



**Direzione Generale**

**CONSULENZA TECNICA ACCERTAMENTO RISCHI E PREVENZIONE**

*Proficiency Testing* per laboratori che effettuano analisi diffrattometrica della silice libera cristallina depositata su membrana filtrante

## **REPORT GENERALE *PT* 2012**

### **ROUND N°2**

A cura di:

Emma Incocciati, Piero La Pegna, Marco Mecchia

**Roma, Novembre 2012**



## INDICE

|  |    |
|--|----|
| 1. Premessa .....  | 3  |
| 1.1 Elenco dei laboratori partecipanti .....   | 3  |
| 2. Riferimenti normativi e bibliografici .....   | 5  |
| 3. Tipologia e articolazione dello schema.....   | 5  |
| 4. Preparazione e caratterizzazione dei campioni test dello schema.....                              | 6  |
| 5. Assegnazione del <i>valore vero</i> .....   | 8  |
| 6. Trattazione statistica dei dati .....   | 9  |
| 6.1 Calcolo della differenza ( $D$ ), della differenza percentuale ( $D_{\%}$ ) e dello Z-score..... | 9  |
| 6.2 Calcolo dell'indice IPA, del Bias ( $b$ ) e della Dispersione ( $d$ ).....                       | 10 |
| 7. Risultati.....  | 11 |
| 7.1 Differenza ( $D$ ), Differenza percentuale ( $D_{\%}$ ) e Z-score.....                           | 11 |
| 7.2 Indice IPA, Bias ( $b$ ) e Dispersione ( $d$ ).....  | 13 |
| 8. Considerazioni conclusive .....   | 15 |
| 8.1 Trattazione statistica dei dati .....  | 15 |
| 8.2 Scelte organizzative.....  | 15 |
| 8.3 Valore vero.....   | 15 |
| 8.4 IPA e sue componenti .....   | 16 |
| 9. Bibliografia .....  | 17 |



## 1. Premessa

Il presente report descrive le modalità organizzative e gli esiti del round N°2 del Proficiency Testing (PT) organizzato e gestito dall'INAIL - CONTARP a uso dei laboratori che effettuano analisi diffrattometrica di silice libera cristallina (SLC) su membrana filtrante.

Già in precedenza, tra il 2006 e il 2008, il Laboratorio di Igiene Industriale della CONTARP - INAIL aveva condotto due circuiti di interconfronto<sup>1</sup> mentre nel 2011 è stato attivato e condotto il primo round di un PT volto a caratterizzare il livello di *performance* dei laboratori rispetto alla effettuazione di analisi DRX di campioni aerodispersi contenenti SLC depositata su membrane filtranti<sup>2</sup>. A tal fine si è fatto riferimento a schemi gestiti a livello internazionale da autorevoli Organismi governativi ed Enti di ricerca che hanno maturato, nel campo dell'analisi della SLC, una solida esperienza attestata dalla bibliografia di merito.

Dopo aver richiamato gli aspetti essenziali dell'organizzazione del PT, il report presenta i risultati della trattazione statistica dei dati mantenendo l'anonimato dei soggetti partecipanti allo schema. Parallelamente al presente documento ogni laboratorio riceverà un report di informazione sulla performance fornita a livello individuale ed un attestato di partecipazione al PT, a firma del Responsabile della struttura CONTARP - INAIL.

Per valutare al meglio i propri risultati in relazione a quelli degli altri partecipanti e per comprendere in dettaglio il significato degli indicatori statistici impiegati, sarebbe opportuno che ciascun laboratorio leggesse il report generale e quello individuale in modo congiunto.

### 1.1 Elenco dei laboratori partecipanti

A questo secondo round del PT hanno partecipato 24 laboratori, sia pubblici che privati, distribuiti sul territorio nazionale. Vincoli di riservatezza, dettati dalla ISO/IEC 17043, impongono che l'identità dei partecipanti sia nota solo ai soggetti coinvolti nella gestione del PT, a meno che il partecipante vi rinunci espressamente (ISO/IEC 17043, 4.10). Analogamente, qualunque informazione fornita al *PT provider* dai partecipanti dovrà essere ritenuta riservata.

Di seguito è riportato, in ordine alfabetico, l'elenco dei Laboratori partecipanti che hanno autorizzato la pubblicazione del loro nome nel presente Report.

