



# **Analisi diffrattometrica e controllo di qualità tramite circuiti interlaboratorio**

**Emma Incocciati**

**INAIL - Direzione Generale**

**Consulenza Tecnica Accertamento Rischi e Prevenzione**



# **Sommario**

- 1) Definizioni**
- 2) SLC: confronti interlaboratorio**
- 3) SLC: riferimenti bibliografici**
- 4) I circuiti internazionali PAT e WASP**
- 5) I circuiti interlaboratorio INAIL-CONTARP (2006-2007)**
- 6) Progettazione del terzo circuito**
- 7) Altre attività INAIL connesse alla gestione dei circuiti**

# Definizioni

**ISO/IEC CD 17043:2008**

***Conformity Assessment – General Requirements for Proficiency Testing***

## **Interlaboratory comparisons**

*Organization, performance and evaluation of measurements or tests on the same or similar items by two or more laboratories in accordance with predetermined conditions*

## **Proficiency Testing**

*Evaluation of participant performance against pre-established criteria by means of interlaboratory comparisons*

## **Confronti interlaboratorio**

**1) Assegnazione di valori numerici a materiali di riferimento e valutazione della relativa possibilità di impiego in tests o procedure di misurazione**

**2) Valutazione delle caratteristiche di performance di un metodo d'analisi (collaborative trial)**

**Ciascun laboratorio partecipante utilizza lo stesso metodo su una serie di campioni test ed esegue strettamente un protocollo ben definito**

**finalità della sperimentazione: possibilità di validare, parzialmente o completamente, un metodo d'analisi assegnando valori numerici ai parametri :**

**selettività, LOD, LOQ, intervallo di linearità, precisione, accuratezza, sensibilità, robustezza, recupero, incertezza**

## **Proficiency testing**

- 1) Valutazione e monitoraggio della performance di laboratori di prova rispetto a test specifici o misure**
- 2) Identificazione delle criticità connesse alle attività di laboratorio e approntamento delle azioni di rimedio (inadeguatezza di procedure di misura, prestazioni dello staff, calibrazione delle apparecchiature ecc)**
- 3) Definizione della efficacia e della comparabilità di test o metodi di misura**

# SLC: confronti interlaboratorio

**NEPSI 2006:** *Accordo sulla protezione della salute dei lavoratori attraverso la corretta manipolazione ed utilizzo della silice cristallina e dei prodotti che la contengono*

**Allegato 2 – Protocollo di monitoraggio della polvere-Requisiti:**

“I laboratori coinvolti nell'analisi del quarzo dovrebbero essere accreditati e/o dovrebbero consultare altri laboratori per assicurare la qualità e la validità delle loro procedure e dei loro risultati”

**ISO/IEC 17025: 2005 - General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.**

“5.9.1 ...

b) participation in interlaboratory comparison or proficiency testing programmes

**NIS - GdL “Igiene Industriale”**

# SLC: riferimenti bibliografici

## 1) Metodi d'analisi:

NIOSH 7500 : silica, crystalline, by XRD (filter redeposition)

OSHA ID-142: quartz and cristobalite in workplace atmospheres

AFNOR NF X 43-295: X-ray determination of the concentration of crystalline silica alveolate deposit. Sampling by means of a rotary cup device

MTA/MA-036/A00: Determinación de cuarzo en aire - Método del filtro de membrana / Difracción de rayos X

HSE MDHS 101: Crystalline silica in respirable airborne dusts. Direct-on-filter analyses by infrared spectroscopy and X-ray diffraction

## 2) Riferimenti normativi in tema di:

**frazioni granulometriche; requisiti prestazionali misurazioni; valutazione dell'esposizione; pompe; prestazioni degli apparecchi misura; incertezza di misura ecc.**

## SLC: riferimenti bibliografici

### 3) Standard e linee guida su qualità e relativo controllo delle determinazioni analitiche

Draft international standard ISO DIS 24095 146/SC 02: *Workplace Air-Guidance for the measurement of respirable crystalline silica.*

