



Direzione Generale

CONSULENZA TECNICA ACCERTAMENTO RISCHI E PREVENZIONE



A cura di:

Emma Incocciati, Piero La Pegna, Stefano Massera, Marco Mecchia

Massimiliano Veltroni¹

Roma, Maggio 2008

¹ INAIL – Direzione Generale - Consulenza Statistico Attuariale – Roma



INDICE

1. Premessa.....	3
2. Svolgimento del circuito: aspetti organizzativi	4
3. Risultati.....	5
3.1 Controlli gravimetrici	5
3.1 Rette di taratura	5
3.2 Campioni a contenuto incognito di quarzo	6
3.3 Campioni incogniti con la retta in uso nel laboratorio	8
3.4 Valutazioni preliminari alla stima dell'incertezza estesa di misura	10
3.5 Stima dell'incertezza estesa di misura.....	10
3.5.1 Rette di taratura costruite a partire dagli standard inviati	11
4. Commento dei risultati	12
4.1 Aspetti organizzativi	12
4.2 Controlli gravimetrici	12
4.3 Rette di taratura	12
4.4 Campioni a contenuto incognito di quarzo	12
4.5 Stima dell'incertezza estesa di misura.....	12

Allegati:

- I: PROTOCOLLO OPERATIVO
- II: DATI RELATIVI AI CAMPIONI INCOGNITI
- III: REPORTS INDIVIDUALI DEI LABORATORI (*omissis*)

Appendice:

Caratteristiche chimico fisiche del Materiale Standard impiegato



1. Premessa

Il presente report descrive le modalità organizzative e gli esiti del secondo circuito nazionale di confronto tra laboratori che effettuano analisi diffrattometrica di silice libera cristallina in campioni aerodispersi.

Il circuito è stato gestito dal Laboratorio di Igiene Industriale della CONTARP (Consulenza Tecnica Accertamento Rischi e Prevenzione) dell'INAIL e organizzato sulla scorta dei risultati di un primo analogo interconfronto realizzato nel 2006².

Al secondo circuito, svoltosi dal settembre del 2007 al gennaio del 2008, hanno preso parte i laboratori sotto elencati:

- APPA Trento - Settore Laboratorio e Controlli
- ARPA Emilia Romagna - sezione di Reggio Emilia
- ARPAT - Dipartimento di Firenze
- Azienda USL Viterbo - Laboratorio Igiene Industriale
- Azienda USL 2 Lucca - Laboratorio di Sanità Pubblica - Area Vasta Toscana Nord
- Azienda USL 7 Siena - Laboratorio di Sanità Pubblica - Area Vasta Toscana Sud
- Centro Ceramico Bologna
- Chelab srl - Resana (TV)
- CNR - Istituto di Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici - Faenza (RA)
- CSG Palladio srl - Vicenza
- Fondazione "Salvatore Maugeri" - IRCCS - Unità Operativa Igiene Industriale e Ambientale - Sezione Polveri e Fibre - Pavia
- GeaDue srl - Bologna
- INAIL - Direzione Generale - Consulenza Tecnica Accertamento Rischi e Prevenzione – Roma
- ISPESL – Laboratorio Polveri e Fibre – Dipartimento Igiene del Lavoro - Monteporzio Catone (RM)
- ISS - Dipartimento Ambiente CCP – Roma
- PH Srl - Sambuca Val di Pesa - Tavarnelle Val di Pesa (Firenze)
- Stazione Sperimentale del Vetro - Murano (VE)
- Università degli Studi di Milano - Dipartimento di Medicina del Lavoro
- Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" - Centro di Medicina Ambientale, Occupazionale e Sociale
- Università degli Studi di Torino - CTO - Servizio di Tossicologia ed Epidemiologia Industriale
- Università degli Studi di Urbino "Carlo Bo" - Laboratorio Analisi Mineralogiche
- Università degli Studi "Roma Tre" – Dipartimento di Scienze Geologiche

L'interconfronto, denominato nel seguito Circuito n°2, ha avuto le finalità di effettuare la valutazione:

- delle prestazioni generali dei processi diffrattometrici adottati dai diversi laboratori;
- delle procedure attualmente in uso presso i laboratori per l'analisi dei campioni impolverati per via eolica;
- dell'incertezza di misura estesa associabile al metodo di analisi impiegato, prescindendo dall'effetto matrice;
- delle modalità ottimali per la pianificazione di un ulteriore circuito con campioni "a perdere" a contenuto incognito di quarzo (o di quarzo in matrice) secondo modalità operative analoghe a quelle proprie dei circuiti di intercalibrazione gestiti a livello internazionale³.

²http://www.inail.it/Portale/appmanager/portale/desktop?_nfpb=true&_pageLabel=PAGE_SICUREZZA&nextPage=Studi_e_ricerche/prodotti/info-1597448672.jsp

³ Proficiency Analytical Testing (PAT), circuito attivo negli Stati Uniti;
Workplaces Analysis Scheme for Proficiency (WASP), circuito attivo nel Regno Unito



2. Svolgimento del circuito: aspetti organizzativi

Tra i partecipanti all'interconfronto sono stati fatti circolare alcuni campioni consistenti in filtri a membrana impolverati per via eolica in camera a polveri. E' stato adottato un metodo d'analisi diffrattometrico a standard esterno: sono stati, pertanto, predisposti alcuni campioni standard per la realizzazione delle rette di taratura e due campioni a contenuto incognito di quarzo.

Più in particolare, ogni laboratorio ha ricevuto un set di membrane in argento (diametro 25 mm, porosità 0,8 μm) comprensivo di:

- a.** 5 filtri, contrassegnati dalla lettera S, contenenti quantità note di MSR (vedi appendice) depositato per via eolica mediante ciclone selettore Higgins Dewell (Casella) al flusso di aspirazione di 2,2 l/min.;
- b.** 2 filtri, contrassegnati dalla lettera X, contenenti quantità incognite, e tra loro diverse, dello stesso MSR, impolverati con le stesse modalità operative di cui al punto **a**;
- c.** 2 filtri bianchi, contrassegnati dalla dicitura bianco 1 e bianco 2, prelevati dallo stesso lotto dei precedenti per eventuali controlli del tracciato diffrattometrico di *background*;
- d.** 2 filtri a contenuto noto di polvere, contrassegnati dalla lettera T, destinati unicamente alla valutazione di eventuali effetti gravimetrici legati alla spedizione postale dei campioni.

Ai laboratori è stato richiesto di effettuare:

- l'analisi diffrattometrica dei filtri di tipologia S destinati alla costruzione della retta di taratura e dei filtri di tipo X;
- la valutazione del contenuto in quarzo dei campioni X incogniti utilizzando, tra le rette di taratura in uso presso il laboratorio, quella ritenuta più idonea per l'analisi di campioni impolverati per via eolica.

Il presente report e l'allegato II illustrano le elaborazioni dei risultati complessivi del circuito, trattati in forma anonima; l'allegato III, specifico per ogni laboratorio partecipante, entra nel merito dell'elaborazione dei risultati da questo forniti. Tale documento permette a ciascun laboratorio, attraverso il codice identificativo che gli è stato attribuito, di conoscere il livello della prestazione resa nel circuito in accordo ai criteri di giudizio assunti.

Complessivamente sono stati predisposti tre set di filtri comprendenti, ciascuno, le tipologie di cui ai punti **a**, **b**, **c** e **d** sopra descritte: due sono stati utilizzati per la realizzazione del circuito, (articolato in 2 distinti sottocircuiti corrispondenti, ciascuno, ad un set di filtri), e il terzo è stato conservato come "set di riserva" presso il laboratorio CONTARP.

I due set di filtri sono stati fatti circolare secondo tempi e modalità prefissate in modo da contenere gli effetti del possibile deterioramento dei campioni e la durata complessiva del circuito.