---

<sup>1</sup> I report relativi agli interconfronti sono consultabili sul sito web INAIL, in apposita area dedicata.

<sup>2</sup> Il presente Report, fatta eccezione per l'elenco dei partecipanti che hanno autorizzato la pubblicazione del nome del Laboratorio, ha una struttura analoga al Report già predisposto nel 2011 e consultabile nell'area del sito dell'INAIL dedicata all'intercalibrazione della Silice.



Tabella 1: Elenco alfabetico dei Laboratori partecipanti al round N°2 del Proficiency Testing INAIL che hanno autorizzato la pubblicazione del proprio nome

| <b>Nome Laboratorio</b>  | <b>Indirizzo</b>   |
|--|--|
| Analitica  | Via Emilia 295/5 - 40068 – San Lazzaro di Savena - BO          |
| ARPA Emilia Romagna - RAR Amianto e Polveri  | Via Amendola 2 - 42122 - Reggio Emilia - RE                    |
| ASL Milano - Laboratorio di Prevenzione  | Via Juvara 22 - 20122 - Milano - MI                            |
| AUSL 7 Siena - Laboratorio di Sanità Pubblica  | Strada del Ruffolo 4 - 53100 - Siena - SI                      |
| AUSL Viterbo - U.O. Laboratorio Igiene Industriale   | Via Nepesina 1/a - 01033 - Civita Castellana - VT              |
| Centro Ceramico Bologna - Settore Ambiente   | Via Martelli 26 - 40138 - Bologna - BO                         |
| Chelab SRL   | Via Castellana 18/a - 31023 - Resana - TV                      |
| CSG Palladio srl   | Strada Saviabona 278 - 36100 - Vicenza - Vi                    |
| ECO Monitor  | Via Bondeno 9 - 00127 - Roma - RM                              |
| Fondazione Maugeri - Centro Ricerche Ambientali - Laboratorio Polveri e Fibre                          | Via Maugeri 10 - 27100 - Pavia - PV                            |
| GEADUE srl   | Via del Greto 14 - 40069 - Zola Pedrosa - BO                   |
| NSA- Nuovi Servizi Ambientali S.r.l.   | Viale F.Ili Kennedy 10 - 10070 - Robassomero – TO              |
| Ospedale di Desio e Vimercate - Laboratorio Igiene e Tossicologia Occupazionale                        | Via Mazzini 1 - 20832 - Desio - MB                             |
| pH srl   | Via Bramante 10 - 50020 - Tavernelle Val di Pesa - FI          |
| Policlinico "Tor Vergata" - Servizio di Medicina del Lavoro  | Viale Oxford 81 - 00133 - Roma - RM                            |
| SGS Italia SPA   | 4° Strada Zona Industriale Macchiareddu - 09032 – Assemini -CA |
| Università di Milano - Dipartimento di Medicina del Lavoro - Laboratorio Diffrattometria e Microscopia | Via San Barnaba 8 - 20122 - Milano – MI                        |
| Università di Torino -CTO - SCU di Tossicologia ed Epidemiologia Industriale                           | Via Zuretti 29 - 10126 - Torino - TO                           |
| Università di Urbino - Dipartimento di Scienze della Terra - Laboratorio Analisi Mineralogiche         | Campus Scientifico SOGESTA - 61029 - Urbino - PU               |
| X-TECH S.p.A.  | Via G. Bernini 16 - 01034 – Civita Castellana - VT             |

Rispetto al round N°1, 21 laboratori su 22 hanno confermato la partecipazione e si sono aggiunti 3 nuovi partecipanti.

## 2. Riferimenti normativi e bibliografici

La progettazione e la realizzazione del PT INAIL ha fatto riferimento al *Workplace Analysis Scheme for Proficiency* (WASP) gestito, sin dal 1988, per un'ampia serie di analiti, dall'Health & Safety Laboratory [1,2] e allo schema *Aptitude des Laboratoires pour l'Analyse de Substances Chimiques dans l'Air* (ALASCA) gestito dall'INRS [8].