### 4) WASP (Workplace Analysis Scheme for Proficiency) PAT (Proficiency Analytical Testing)

Stacey et al.: *The performance of laboratories analysing  $\alpha$ -quartz in the WASP.* Ann. Occup. Hyg., Vol.47, No.4, 2003

Eller et al.: *Proficiency Analytical Testing (PAT) silica variability, 1990-1998.* Am. Ind.Hyg. Assoc. J. 60:533-539, 1999

# Circuiti internazionali: PAT (Proficiency Analytical Testing)

RMS: Min-U-Sil 5

impolveramento: eolico

quantità di quarzo su filtro:  $40 \div 170 \mu\text{g}$  in matrice (talco, calcite, polvere di carbone)

tecniche e metodi di analisi: IR, DRX, colorimetria

n° laboratori partecipanti:  $20 \div 80$  in round successivi (n° max 134)

n° di dati complessivamente raccolti: 11500

## evidenze sperimentali:

- 1)  $\text{RSD}_T \sim \pm 20 \div 45\%$  (valori più bassi per quantità di qz  $> 60 \div 80 \mu\text{g}$ )
- 2) minore precisione dei metodi colorimetrici

## limiti:

- 1) alti livelli di analita
- 2) alta variabilità intralaboratorio
- 3) alta variabilità interlaboratorio dovuta a scarsa standardizzazione dei metodi d'analisi

# Circuiti internazionali: WASP (Workplace Analysis Scheme for Proficiency)

RMS: Sikron F-600 ( $\alpha$ -quarzo respirabile 96 %)

impolveramento: eolico tramite campionatore multi-port

quantità di quarzo su filtro: 60÷460  $\mu\text{g}$

tecniche e metodi di analisi: IR e DRX, diretti e indiretti

n° laboratori partecipanti: 14 ÷ 23 in round successivi

n° di dati complessivamente raccolti: 680

## evidenze sperimentali:

1)  $\text{RSD}_T \sim \pm 4\%$  per livelli di qz  $\sim 400 \mu\text{g}$

$\text{RSD}_T \sim \pm 15\%$  per livelli di qz  $\sim 100 \mu\text{g}$

2) maggiore variabilità nel caso di dati ottenuti per applicazione di metodi indiretti