L'attribuzione dei laboratori ai due sottocircuiti è stata ottimizzata sulla base dei risultati del primo circuito allo scopo di creare due gruppi omogenei per costituzione e consentire quindi, in ultima analisi, la trattazione della totalità dei dati per ciascuno dei due campioni di tipo **b**.

Il laboratorio CONTARP ha analizzato tutti i campioni prima dell'invio ai partecipanti all'interconfronto e a circuito ultimato.

Per la buona riuscita del progetto è stato richiesto il rispetto di alcune procedure relative alle modalità di invio e ricezione dei campioni, alle comunicazioni tra i laboratori e, soprattutto, ai tempi massimi di permanenza dei campioni in ciascun laboratorio.

Indicazioni sulle procedure d'analisi e di manipolazione dei campioni sono state fornite in dettaglio, prima dell'avvio del circuito, tramite un protocollo operativo (Allegato I).



3. Risultati

3.1 Controlli gravimetrici

I filtri contrassegnati dalla lettera T (testimoni per la valutazione degli eventuali effetti legati alla spedizione) hanno mostrato un aumento di peso compreso tra i 3 e i 23 µg. Aumenti analoghi sono stati osservati nei pesi dei filtri del "set di riserva" conservato in essiccatore per tutta la durata del circuito presso il laboratorio CONTARP.

3.1 Rette di taratura

I laboratori partecipanti hanno realizzato le rette di taratura secondo le indicazioni del protocollo operativo loro inviato. I parametri caratteristici delle rette di ogni laboratorio (pendenza, intercetta e coefficiente di correlazione) sono riportati nell'allegato II.

Le figure 1 e 2 mostrano, per ciascun set di filtri, l'andamento del quadrato dei coefficienti di correlazione (R^2) al procedere del circuito.

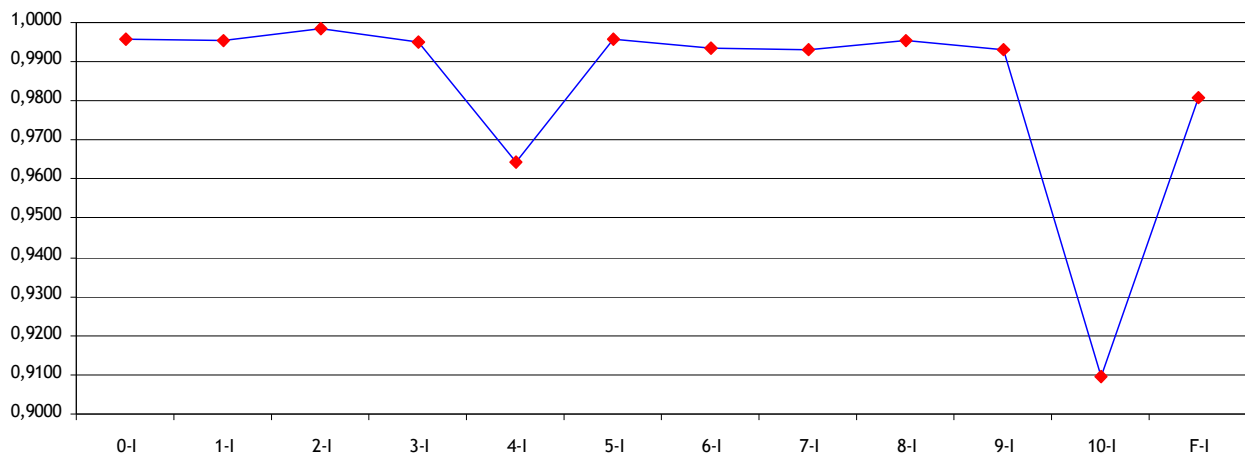


Figura 1: Quadrato del coefficiente di correlazione delle rette di taratura vs laboratorio (successione in ordine cronologico di analisi) - sottocircuito n° 1 (R^2 : 0,910 ÷ 0,999).

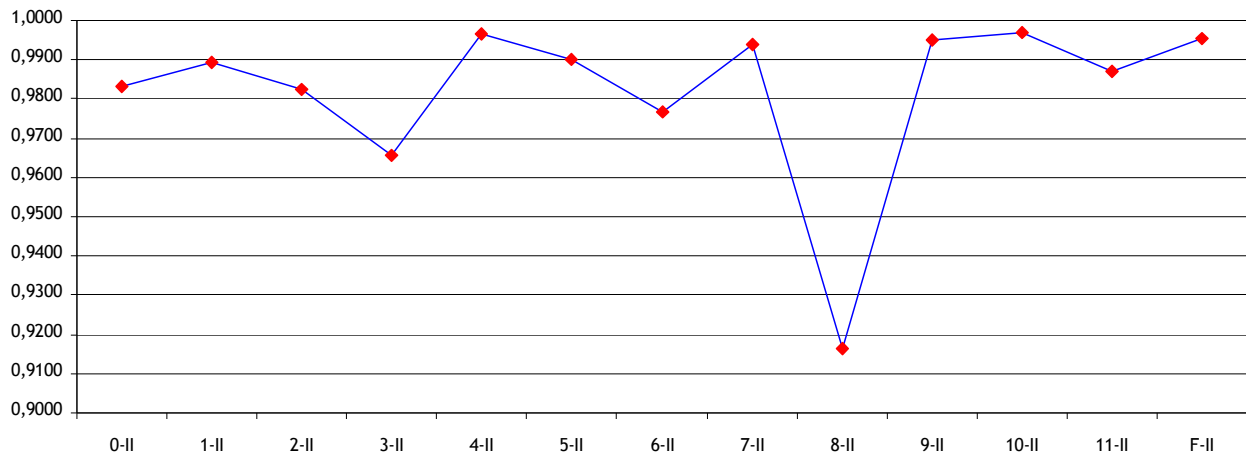


Figura 2: Quadrato del coefficiente di correlazione delle rette di taratura vs laboratorio (successione in ordine cronologico di analisi) - sottocircuito n° 2 ($R^2 : 0,916 \div 0,997$).

3.2 Campioni a contenuto incognito di quarzo

I laboratori hanno determinato il tenore in quarzo dei campioni incogniti utilizzando le rette di taratura ottenute a partire dai campioni standard (filtri di tipo S) loro forniti, come descritto al paragrafo precedente.

Nelle figure dalla 3 alla 6 vengono riportati, distinti per sottocircuito e per tenore in quarzo, i valori della massa dell'analita al procedere del circuito, mentre la forma tabellare del grafico è riportata in allegato II.

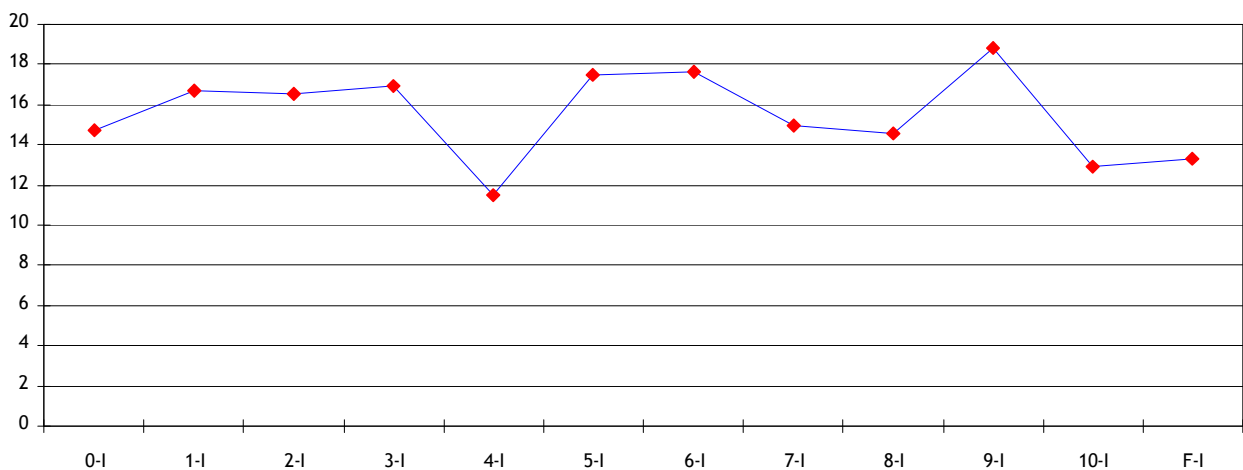


Figura 3: Massa di analita (μg) vs laboratorio (successione in ordine cronologico di analisi). Campione a minor contenuto di analita - sottocircuito 1 (mediana = $15,7 \mu\text{g}$).