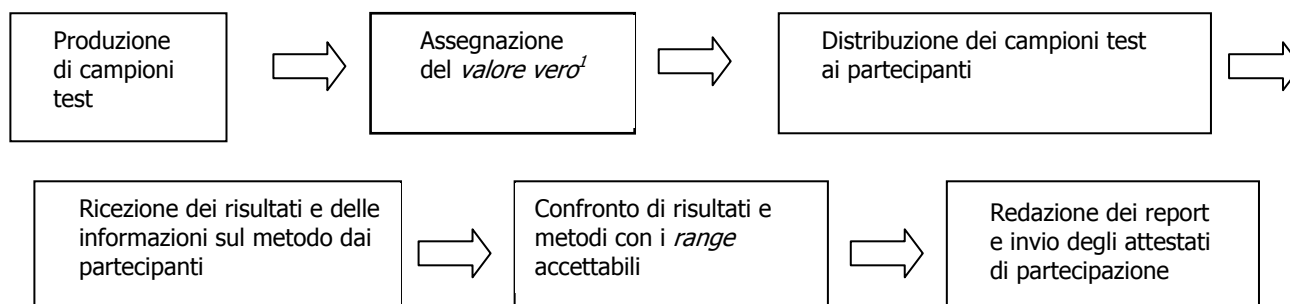
Nel contempo sono state seguite le indicazioni contenute nella norma UNI CEI EN ISO/IEC 17043, che detta i requisiti generali per le prove valutative interlaboratorio e contiene, nell'Annex B, un approfondimento relativo alla trattazione statistica dei dati [3, 7] .

Infine, sono state tenute in considerazione le indicazioni contenute nella norma UNI EN 482 relativamente all'entità dell'incertezza di misura [4].

## 3. Tipologia e articolazione dello schema

Con riferimento alle indicazioni della norma ISO IEC 17043 lo schema della prova valutativa è stato di tipo simultaneo: campioni provenienti da un'unica sorgente di materiale, selezionati in modo *random*, sono stati distribuiti contemporaneamente ai partecipanti allo schema (ISO/IEC 17043-Annex A, A.3). Secondo le indicazioni fornite dalla norma, terminato il test, i risultati forniti al PT *provider* vengono comparati con i valori assegnati (*valori veri*) in modo da fornire un'indicazione della prestazione di ogni singolo partecipante e del gruppo di laboratori nel suo complesso. La modalità di valutazione è di tipo quantitativo: sulla base dei risultati ottenuti dall'analisi del misurando, a ciascun laboratorio viene assegnato il livello di *performance* conseguito.

Si riporta nel seguito il diagramma flusso dei passi procedurali caratteristici di uno schema di PT di tipo simultaneo (Figura 1):



<sup>1</sup> In base al modo in cui viene assegnato, il *valore vero* può essere determinato prima della distribuzione dei campioni test o successivamente alla ricezione dei risultati

Figura 1: diagramma flusso di uno schema di *Proficiency Testing* di tipo simultaneo



Per tali schemi il *valore vero* può essere determinato secondo diversi approcci metodologici che dettaglia la stessa norma ISO (ISO/IEC 17043, Annex B). Nel presente PT si è scelto di determinarne l'entità prima della distribuzione dei campioni test ai partecipanti secondo quanto descritto nella sezione 5.

Lo schema di PT INAIL è fondato sulla valutazione delle *performance* dei partecipanti e non ha prescritto l'applicazione di un particolare metodo di analisi. Si è richiesto, infatti, che ciascun laboratorio impiegasse le stesse procedure d'analisi diffrattometrica normalmente in uso, per quel particolare tipo di campione e di analita, nella proprie ordinarie prassi operative.

#### 4. Preparazione e caratterizzazione dei campioni test dello schema

Il presente round (round N°2) dello schema ha previsto l'invio, tramite servizio di posta ordinaria, di 3 campioni e di 1 bianco d'analisi ad ogni laboratorio partecipante. I campioni test in distribuzione sono filtri contenenti silice libera cristallina (fase  $\alpha$ -quarzo) di frazione respirabile. Quale materiale di riferimento è stato impiegato quarzo NIST 1878a avente cristallinità certificata pari a  $93,7\% \pm 0,21$ . Il materiale di riferimento è stato depositato su filtri in PVC GLA5000 (25 mm; 5  $\mu\text{m}$ ), marca SKC. I campioni test sono stati preparati in modo da contenere 3 differenti livelli quantitativi di quarzo compresi tra 20 e 150  $\mu\text{g}$ . Più in dettaglio, i 3 quantitativi di quarzo depositati rispondono approssimativamente agli intervalli:

- A) 20÷40  $\mu\text{g}$ ;
- B) 60÷80  $\mu\text{g}$ ;
- C) 130÷150  $\mu\text{g}$ .