3) valori medi comparibili nel caso di analisi DRX e IR con metodo diretto

## limiti:

1) alti livelli di analita

2) basso n° di laboratori partecipanti

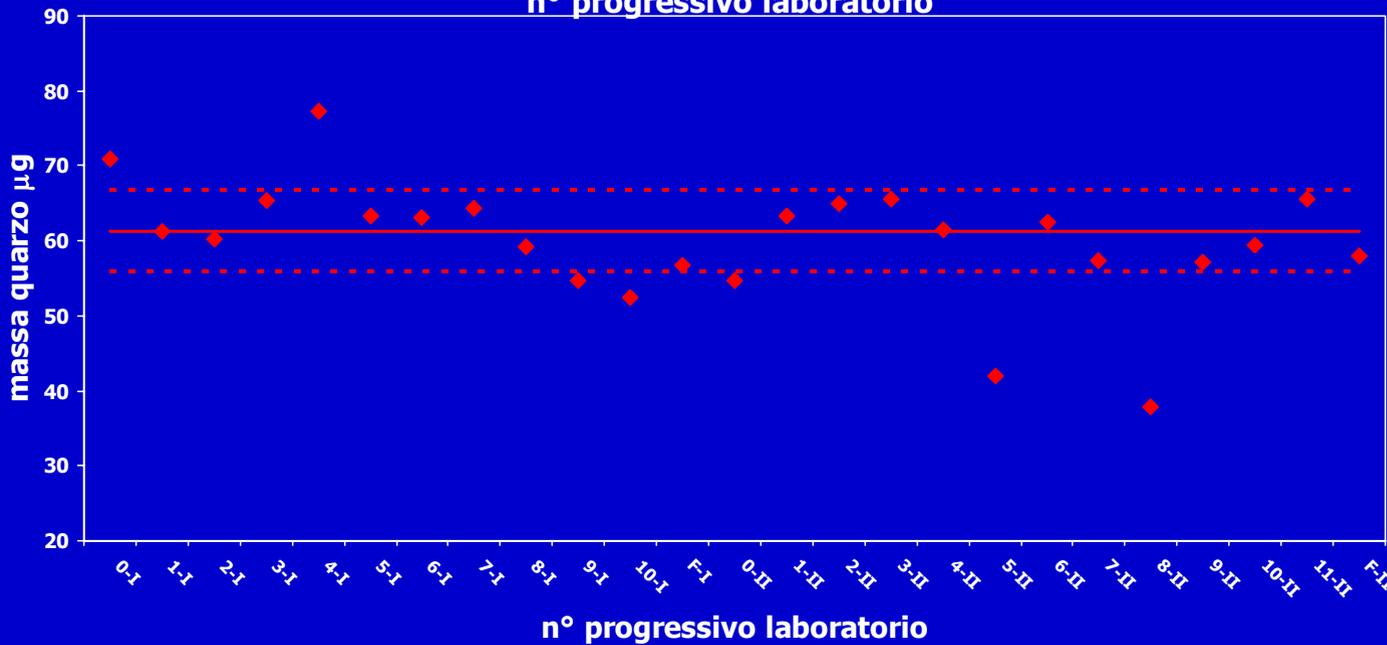
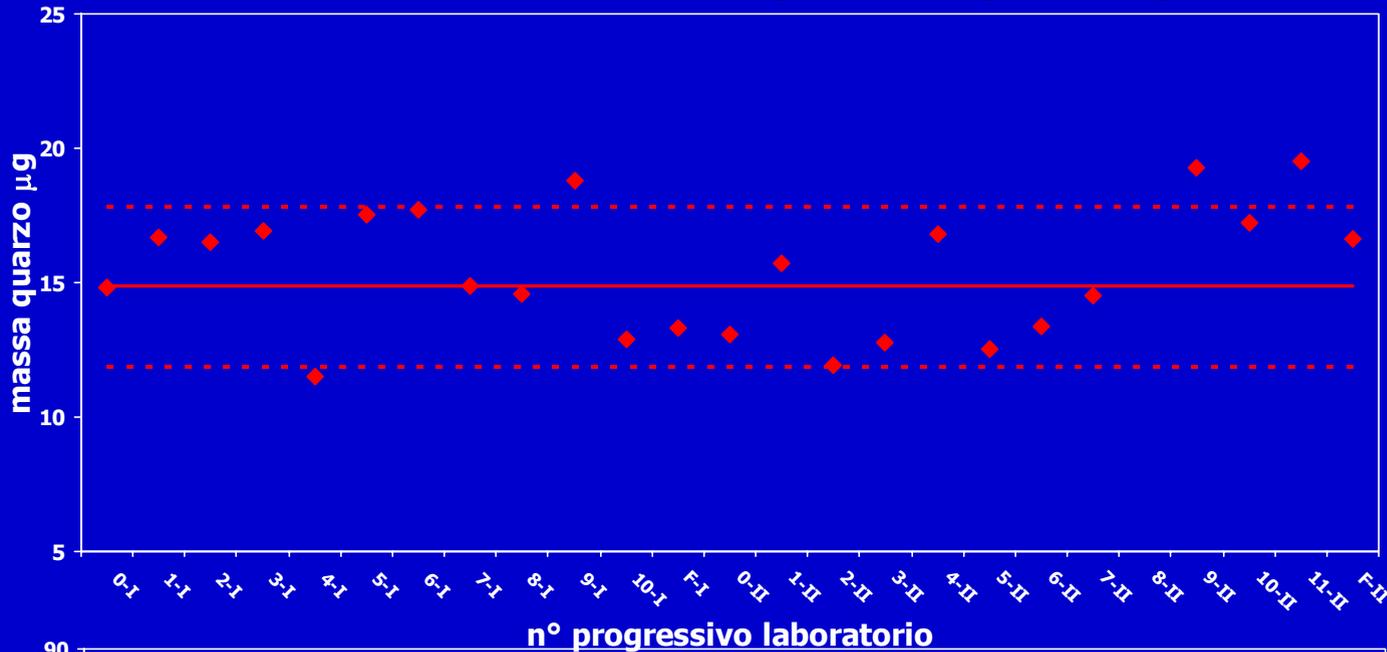
## **I circuito interlaboratorio INAIL-CONTARP**