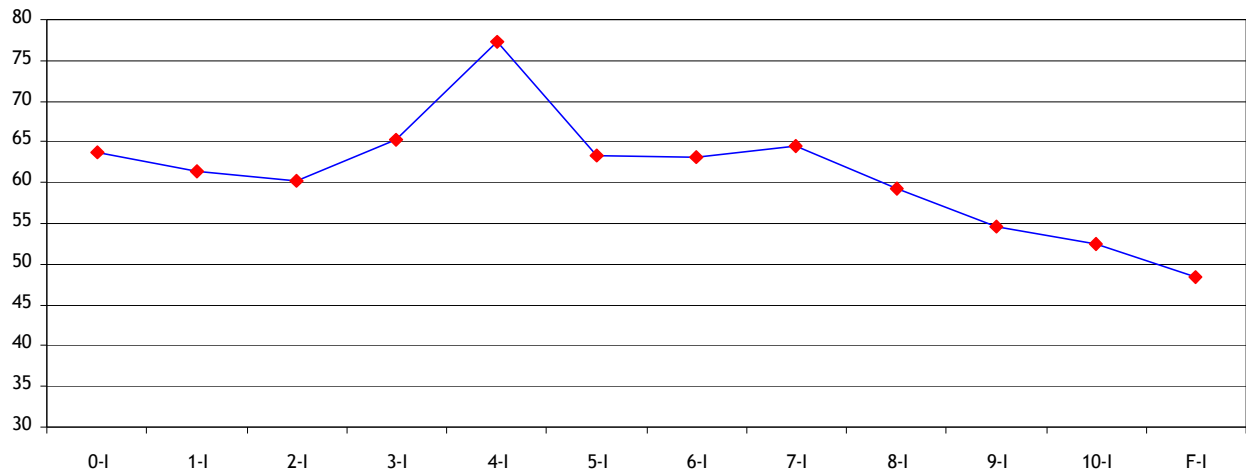


Figura 4: Massa di analita (μg) vs laboratorio (successione in ordine cronologico di analisi). Campione a maggior contenuto di analita - sottocircuito 1 (mediana = $62,2 \mu\text{g}$).

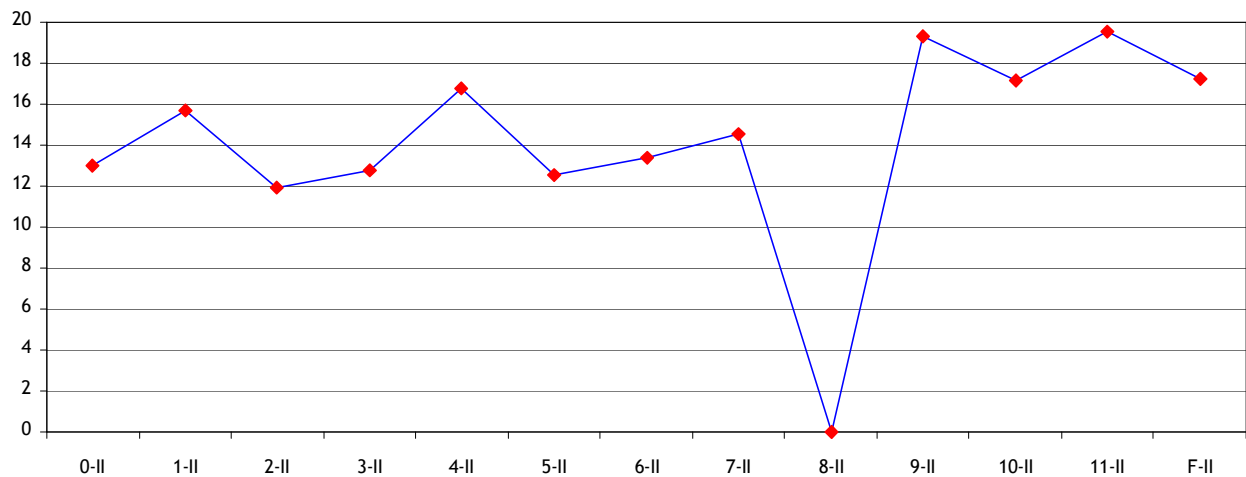


Figura 5: Massa di analita (μg) vs laboratorio (successione in ordine cronologico di analisi). Campione a minor contenuto di analita - sottocircuito 2 (mediana = $14,5 \mu\text{g}$).

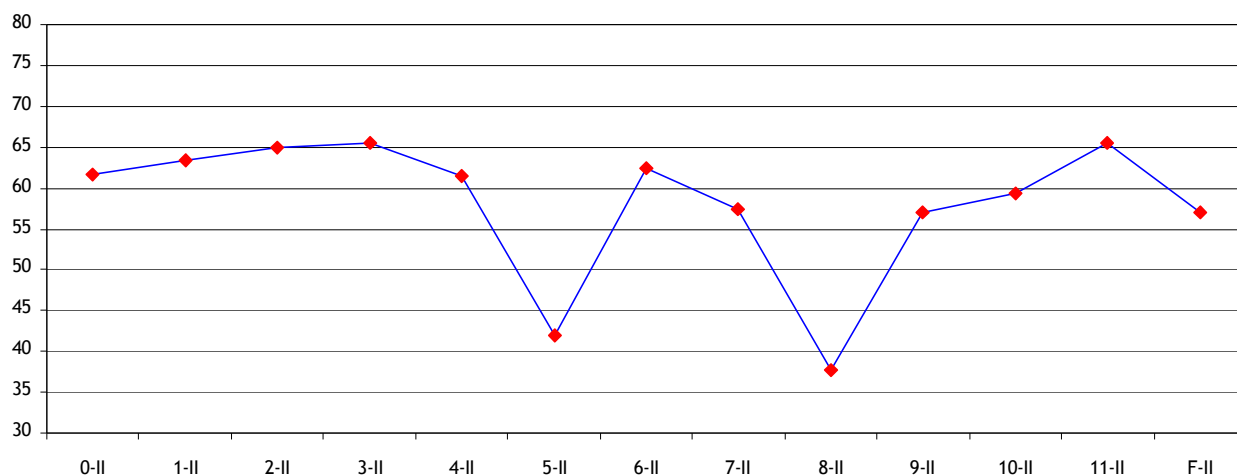


Figura 6: Massa di analita (µg) vs laboratorio (successione in ordine cronologico di analisi). Campione a maggior contenuto di analita - sottocircuito 2 (mediana = 61,4 µg).

3.3 Campioni incogniti con la retta in uso nel laboratorio

Il protocollo operativo inviato ai partecipanti richiedeva anche di determinare il tenore in quarzo nei campioni incogniti utilizzando, tra le rette di taratura in uso presso il laboratorio, quella ritenuta più idonea per l'analisi di filtri impolverati per via eolica.

Nelle figure dalla 7 alla 10 è riportato il valore di massa dell'analita al procedere del circuito mentre i relativi valori numerici sono riportati nell'allegato II. Si consideri che 3 dei 22 laboratori complessivi non hanno fornito questo dato.

