By E. Sacher, J.J. Pireaux, and S.P. Kowalczyk. Washington: American Chemical Society. pp 128-134.

Kent, M.S., Robins, T.G., Madl, A.K. 2001. Is total mass or mass of alveolar-deposited airborne particles of beryllium a better predictor of the prevalence of disease? A preliminary study of a beryllium processing facility. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 16(5): 539-558.

Klug H.A., L.E. Alexander. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. Wiley-Interscience Publication. New-York. 966 pages. 1974.

Kolanz, M.E. 2001. Introduction to Beryllium: Uses, regulatory history and disease. *Applied occupational and environmental hygiene.* 16(5): 559-567.

Kriebel D, Brain JD, Sprince NL, Kazemi H. The pulmonary toxicity of beryllium. *Am Rev Respir Dis*, 137(2):464-73, 1988.

Kreiss, K., Mroz, M.M., Newman, L.S., Martyny, J., Zhen, B. 1996. Machining risk of beryllium disease and sensitization with median exposures below 2µg/m<sup>3</sup>. *Am. J. Ind. Med.* 30:16-25.

Martyny, J.W., Hoover, M.D., Mroz, M.M., Ellis, K., Maier, L.A., Sheff, K.L., Newman, L.S. 2000. Aerosols generated during Be machining. *J. Occup. Environ. Med.* 42(1): 8-18.

McCawley, M.A., Kent, M.S., and Berakis, M.T. 2001. Ultra fine beryllium number concentration as a possible metric for chronic beryllium disease risk. *App. Occup. Environ. Hyg.* 16(5): 631-638.

Newman, L.S., Lloyd, J., Daniloff, E. October 1996. The natural history of beryllium sensitization and chronic beryllium disease. *Environmental health perspectives.* 104(Supp. 5): 937-943.

Paustenbach, D.J., Madl, A.K., and Greene, J. 2001. Identifying an appropriate occupational exposure limit (OEL) for Beryllium: Data gaps and current research initiatives. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 16(5): 527-538.

Perrault, G., Dion, C., Ostiguy, C., Michaud, D., and Baril, M. 1993. *Analyse chimique et morphologique des poussières aéroportées dans l'environnement de travail des fondeurs.* Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec. Bibliothèque nationale du Québec.

Stefaniak, A.B., Hoover, M.D., Dickerson, R.M., Peterson, E.J., Day, G.A., Breysse, P.N., Kent, M.S., and Scripsick, R.C. 2003. Surface area of respirable beryllium metal, oxide, and copper alloy aerosols and implications for assessment of exposure risk of chronic beryllium disease. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 64: 297-305.

---

Taylor, T.P., Ding, M, Ehler, D.S., Foreman, T.M., Kaszuba, J.P., Sauer, N.N. 2003. Beryllium in the environment: A review. *Journal of environmental science and health*. Vol. A38 (2) 439-469.

Thorat, D.D., Mahadevan, T.N., Ghosh, D.K. 2003. Particle size distribution and respiratory deposition estimates of beryllium aerosols in an extraction and processing plant. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 64:522-527.

Tremblay, L. 2005. Problematic beryllium: current situation in Québec. Conférence internationale de la recherche sur le Béryllium. Montreal, Canada.

---