- 1) censimento delle dotazioni strumentali e delle procedure attualmente in uso presso i laboratori per l'analisi di campioni di SLC impolverati per via eolica
- 2) valutazione delle prestazioni generali dei processi diffrattometrici adottati dai laboratori
- 3) calcolo di alcuni parametri di validazione del metodo di analisi impiegato

## Protocollo operativo

Metodo d'analisi	diffrattometrico a standard esterno, analisi diretta su filtro
Analita	silice cristallina ( $\alpha$ -quarzo) depositata su membrana filtrante (Ag; 25 mm; 0,8 $\mu$ m)
MSR	sabbia di $\alpha$ -quarzo Sigma-Aldrich macinata in mulino planetario; controllo della granulometria
Modalità di impolveramento	eolica - ciclone selettore Higgins-Dewell - Casella 2,2 l/min
Set di campioni predisposti	- 5 filtri, contrassegnati "S", contenenti quantità note di MSR
	- 2 filtri, contrassegnati "X", contenenti quantità incognite, e tra loro diverse, dello stesso MSR
	- 2 filtri bianchi, contrassegnati " <i>bianco 1</i> " e " <i>bianco 2</i> ", appartenenti allo stesso lotto dei precedenti
	- 2 filtri a contenuto noto di polvere, contrassegnati "T" (testimone)
Analisi richieste	- DRX dei filtri "S" destinati alla costruzione della retta di taratura
	- DRX dei filtri "X" a contenuto incognito di analita
	- DRX dei filtri "X" e relativo dosaggio del contenuto in quarzo tramite retta di taratura in uso presso il laboratorio