I limiti inferiore e superiore degli intervalli di massa identificati sono stati calcolati tenendo conto della cristallinità del materiale standard impiegato.

Si sottolinea che si è inteso esaminare anche i livelli di impolveramento nell'intorno di 30  $\mu\text{g}$ , non considerati negli altri circuiti internazionali<sup>3</sup>, ma, di fatto, di estrema importanza nelle reali valutazioni di igiene ambientale in quanto rappresentativi dei più bassi e assai diffusi livelli di esposizione professionale.

Per l'impolveramento, di tipo eolico, dei filtri sono stati impiegati:

- un apparato costituito da una camera di impolveramento in vetro (Figura 3) costruita sulla base del progetto originale dell'Health and Safety Laboratory britannico [5] (Figura 2).

<sup>3</sup> La letteratura di merito riporta i seguenti intervalli di massa di quarzo depositata su filtro nella preparazione dei campioni test:

- 60÷460  $\mu\text{g}$  [2];
- 50÷500  $\mu\text{g}$  [8];
- 50÷180  $\mu\text{g}$  [9].

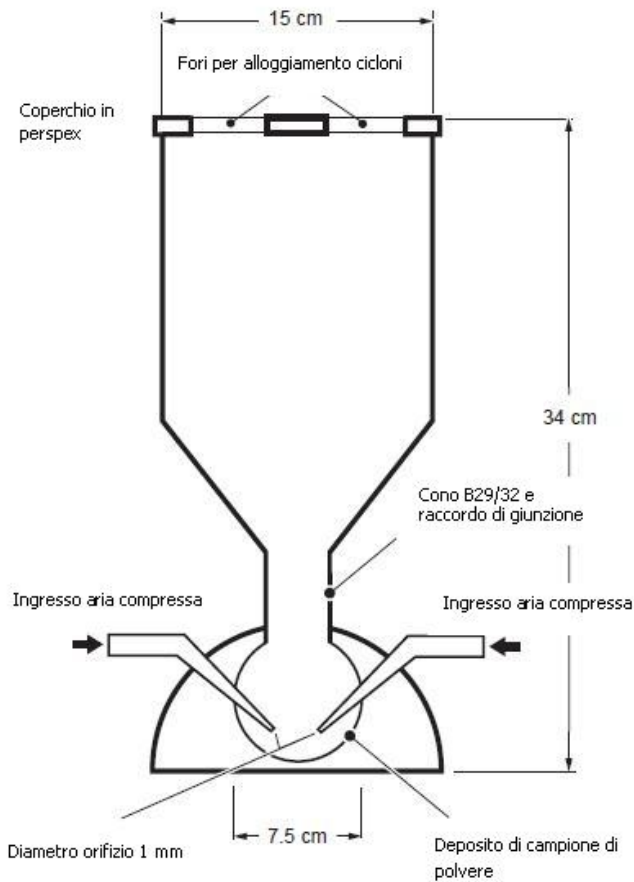


Figura 2: schema di apparato per l'impolveramento eolico di filtri



Figura 3: apparato sperimentale impiegato nel Laboratorio CONTARP-INAIL

La camera è costruita in vetro borosilicato: nella parte superiore sono realizzati quattro fori disposti in modo simmetrico, in grado di alloggiare quattro selettori del tipo a ciclone. La nube di aerosol viene sollevata nella camera immettendo aria prodotta da un compressore;

- 4 cicloni per il prelievo di aerosol conformi alla convenzione di campionamento della frazione respirabile. I cicloni, del tipo Higgins-Dewell (marca Casella) operano ad un flusso di  $2,2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ . Impiegando tale selettore granulometrico la deposizione di particolato su filtro assume la forma di una circonferenza avente diametro pari a 21 mm;
- 4 pompe SKC (Aircheck 224-PCXR8) tarate con calibratore primario DryCal DC-Lite SKC (SK717-01K).



La quantità di materiale di riferimento depositato sulle membrane è stata determinata gravimetricamente tramite bilancia di precisione Sartorius MC 5 (sensibilità: 1 µg): gli effetti di temperatura ed umidità relativa sul peso dei filtri sono stati corretti attraverso 3 *bianchi d'analisi*.