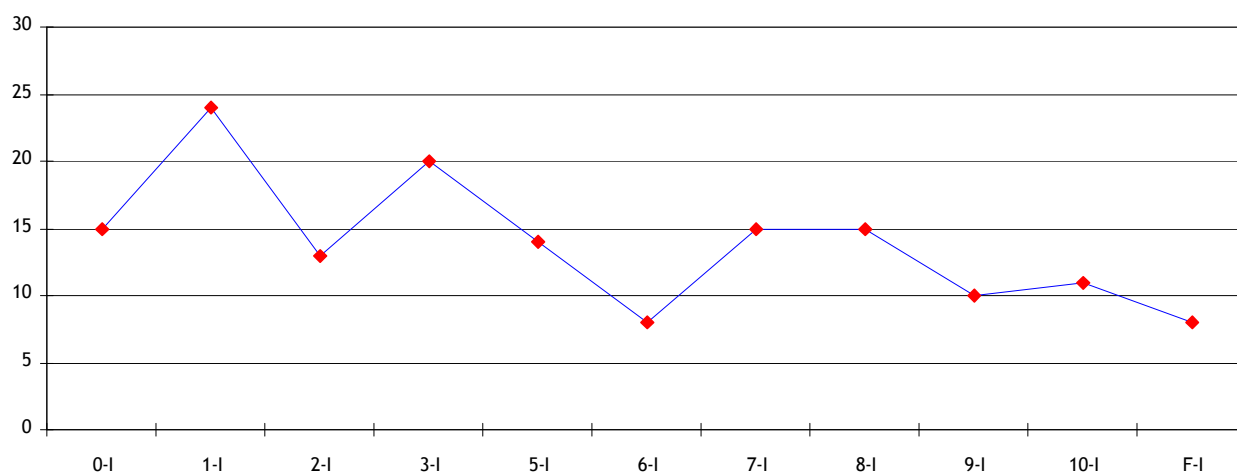


Figura 7: Massa di analita (µg) vs laboratorio (successione in ordine cronologico di analisi). Campione a minor contenuto di analita - sottocircuito 1 (mediana = 14,0 µg).

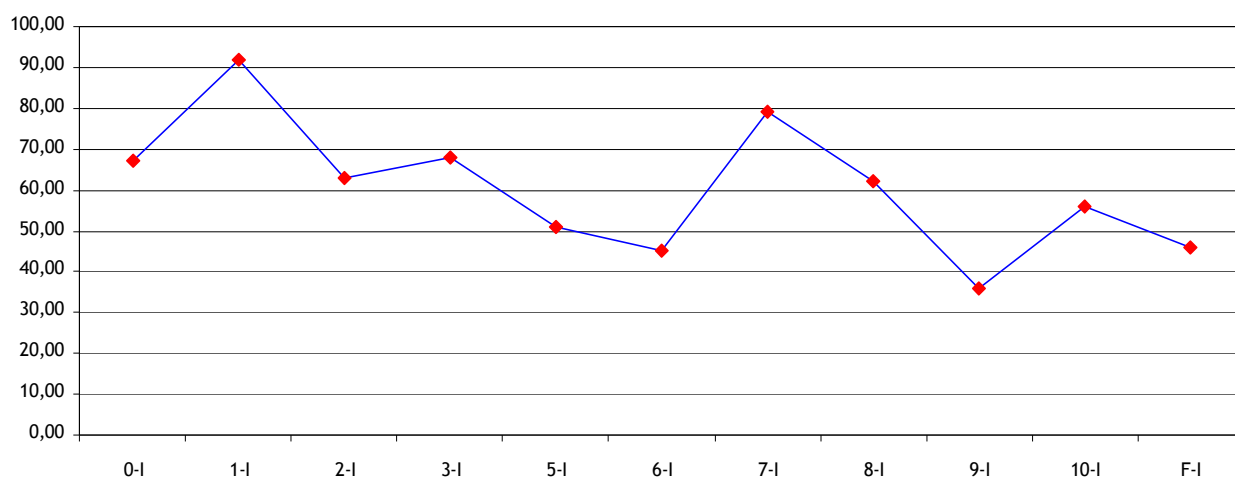


Figura 8: Massa di analita (µg) vs laboratorio (successione in ordine cronologico di analisi). Campione a maggior contenuto di analita - sottocircuito 1 (mediana = 62,0 µg).

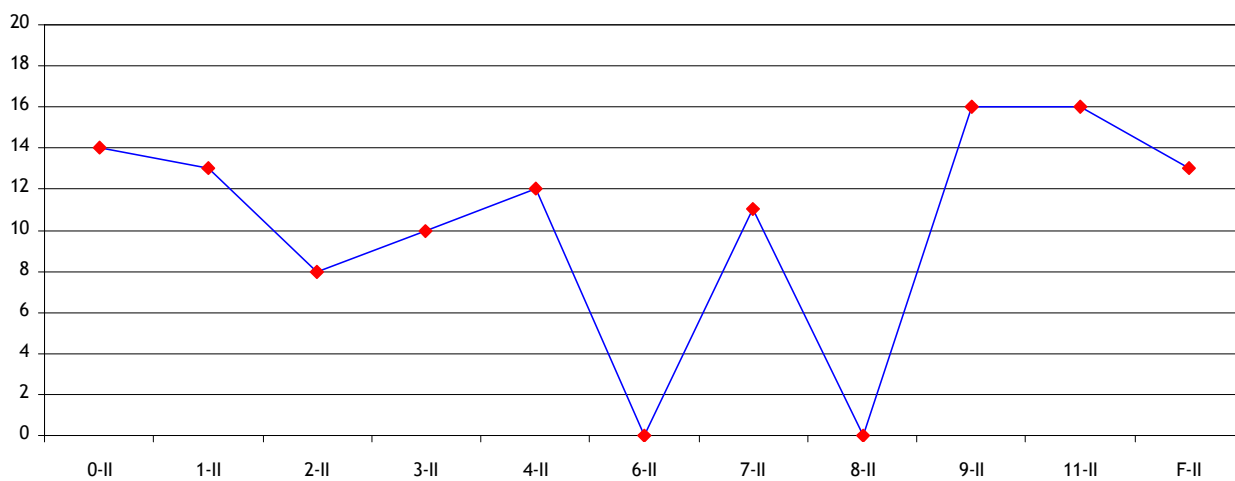


Figura 9: Massa di analita (µg) vs laboratorio (successione in ordine cronologico di analisi). Campione a minor contenuto di analita - sottocircuito 2 (mediana = 12,0 µg).

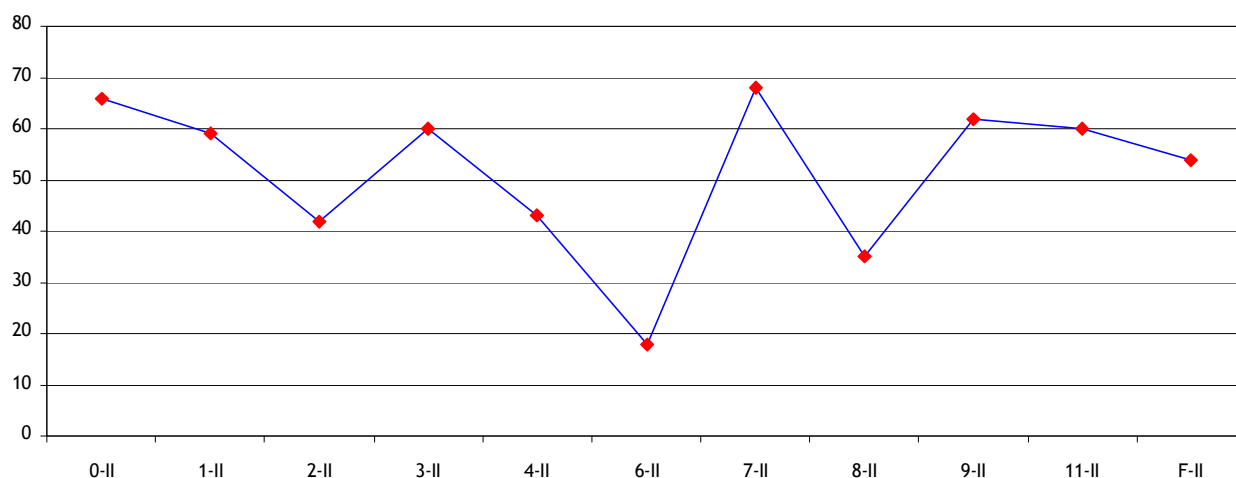


Figura 10: Massa di analita (µg) vs laboratorio (successione in ordine cronologico di analisi). Campione a maggior contenuto di analita - sottocircuito 2 (mediana = 59,0 µg).