# Risultati: filtri a contenuto incognito di quarzo (taratura campioni S)

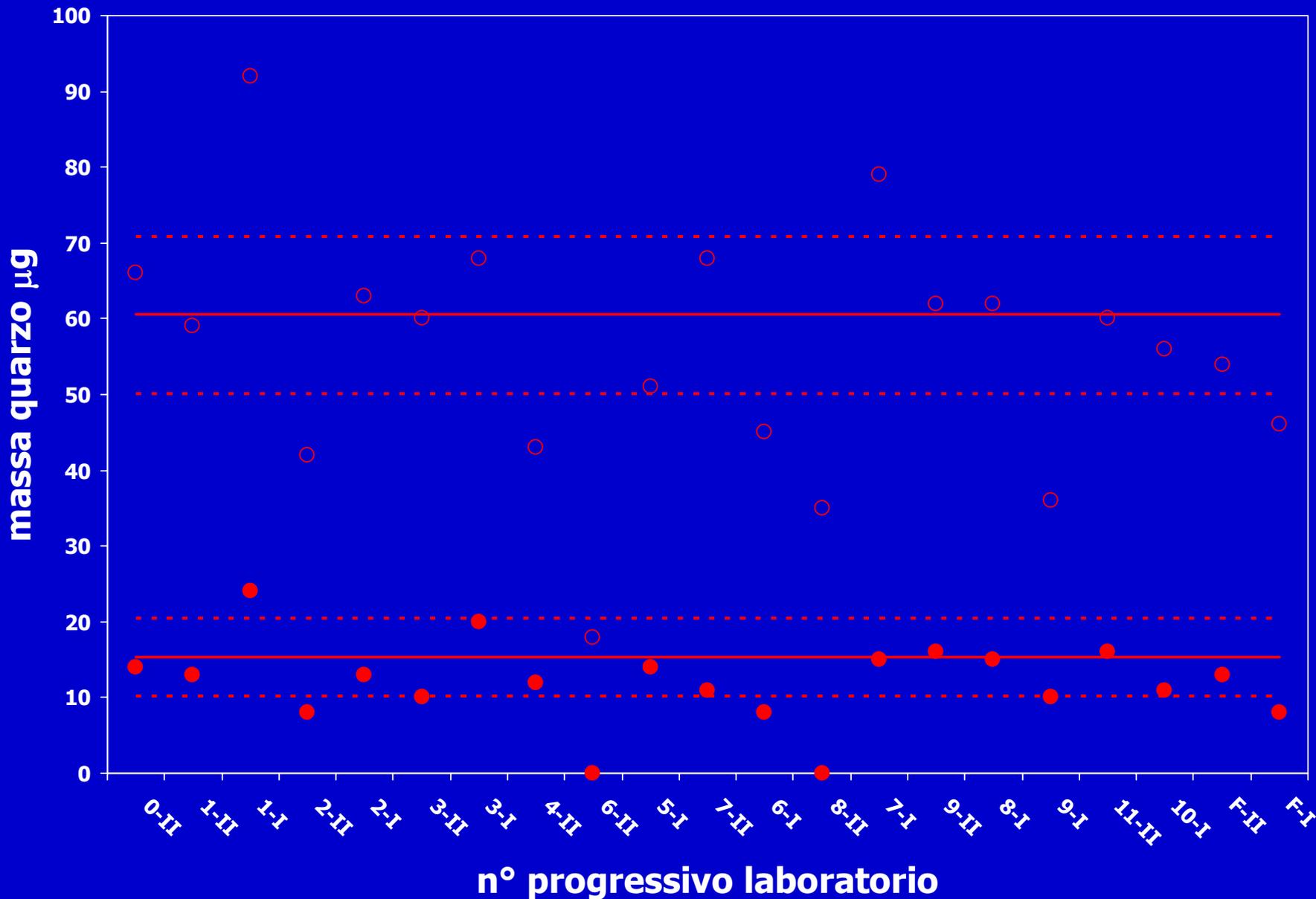


## Risultati: calcolo dell'incertezza di misura

<b>tenore quarzo</b>	<b>determinazioni analitiche</b>	<b>determinazioni utilizzate*</b>	<b>massa di analita (gravimetria)</b>	<b>media aritmetica</b>	<b>incertezza estesa</b>	<b>incertezza estesa relativa</b>
	<i>N°</i>	<i>N°</i>	<i>quarzo μg</i>	<i>quarzo μg</i>	<i>quarzo μg</i>	<i>%</i>
basso	75	72	17,5	15,4	5,1	33
alto	75	66	57,0	60,5	10,4	17