Prima dell'invio ai partecipanti il Laboratorio CONTARP ha effettuato le analisi DRX di tutti i campioni test: le specifiche della strumentazione impiegata e le condizioni operative applicate sono riportate in Tabella 2.

Tabella 2: strumentazione e condizioni operative di analisi dei campioni test

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| <b>Strumentazione utilizzata</b> | Diffratometro Philips Analytical costituito dai seguenti componenti: tubo di raggi X con anticatodo in Cu K $\alpha$ , generatore PW 1830, controllore MPD PW 3710, goniometro PW 3020/00, rivelatore PW 3011/00  |
| <b>Condizioni operative</b>      | Generatore di corrente: 40 kV - 40 mA<br>Analisi del riflesso Qz1 I[101]:<br>passo: 0,020°2 $\theta$ ;<br>tempo di acquisizione/passaggio: 8,00 sec;<br>intervallo angolare di scansione (°2 $\theta$ ): 25,94÷27,36;<br>spinner: attivato.<br>Software di elaborazione: Panalytical X'Pert Data Viewer |

L'analisi delle membrane è stata effettuata applicando un metodo interno<sup>4</sup> del Laboratorio CONTARP: in considerazione delle masse di quarzo depositate, la correzione dell'*effetto strato* non è stata applicata.

Per ognuno dei campioni preparati sono state effettuate 3 scansioni e calcolate le aree integrate del riflesso I[101] del quarzo. Sulla base delle determinazioni diffrattometriche è stato assegnato il *valore vero* per ognuna delle membrane impolverate (sezione 5).

## 5. Assegnazione del *valore vero*

Come anticipato nella sezione 3, esistono varie procedure per stabilire il valore assegnato [7]. L'approccio metodologico scelto è consistito nell'impiego di un valore di riferimento determinato, per ciascun filtro, sulla base delle analisi diffrattometriche. Le altre procedure proposte<sup>5</sup> non sono

<sup>4</sup> Tale metodo costituisce l'applicazione del metodo UNICHIM 2398 [6].

<sup>5</sup> Nella ISO/IEC 17043- Annex B e nella ISO 13528 sono riportati, oltre a quello scelto, altri 4 metodi:

- valori noti, derivati dalla formulazione del materiale;
- valori di riferimento certificati;
- valori di consenso da laboratori partecipanti esperti;
- valori di consenso dai partecipanti.





state reputate applicabili al presente PT. La scelta effettuata è stata dettata dal sistema di impolveramento effettivamente disponibile e trova conforto nel fatto che, ai fini della determinazione del *valore vero*, anche gli schemi WASP ed ALASCA non considerano pienamente affidabile l'analisi gravimetrica se non confortata dall'impiego di altre tecniche d'analisi (IR o DRX). I dettagli della procedura operativa impiegata per l'assegnazione del *valore vero* sono quelli adottati nell'ambito dello schema ALASCA [8].

## 6. Trattazione statistica dei dati

La prestazione di ogni laboratorio è stata valutata sulla base del confronto tra il risultato dell'analisi DRX condotta dallo stesso su ciascuno dei campioni test e il *valore vero*. A tal fine, per ciascuno dei campioni test, sono stati calcolati i parametri dettati dalla ISO 17043, Annex B e cioè la differenza ( $D$ ), la differenza percentuale ( $D_{\%}$ ) e lo Z-score.

Sono stati successivamente applicati, adattandoli al presente PT, anche i criteri statistici definiti nell'ambito del circuito ALASCA: ciò ha permesso di fare alcune ulteriori considerazioni sulle prestazioni d'analisi dei laboratori partecipanti e, in particolare, di determinare i parametri Indice di Performance (IPA), bias ( $b$ ) e dispersione intralaboratorio ( $d$ ).

L'IPA è una grandezza che, calcolata su almeno 4 proficiency testing consecutivi, permette il ranking dei vari laboratori partecipanti. Nel caso di un unico PT si può solo far notare come più è basso il valore dell'indice IPA, migliore è la performance del laboratorio. Ad un laboratorio che abbia fornito, per i tre filtri, risultati che si siano tutti discostati di meno dell'11% dal *valore vero* (scostamento pari alla deviazione standard presa a riferimento) sarebbe associato un valore di indice IPA inferiore a 121.

Bias e dispersione intralaboratorio consentono di valutare quanto la differenza tra i valori forniti dal laboratorio e i *valori veri* dipenda dalla relativa accuratezza e precisione.