3.4 Valutazioni preliminari alla stima dell'incertezza estesa di misura

Le modalità operative di questo secondo circuito hanno previsto la circolazione di due distinti set di filtri tra due diversi gruppi di laboratori; l'esigenza statistica, preliminare alle procedure di stima dell'incertezza di misura, è quindi rappresentata dalla verifica dell'omogeneità delle misurazioni effettuate dai due gruppi. Ciò al fine di confermare l'ipotesi operativa che non vi siano tra essi delle differenze che vadano ad inficiare la possibilità di aggregare i dati forniti dall'uno e dall'altro.

Per questo genere di analisi è tipico il ricorso alla teoria dei modelli lineari generalizzati, che permettono di investigare il grado d'influenza di un certo numero di fattori sul fenomeno oggetto di studio.

Nel caso specifico i fattori d'interesse erano sostanzialmente due: il gruppo di appartenenza del laboratorio e lo stadio nella scala dei tempi complessivi del circuito in cui avveniva la misurazione.

I risultati ottenuti dal modello⁴ sono piuttosto confortanti in quanto nessuno dei due fattori è significativamente influente sulla misura effettuata, pertanto è operativamente accettabile effettuare procedimenti di stima considerando indistintamente le misure fornite da entrambi i gruppi.

3.5 Stima dell'incertezza estesa di misura

L'incertezza di misura è stata calcolata in termini di incertezza estesa: l'elaborazione è stata condotta, per ciascuno dei 2 set di filtri, facendo uso dei fogli di calcolo predisposti dall'ARPA Emilia Romagna⁵.

Sulla base delle valutazioni di cui al paragrafo precedente, per i due livelli di massa di analita è stato possibile eseguire i calcoli sulla totalità dei dati raccolti nei due sottocircuiti.

L'approccio metodologico assunto è stato preliminarmente applicato alla totalità dei dati rilevati. Successivamente, individuati i dati anomali sulla base dell'applicazione del test statistico *Z score normalizzato*⁶, lo stesso calcolo è stato ripetuto escludendo questi ultimi.

⁴ Il modello è stato specificato considerando come fattore il gruppo di appartenenza e come covariata lo stadio del circuito in cui avveniva la misurazione, si tratta quindi di un modello di tipo ANCOVA; chiaramente è stato verificato il rispetto di tutte le condizioni di validità del modello (normalità della distribuzione dei residui, omoschedasticità dei dati, assenza di collinearità tra il fattore e la covariata).

⁵ *Linee guida per la validazione dei metodi analitici e per il calcolo dell'incertezza di misura. Accredimento e certificazione.* Agenzia Regionale Prevenzione e Ambiente dell'Emilia-Romagna. I manuali di ARPA. Ed. Labanti & Nanni, Bologna, settembre 2003. A tale documento si rimanda anche per ogni approfondimento di tipo teorico che, per necessità di sintesi, non viene dettagliato in questa sede.



Si sottolinea che la valutazione dell'incertezza di misura, per la tipologia dei campioni analizzati nel presente circuito, non rende conto dell'effetto matrice, solitamente presente in determinazioni analitiche di campioni reali.

3.5.1 Rette di taratura costruite a partire dagli standard inviati

La tabella 1 riporta, per i filtri a contenuto incognito di quarzo (campioni di tipo X), i parametri funzionali al calcolo dell'incertezza di misura ottenuti dopo eliminazione dei dati anomali individuati applicando il test statistico *Z score normalizzato*. Ai fini del calcolo dell'incertezza di misura i dati che l'applicazione di tale test ha evidenziato come *dubbi* sono stati sempre ricompresi nel novero di quelli *accettabili*. Nella colonna "Filtri" B5 e B8 indicano i campioni a maggior contenuto di quarzo, mentre B2 e C3 quelli a contenuto inferiore.

Filtri	1	2	3	4	5	6
	Determinazioni analitiche totali	Determinazioni utilizzate dopo test statistici	Massa di analita (gravimetria)	Media aritmetica determinazioni utilizzate	Incertezza estesa	Incertezza estesa relativa
	N°	N°	quarzo, µg	quarzo, µg	quarzo, µg	%
B5 – B8	75	66	57,0	60,5	10,4	17
B2 – C3	75	72	17,5	15,4	5,1	33

Tabella 1: Calcolo dell'incertezza estesa di misura per i filtri a contenuto incognito di quarzo (campioni di tipo X). Valori ottenuti con le rette di taratura costruite a partire dagli standard inviati (campioni di tipo S).

Nel caso specifico del circuito sin qui descritto, in cui ogni laboratorio partecipante usa lo stesso metodo su una serie di campioni test ed esegue strettamente un protocollo ben definito, il valore di incertezza estesa cui si perviene è da considerarsi, a pieno titolo, un parametro tecnico di validazione del metodo applicato. Per il modo in cui è stato calcolato esso caratterizza la dispersione dei valori ragionevolmente attribuibili al misurando con un livello di confidenza pari al 95% di probabilità. Il valore dell'incertezza estesa così determinato è associabile, almeno per il livello di massa di analita cui si riferisce la sperimentazione, al risultato dell'analisi dichiarato da un rapporto di prova. Di norma il risultato di una determinazione analitica dovrebbe essere espresso con l'intervallo di incertezza estesa nel modo seguente:

$$x \pm U$$

dove:

x media aritmetica del risultato di prova

U incertezza estesa del metodo

espressi, entrambi, con la stessa unità di misura. Con riferimento alla tabella 1 x e U corrispondono ai valori numerici riportati, rispettivamente, nelle colonne 4 e 5.

⁶ Il test Z-score consiste nel ricavare dei punteggi, mediante l'utilizzo di parametri medi ed indici di variabilità calcolati sulla distribuzione campionaria, da associare alle singole osservazione in modo da verificare se tali punteggi siano o meno in un intervallo di accettabilità.

Classicamente si ricorre alla seguente trasformazione:

$$z_i = \frac{\text{osservazione}_i - \text{media}}{\text{scarto tipo}}$$

ma è frequente il ricorso a parametri robusti quali la mediana e l'intervallo interquartile normalizzato, per cui il punteggio è calcolato nel modo seguente:

$$z_i = \frac{\text{osservazione}_i - \text{mediana}}{\text{intervallo interquartile normalizzato}}$$

in entrambi i casi l'osservazione è accettabile se il valore assoluto del punteggio è compreso tra 0 e 2, è dubbia se tale valore assoluto è tra 2 e 3, non accettabile quando è oltre 3.

Il test utilizzato in questo ambito è quello che fa riferimento a parametri robusti.



4. Commento dei risultati

4.1 Aspetti organizzativi

Tutti i laboratori partecipanti al circuito hanno seguito correttamente le indicazioni loro comunicate attraverso il protocollo operativo.

Per esigenze legate alla manutenzione e messa a punto degli strumenti, nel caso di uno dei due sottocircuiti, si è registrato uno slittamento dei tempi complessivamente dedicati al circuito che si è perciò concluso a metà gennaio del 2008. Tuttavia, in ogni caso, i laboratori hanno trattenuto i campioni loro inviati per periodi mai superiori a 5 giorni lavorativi, come previsto dal protocollo.

4.2 Controlli gravimetrici

L'aumento ponderale registrato sui filtri testimoni e sul "set di riserva", rappresentando una significativa percentuale del quarzo su di essi depositato, maschera una eventuale perdita di analita imputabile alle spedizioni postali nel passaggio da un laboratorio a un altro. Ciò conferma, come già osservato nell'ambito della prima esperienza di intercalibrazione, che il controllo gravimetrico non permette di verificare l'eventuale perdita di analita al procedere del circuito.