\* dopo applicazione del test *Z-score*

# Risultati: campioni a contenuto incognito di quarzo (taratura c/o lab)



# Progettazione del terzo circuito

**Laboratori aderenti:** 25

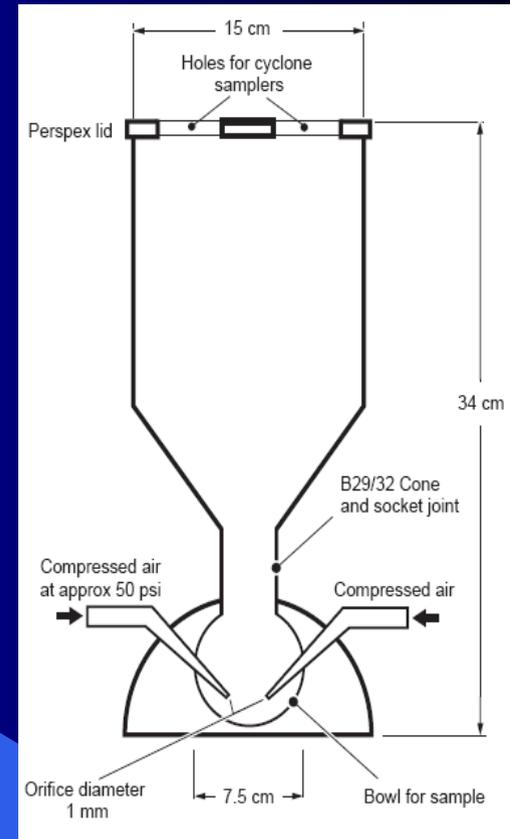
**Materiali, tecniche e metodi di analisi:**

round: 3 campioni contenenti, ciascuno, una massa di analita nei 3 range:  $20 \div 50$ ;  $50 \div 100$ ;  $100 \div 200 \mu\text{g}$

filtri di deposizione: PVC (25 mm; 5 mm)

materiale standard: quarzo Sigma-Aldrich preparato in laboratorio (300 rpm/14')- granulometria e cristallinità note

metodo di impolveramento: eolico tramite camera a polveri in vetro a 4 ingressi (modifica della glass chamber ex metodo MDHS 101 dell'HSE)



tecnica d'analisi: DRX con analisi diretta del filtro (ai laboratori potrebbero essere fornite indicazioni sull'intervallo angolare complessivo oggetto di scansione, il relativo step e il time/step)

# Progettazione del terzo circuito

## *Applicazione del protocollo statistico WASP:*

- processing dei dati grezzi
- trattamento degli outliers
- calcolo di un indice statistico di performance

## *Criticità connesse a:*

- 1) definizione di il *valore vero*: le modalità di impolveramento non permettono di depositare in modo ripetibile (cioè con associata deviazione standard contenuta entro valori dell'ordine del 10%) quantità note di analita
- 2) individuazione di un parametro che traduca in termini numerici quanto il dato fornito da ciascun laboratorio si discosta dal valore vero in modo da poter mettere a confronto le performance dei laboratori

# **Altre attività INAIL connesse alla gestione dei circuiti**

## **Partecipazione a *ISO TC146 / SC2 / WG7 - Air Quality / Workplace Air / Working Group for Silica:***

- **linee di ricerca sperimentale aventi la finalità di rendere confrontabili tra loro i risultati di misure condotte seguendo i protocolli d'analisi in uso nei diversi paesi**
- **approvazione delle ultime modifiche alla bozza della ISO/DIS 24095**  
**“ Workplace air-Guidance for the measurement of respirable crystalline silica”**
- **coordinamento e sintesi delle attività di redazione e di revisione delle metodiche di analisi della silice sviluppate dai paesi membri**
- **gestione di un primo confronto di analisi interlaboratorio fra i partecipanti al WG7 (filtri contenenti polvere proveniente da miniere del Sud Africa)**

# Altre attività INAIL connesse alla gestione dei circuiti

## Redazione metodo UNICHIM:

### *Ambienti di lavoro*

*Polveri e Silice Cristallina (quarzo e cristobalite) Respirabili .  
Determinazione mediante tecnica gravimetrica ed  
Analisi diretta per diffrazione dei raggi X*

## tra gli argomenti oggetto di approfondimento:

- adozione di condizioni operative "ottimali" del diffrattometro
- procedure di analisi quantitativa in presenza di fasi interferenti
- procedure di impolveramento eolico dei filtri, calcolo di LOD, LOQ e incertezza di misura

---

---

[http://www.inail.it/sicurezzaasullavoro/prodotti/intercalibrazione\\_silice.html](http://www.inail.it/sicurezzaasullavoro/prodotti/intercalibrazione_silice.html)

***Grazie per l'attenzione!***

---

---