### 6.1 Calcolo della differenza ( $D$ ), della differenza percentuale ( $D_{\%}$ ) e dello Z-score

Per ogni campione test sono stati confrontati i risultati (espressi in termini di massa, in  $\mu\text{g}$ ) forniti dal laboratorio ( $X_{\text{lab}}$ ) con il *valore vero* ( $X_{\text{ref}}$ ), determinando le seguenti grandezze:



*Differenza:*  $D = (X_{lab} - X_{ref})$

*Differenza percentuale:*  $D_{\%} = \frac{(X_{lab} - X_{ref})}{X_{ref}} * 100$

*Z-score:*  $Z_{score} = \frac{(X_{lab} - X_{ref})}{\sigma_{ref}}$

Per il calcolo dello Z-score si è assunto che la deviazione standard ( $\sigma_{ref}$ ) sia pari all'11% del valore vero ( $X_{ref}$ ) in accordo con gli schemi WASP e ALASCA.

Sono state quindi applicate le categorie di performance e i criteri di classificazione usualmente adottati per lo Z-score e cioè:

|                   |   |
|-------------------|---|
| $ z  \leq 2,0$    | performance soddisfacente                             |
| $2,0 <  z  < 3,0$ | performance da verificare (necessari approfondimenti) |
| $ z  \geq 3,0$    | performance insoddisfacente.                          |

## 6.2 Calcolo dell'indice IPA, del Bias (b) e della Dispersione (d)

Per la prova condotta (round N°2) sono stati calcolati, per ogni laboratorio, l'indice IPA, b e d impiegando le seguenti formule:

Indice di performance:  $IPA = \frac{\sum_{i=1}^3 D_{\%i}^2}{3}$

Bias:  $b = \frac{\sum_{i=1}^3 D_{\%i}}{3}$

Dispersione:  $d = \frac{(\sum_{i=1}^3 (D_{\%i} - b)^2)^{0,5}}{\sqrt{3}}$

nelle quali vengono inseriti i risultati ottenuti per i 3 campioni di prova (i=1; 2; 3) e  $D_{\%}$  è la grandezza definita nella sezione 6.1.

Si può verificare che tra le tre grandezze esiste la relazione:  $IPA = b^2 + d^2$ .

## 7. Risultati

### 7.1 Differenza (D), Differenza percentuale (D%) e Z-score

La Tabella 3 riporta i valori delle differenze, delle differenze percentuali e degli Z-score per i tre livelli di concentrazione A, B e C: i filtri sono contraddistinti dai codici identificativi con i quali sono stati trasmessi ai laboratori partecipanti ed ogni riga della Tabella corrisponde al set di filtri inviati ad un laboratorio. In riferimento alle categorie di performance riportate nella sezione 6.1 i valori assoluti di Z-score inferiori a 2 sono riportati su sfondo verde, quelli tra 2 e 3 su sfondo giallo e quelli superiori a 3 su sfondo rosso. La Figura 4 riporta il grafico dei valori di Z-score associati all'insieme dei laboratori partecipanti.

Tabella 3: esiti dello schema di PT (round N°2) - valori di D, D% e Z-score<sup>6</sup>