4.3 Rette di taratura

Dalle figure 1 e 2 si evince che i valori di R^2 relativi alle rette di taratura costruite a partire dai campioni standard inviati ai laboratori sono sempre soddisfacenti, superando, nella quasi totalità dei casi il valore di 0,98. Inoltre per tale parametro non si registra alcun trend evidente al procedere dei sottocircuiti.

4.4 Campioni a contenuto incognito di quarzo

Come riportato nel paragrafo 3.4, le elaborazioni statistiche applicate (modello lineare generalizzato) non hanno evidenziato una dipendenza dall'appartenenza a uno o l'altro dei due sottocircuiti. Parimenti non si registra dipendenza dallo stadio del circuito, ossia dalla circostanza che il singolo laboratorio abbia svolto le proprie analisi all'inizio o alla fine del circuito stesso.

4.5 Stima dell'incertezza estesa di misura

L'assenza di dipendenza dei valori registrati per i campioni a contenuto incognito di quarzo dal gruppo di appartenenza e dallo stadio del circuito ha consentito la stima dell'incertezza di misura a partire dalla totalità dei dati raccolti. I valori di incertezza estesa calcolati rappresentano, per i quantitativi di SLC su filtro esaminati, l'incertezza associabile a una singola determinazione analitica eseguita da uno qualsiasi dei partecipanti al circuito che esegua le analisi così come descritto nel protocollo condiviso.

Per estensione, lo stesso calcolo di incertezza estesa applicato ai dati ottenuti a partire dalle rette di taratura in uso presso i laboratori conduce, per entrambe i livelli di analita, a valori in termini relativi prossimi al 60%.

Questa evidenza conferma l'opportunità che le rette di taratura siano preparate a partire da campioni caratterizzati dalle stesse modalità di impolveramento dei filtri a contenuto incognito di analita.

Nella figura 11, le aree in verde rappresentano, per entrambe i tenori di quarzo, l'intervallo di incertezza calcolato a partire dalle rette di taratura fornite dalla CONTARP (vedi tabella 1). I dati puntuali corrispondono ai risultati delle misure dei singoli laboratori sui campioni incogniti a partire dalle proprie rette di taratura. In altri termini il grafico, poste a riferimento modalità operative "ottimali" (sistemi di impolveramento analoghi per gli standard e per i campioni incogniti), dà una idea della "qualità" dei risultati che, ad oggi, i laboratori fornirebbero autonomamente.

Quanto evidenziato è certamente degno di considerazione nell'ottica della progettazione di ulteriori circuiti di intercalibrazione. Infatti, ricalcando le modalità operative proprie degli interconfronti gestiti a livello internazionale che hanno, come già sottolineato, l'obiettivo ultimo di contribuire al miglioramento delle prestazioni d'analisi dei laboratori, questi ultimi dovrebbero essere destinatari unicamente di campioni "a perdere", a contenuto incognito di



quarzo o di quarzo in matrice. Ciò comporta che ogni struttura predisponga in proprio le migliori rette di taratura utili al dosaggio dei campioni incogniti.

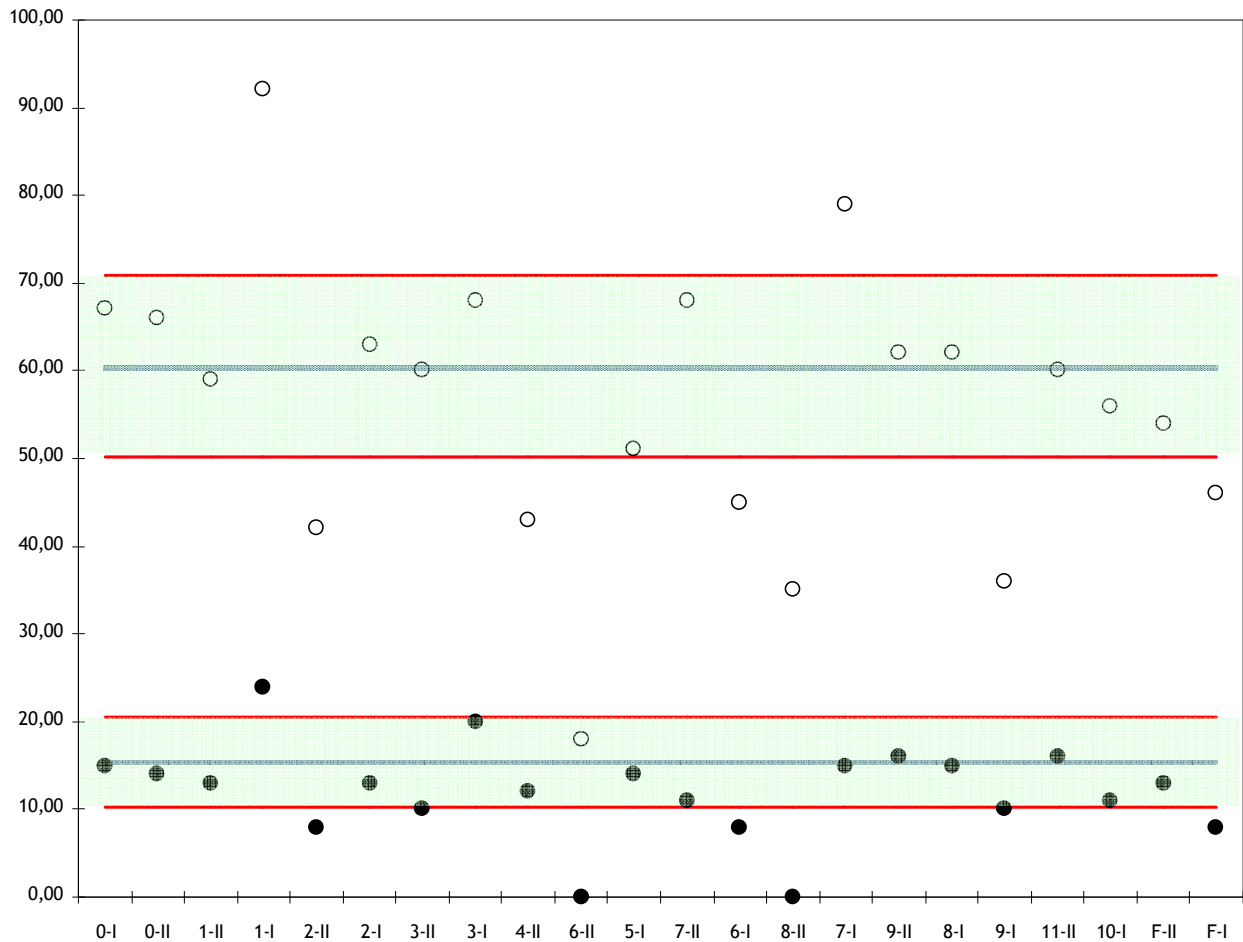


Figura 11: Massa di analita (μg) vs laboratorio (successione in ordine cronologico di analisi). Valori misurati a partire dalle rette di taratura dei laboratori in relazione agli intervalli di confidenza di cui alla tabella 1.



Gruppo Nazionale Intercalibrazione Silice

Intercalibrazione dei laboratori che effettuano analisi di silice cristallina mediante DRX

ALLEGATO I: PROTOCOLLO OPERATIVO

2° Circuito: analisi di filtri impolverati per via eolica tramite cicloni tipo Higgins Dewell

Protocollo operativo

1. Premessa

Il circuito di intercalibrazione di cui al presente protocollo si prefigge la stima dell'incertezza di misura associabile al metodo di analisi diffrattometrico applicato a filtri impolverati per via eolica. Saranno inoltre proposti alcuni approcci metodologici finalizzati al calcolo di altri parametri di validazione del metodo impiegato.