| Filtri di tipo A |     |        |         | Filtri di tipo B |     |        |         | Filtri di tipo C |     |        |         |
|------------------|-----|--------|---------|------------------|-----|--------|---------|------------------|-----|--------|---------|
| Filtro           | D   | D%     | Z-score | Filtro           | D   | D%     | Z-score | Filtro           | D   | D%     | Z-score |
| P041             | 8   | 25,00  | 2,27    | P001             | 11  | 19,30  | 1,75    | P071             | 29  | 19,33  | 1,76    |
| P035             | -1  | -3,33  | -0,30   | P012             | -8  | -11,59 | -1,05   | P058             | -34 | -26,77 | -2,43   |
| P045             | 8   | 30,77  | 2,80    | P009             | 10  | 16,13  | 1,47    | P055             | 18  | 13,24  | 1,20    |
| P039             | -4  | -14,29 | -1,30   | P037             | -12 | -15,19 | -1,38   | P087             | -14 | -9,03  | -0,82   |
| P089             | -1  | -3,45  | -0,31   | P032             | 2   | 3,39   | 0,31    | P061             | -4  | -2,80  | -0,25   |
| P014             | -3  | -10,00 | -0,91   | P022             | -4  | -5,56  | -0,51   | P075             | -1  | -0,70  | -0,06   |
| P019             | -4  | -12,50 | -1,14   | P023             | -3  | -4,48  | -0,41   | P059             | -33 | -22,76 | -2,07   |
| P042             | -3  | -9,68  | -0,88   | P007             | 6   | 7,69   | 0,70    | P076             | -1  | -0,65  | -0,06   |
| P091             | -7  | -24,14 | -2,19   | P096             | -20 | -23,53 | -2,14   | P077             | -36 | -26,09 | -2,37   |
| P093             | -10 | -31,25 | -2,84   | P004             | 1   | 1,20   | 0,11    | P052             | 5   | 3,68   | 0,33    |
| P011             | -3  | -8,33  | -0,76   | P066             | -12 | -14,81 | -1,35   | P086             | -18 | -11,84 | -1,08   |
| P047             | 2   | 8,00   | 0,73    | P033             | -1  | -1,52  | -0,14   | P017             | -5  | -3,50  | -0,32   |
| P094             | -15 | -55,56 | -5,05   | P099             | -6  | -10,34 | -0,94   | P095             | -26 | -17,93 | -1,63   |
| P021             | -4  | -14,29 | -1,30   | P064             | -12 | -20,69 | -1,88   | P013             | 45  | 32,61  | 2,96    |
| P049             | 1   | 3,13   | 0,28    | P018             | -6  | -8,57  | -0,78   | P082             | 0   | 0,00   | 0,00    |
| P043             | -10 | -25,00 | -2,27   | P006             | -5  | -8,20  | -0,75   | P026             | -12 | -8,22  | -0,75   |
| P097             | 0   | 0,00   | 0,00    | P062             | -9  | -14,29 | -1,30   | P080             | -23 | -15,44 | -1,40   |
| P038             | -7  | -25,00 | -2,27   | P010             | -20 | -29,41 | -2,67   | P068             | -46 | -29,11 | -2,65   |
| P015             | 0   | 0,00   | 0,00    | P057             | 2   | 2,90   | 0,26    | P092             | 7   | 4,55   | 0,41    |
| P030             | -2  | -5,13  | -0,47   | P051             | 3   | 4,84   | 0,44    | P069             | 7   | 5,60   | 0,51    |
| P005             | -11 | -36,67 | -3,33   | P063             | -16 | -24,62 | -2,24   | P053             | -20 | -14,71 | -1,34   |
| P048             | 3   | 10,71  | 0,97    | P029             | -28 | -35,90 | -3,26   | P084             | -32 | -21,62 | -1,97   |
| P040             | 0   | 0,00   | 0,00    | P008             | 6   | 8,33   | 0,76    | P072             | 10  | 6,99   | 0,64    |
| P046             | 9   | 21,95  | 2,00    | P050             | -8  | -12,70 | -1,15   | P078             | -8  | -5,30  | -0,48   |

<sup>6</sup> L'ordine con cui sono riportati i set di filtri non è in alcuna relazione con quello della tabella 1.