Tenendo conto degli esiti e delle criticità riscontrati nel corso del 1° circuito nonché delle proposte emerse durante l'ultima riunione tenutasi a Firenze il 4 aprile u.s., tra i laboratori che aderiranno al circuito saranno fatti circolare 7 filtri impolverati per via eolica utilizzando il selettore Higgins Dewell, di cui 5 per la realizzazione della retta di taratura e 2 a contenuto incognito di quarzo.

Rispetto a questi ultimi 2 campioni, ai laboratori sarà richiesto di determinare la quantità di quarzo depositato per via eolica anche facendo uso delle rette di taratura elaborate, per campioni eolici, dai laboratori stessi. La finalità di tale modo di procedere è duplice:

1. quantificare le differenze tra un metodo di analisi standardizzato (secondo il quale i campioni destinati alla taratura sono preparati impiegando lo stesso selettore granulometrico utilizzato per i campioni incogniti), e lo stesso metodo in cui tale vincolo non è imposto;
2. progettare una successiva fase sperimentale fondata sulla distribuzione di "campioni a perdere" a contenuto incognito di quarzo (o di quarzo in matrice) secondo modalità operative analoghe a quelle dei circuiti PAT⁷ e WASP⁸.

I filtri saranno univocamente contraddistinti con il contrassegno (una lettera seguita da un numero) posto sul lato impolverato della membrana.

Per effettuare l'analisi non andranno in alcun modo impiegati fissativi e collanti che avrebbero l'effetto, nel passaggio dei campioni da un laboratorio al successivo, di alterare la condizione di planarità necessaria per la corretta analisi diffrattometrica. Eventuali difficoltà, riscontrate dai laboratori partecipanti, nelle operazioni di alloggiamento del filtro nel portacampione dovranno essere comunicate al Laboratorio della CONTARP prima dell'inizio del circuito al fine di poterne tener conto nella programmazione dello stesso.

2. Ricezione dei campioni

Ogni laboratorio partecipante riceverà:

- a) 5 filtri in argento (diametro 25 mm, porosità 0,8 μm) contenenti quantità note di α -quarzo⁹ depositato per via eolica utilizzando cicloni tipo Higgins Dewell (marca Casella) a un flusso di 2,2 L/min. Tali filtri saranno contrassegnati dalla lettera **S**;
- b) 2 filtri dello stesso lotto di quelli di cui al punto A. contenenti quantità incognite dello stesso α -quarzo depositato con le stesse modalità indicate al punto precedente. Tali filtri saranno contrassegnati dalla lettera **X**;

⁷ PAT: Proficiency Analytical Testing, circuito attivo negli Stati Uniti.

⁸ WASP: Workplaces Analysis Scheme for Proficiency, circuito attivo in Gran Bretagna.

⁹ Quale standard si è impiegato α -quarzo Sigma-Aldrich (product number N° 31623; purezza $\geq 99.5\%$; granulometria 200-500 μm), macinato in mulino planetario Fritsch (mod. Pulverisette 6) per 14 min alla velocità di 300 rpm. Il controllo della granulometria tramite granulometro laser Fritsch (mod. Analysette 22 COMPACT) ha fornito un D_{50} pari a 7 μm .



- c) 2 filtri non impolverati dello stesso lotto di quelli di cui ai punti A e B per eventuali controlli del tracciato diffrattometrico di *background*. Tali filtri saranno contrassegnati dalla dicitura **bianco 1 e bianco 2**;
- d) 2 filtri a contenuto noto di polvere da non analizzare e da lasciare permanentemente nelle rispettive scatole portafiltro, destinati al controllo di eventuali effetti gravimetrici dovuti alle sole spedizioni postali. Tali filtri saranno contrassegnati dalla lettera **T** seguita da un numero progressivo;
- e) un CD contenente il modulo per la raccolta dei dati (in formato pdf), un applicativo excel per l'immissione dei dati ed altro materiale documentale.

L'avvenuta ricezione dovrà essere comunicata al seguente indirizzo di posta elettronica: laboratorioigieneindustriale@inail.it. All'atto della ricezione dovrà, inoltre, essere effettuato un accurato controllo visivo per verificare l'integrità del pacco e di quanto in esso contenuto. Le eventuali osservazioni (filtri deteriorati, mancanti ecc.) dovranno essere immediatamente comunicate allo stesso indirizzo e-mail.

3. Impostazioni del diffrattometro

Tutte le analisi andranno condotte nell'intervallo angolare $\Delta 2\theta = 26,3 \div 27,3^\circ$, impostando l'ampiezza dello step angolare e il tempo di acquisizione per step in modo tale da avere una durata complessiva di analisi dell'ordine di 20 minuti.

I risultati dovranno essere espressi come area integrata o altezza del picco.

I dettagli salienti relativi alle modalità di acquisizione della risposta diffrattometrica dovranno essere registrati nel modulo di raccolta dati stampato dal CD di cui al punto **e)** del paragrafo **2**.

4. Analisi diffrattometriche

Tutti i campioni di cui ai punti **a)** e **b)** (standard per la taratura e campioni incogniti) dovranno essere sottoposti ad analisi diffrattometrica. Per ogni filtro le analisi dovranno essere replicate 3 volte e i risultati ottenuti dovranno essere annotati nel modulo di raccolta dati di cui al punto **e)** del paragrafo **2**. Inoltre, sempre sullo stesso modulo, dovrà essere riportata la quantità di quarzo sui filtri di tipo **b)** calcolata utilizzando la curva di taratura che il laboratorio utilizza abitualmente per questo tipo di determinazioni.

5. Notifica dei dati e spedizione dei campioni

Il termine temporale entro il quale effettuare le analisi e comunicare i risultati è perentoriamente fissato in 5 giorni lavorativi.

Entro tale termine:

- i risultati riportati sul modulo di raccolta dati dovranno essere inseriti nell'applicativo excel di cui al punto **e)** del paragrafo **2**. Qualora il laboratorio non riesca, per qualsiasi motivo (*guasti, assenze, indisponibilità degli strumenti, ecc.*) a completare tutte le operazioni indicate nel presente protocollo entro il termine sopra citato, esso dovrà comunque inserire nell'applicativo excel i dati fino a quel momento raccolti e/o riportare negli appositi spazi le eventuali motivazioni per le quali le analisi non sono state completate/esequite;
- una copia dell'applicativo excel dovrà essere inviata via e-mail all'indirizzo laboratorioigieneindustriale@inail.it con oggetto "*intercalibrazione silice*".

Entro 1 giorno lavorativo dalla ricezione della mail di cui sopra il laboratorio CONTARP risponderà comunicando la Struttura (indirizzo postale, nome del referente e relativo indirizzo e-mail) cui inoltrare i campioni per il proseguimento del circuito. Una volta ricevuta tale comunicazione, i campioni, confezionati nello stesso contenitore nel quale sono stati ricevuti, dovranno essere immediatamente inviati in busta chiusa mediante corriere espresso¹⁰ all'attenzione del referente del laboratorio indicato. Non appena i

¹⁰ Accertarsi che il corriere espresso assicuri la consegna entro le 24 ore.



campioni saranno stati inviati, l'avvenuta spedizione dovrà essere notificata al Laboratorio CONTARP (via e-mail all'indirizzo laboratorioigieneindustriale@inail.it) e al destinatario facendo riferimento all'indirizzo e-mail del referente del laboratorio precedentemente comunicato.

6. Articolazione del circuito

Il circuito si svolgerà nel periodo settembre-dicembre 2007.

Prima della sua attivazione la CONTARP si farà carico di concordare con ciascun laboratorio, compatibilmente con l'esigenza di concludere la raccolta dei dati entro dicembre 2007, un lasso di tempo entro il quale fargli pervenire i campioni.

Ogni set di filtri non dovrà circolare per più di 10 laboratori.

Il Laboratorio CONTARP ha predisposto almeno un set di filtri di scorta per far fronte a eventuali emergenze.

Per il buon esito del circuito e per una efficace azione di coordinamento da parte del Laboratorio CONTARP è fondamentale, oltre al rispetto delle procedure operative e dei tempi previsti per le fasi di analisi, che siano seguite scrupolosamente tutte le fattispecie di comunicazione previste.



Gruppo Nazionale Intercalibrazione Silice

Intercalibrazione dei laboratori che effettuano analisi di silice cristallina mediante DRX

ALLEGATO II: DATI RELATIVI AI CAMPIONI INCOGNITI

In tabella A.1 sono riportati, per tutti i laboratori partecipanti al circuito i dati relativi alle rette di taratura, al tipo di determinazione (area o altezza) e al contenuto di quarzo misurato per i campioni incogniti.

ID	pendenza	intercetta	R ²	Tipo det.	B5-B8, µg (rette standard)	B5-B8, µg (rette laboratori)	B2-C3, µg (rette standard)	B2-C3, µg (rette laboratori)
Sottocircuito 1								
0-I	4,65	-8,90	0,996	Area	64	67	15	15
1-I	4,74	-19,59	0,995	Area	61	92	17	24
2-I	2,87	-10,67	0,998	Area	60	64	17	13
3-I	0,24	-0,58	0,995	Area	65	68	17	20
4-I	10,29	10,52	0,964	Area	77	N.D.	12	N.D.
5-I	0,09	-0,40	0,996	Area	63	51	17	14
6-I	0,29	-1,38	0,993	Area	63	45	18	8
7-I	14,44	-46,98	0,995	Area	64	79	15	15
8-I	2,00	-8,76	0,993	Altezza	59	62	15	15
9-I	5,41	-70,50	0,910	Altezza	55	36	19	10
10-I	0,43	-2,02	0,999	Altezza	52	56	13	11
F-I	4,13	-22,27	0,998	Area	48	46	13	8
Sottocircuito 2								
0-II	4,63	-4,18	0,983	Area	62	66	13	14
1-II	12,70	-21,89	0,989	Altezza	63	59	16	13
2-II	43,09	31,86	0,983	Altezza	65	42	12	8
3-II	0,37	3,55	0,966	Altezza	66	60	13	10
4-II	0,13	-0,93	0,997	Area	61	43	17	12
5-II	0,23	-0,83	0,990	Area	42	N.D.	13	N.D.
6-II	79,05	-950,02	0,977	Area	62	18	13	0
7-II	1,02	-2,26	0,994	Area	57	68	15	11
8-II	0,44	2,45	0,916	Altezza	38	35	0	0
9-II	2,16	-12,15	0,995	Area	57	62	19	16
10-II	2,11	13,09	0,997	Area	59	N.D.	17	N.D.
11-II	0,54	-3,79	0,987	Area	66	60	20	16
F-II	4,00	-15,97	0,996	Area	57	54	17	13

Tabella A.1: Dati forniti dai laboratori partecipanti al secondo circuito. Nelle ultime 4 colonne, si riporta la media aritmetica delle tre misure replicate. N.D.= dato non fornito.



Gruppo Nazionale Intercalibrazione Silice

Intercalibrazione dei laboratori che effettuano analisi di silice cristallina mediante DRX

ALLEGATO III: REPORTS INDIVIDUALI DEI LABORATORI

omissis

Appendice

Caratteristiche chimico fisiche del Materiale Standard impiegato

Sabbia di α -quarzo Sigma-Aldrich (prodotto n° 31623). Informazioni di dettaglio sul prodotto sono desumibili dal certificato i cui contenuti sono riportati nel seguito.

Riedel-de Haën Silicon dioxide

Formula molecolare SiO_2

Peso molecolare 60.08

Numero CAS 60676-86-0

Numero EG/EC 2388784

Proprietà

Qualità: lavato e calcinato, reagente analitico

impurezze totali $\leq 0.2\%$ solubile in HCl

perdita per agnizione $\leq 0.05\%$

indice di rifrazione $n_{20/D}$ 1.544(lit.)

granulation 0.1-0.5 mm (min.70%)

punto di fusione 1610 °C(lit.)

densità 2.6 g/mL a 25 °C(lit.)

tracce di anioni cloruri (Cl): ≤ 100 mg/kg

Il prodotto è stato sottoposto a macinazione in mulino planetario Fritsch (mod. Pulverisette 6) per 14 minuti alla velocità di 300 rpm. Il controllo della granulometria tramite granulometro Fritsch (mod. Analysette 22 COMPACT) ha fornito un D_{50} pari a 7 μm (Fig. Ap.1).

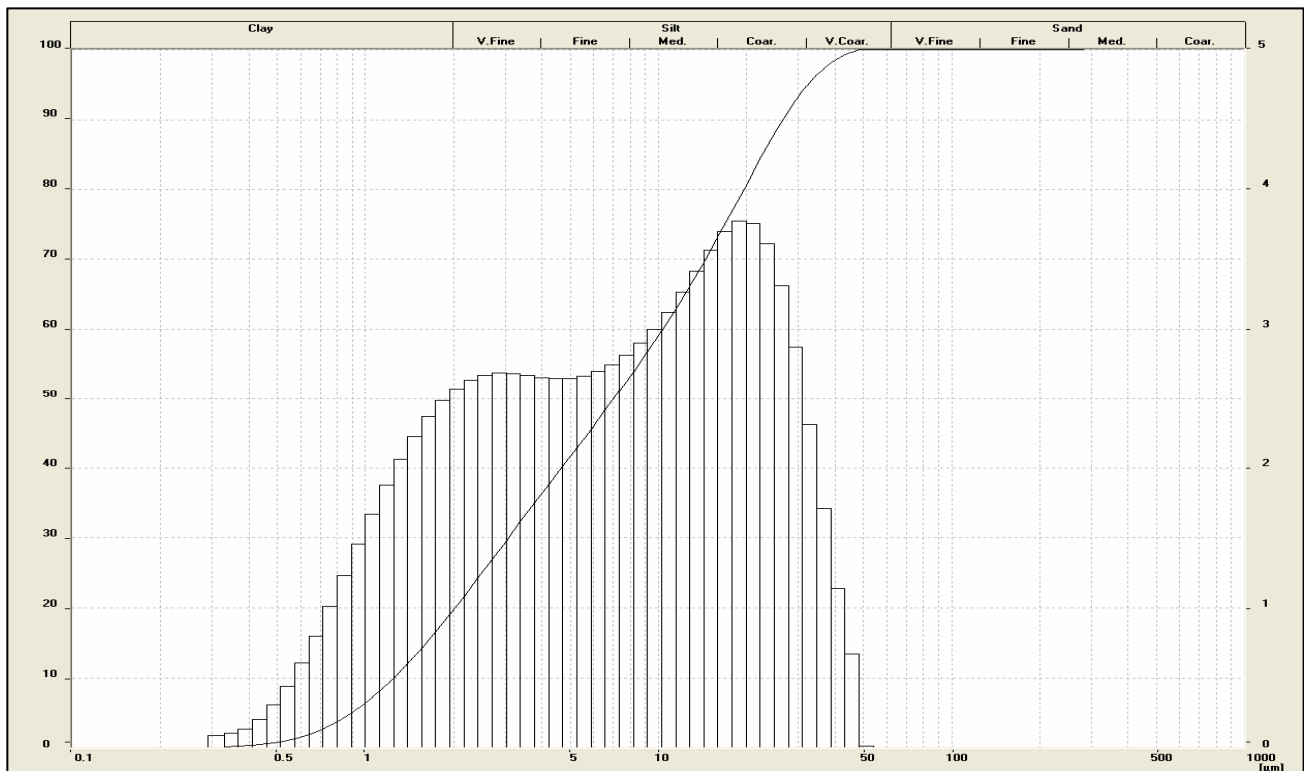


Fig. Ap.1: Distribuzione granulometrica dello standard di α -quarzo impiegato per l'impolveramento dei filtri a membrana.