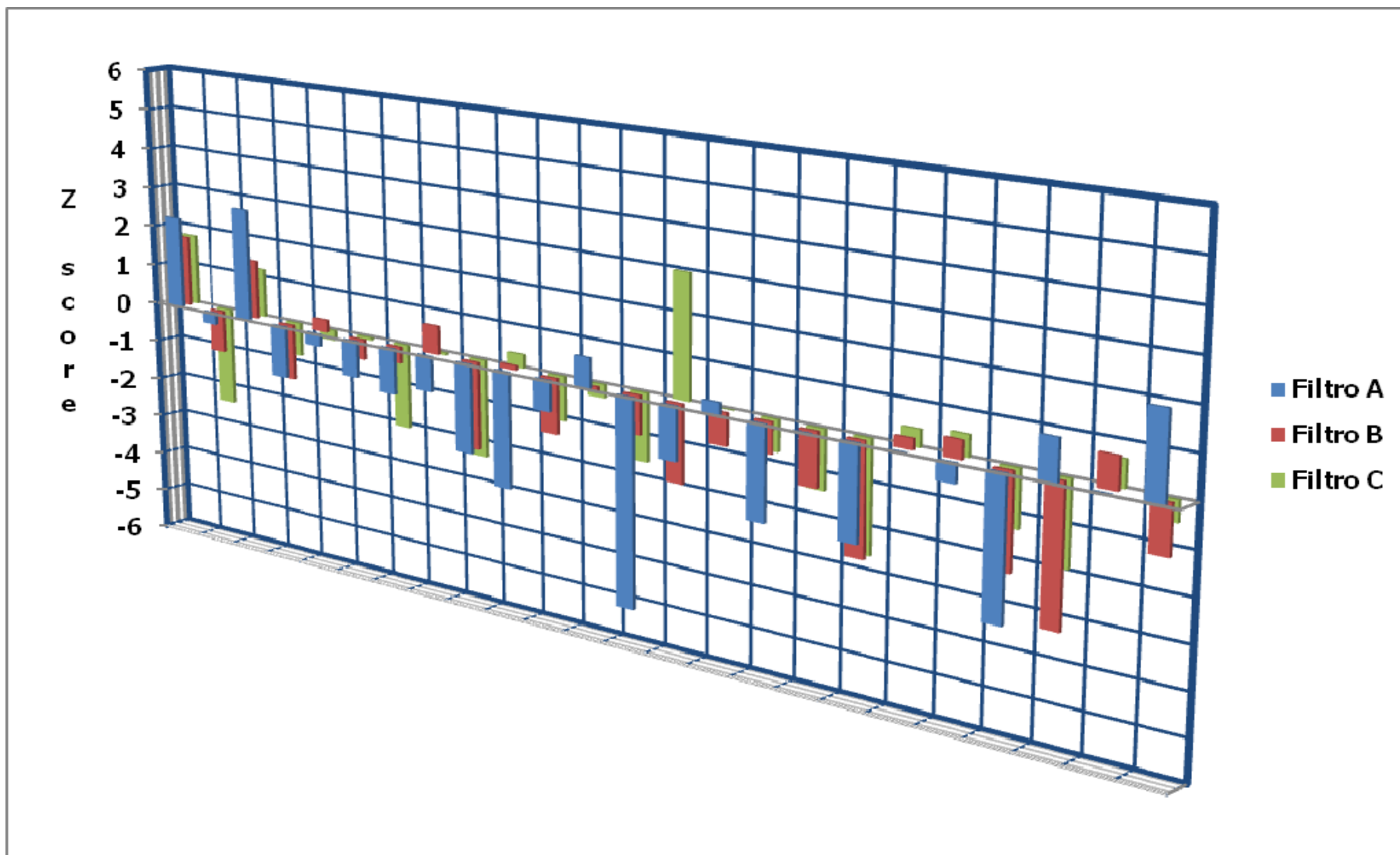


Figura 4: esiti dello schema di PT (round N°2) - valori di Z-score associati ai laboratori partecipanti

## 7.2 Indice IPA, Bias (b) e Dispersione (d)

La Tabella 4 riporta il valore dell'indice IPA e dei parametri b (bias) e d (dispersione intralaboratorio) per ciascun laboratorio partecipante. I filtri sono contraddistinti dai codici identificativi con i quali sono stati trasmessi ai laboratori partecipanti ed ogni riga della Tabella corrisponde al set di filtri inviati ad un laboratorio L' insieme dei dati di b e d è rappresentato, in forma diagrammatica, anche in Figura 5.

Tabella 4: esiti dello schema di PT (round N°2) - valori di IPA, b e d

| Set di filtri |      |      | IPA  | b      | d     |
|---------------|------|------|------|--------|-------|
| P041          | P001 | P071 | 457  | 21,21  | 2,68  |
| P035          | P012 | P058 | 287  | -13,90 | 9,71  |
| P045          | P009 | P055 | 461  | 20,04  | 7,67  |
| P039          | P037 | P087 | 172  | -12,84 | 2,71  |
| P089          | P032 | P061 | 10   | -0,95  | 3,08  |
| P014          | P022 | P075 | 44   | -5,42  | 3,80  |
| P019          | P023 | P059 | 231  | -13,25 | 7,48  |
| P042          | P007 | P076 | 51   | -0,88  | 7,09  |
| P091          | P096 | P077 | 606  | -24,58 | 1,09  |
| P093          | P004 | P052 | 331  | -8,79  | 15,91 |
| P011          | P066 | P086 | 143  | -11,66 | 2,65  |
| P047          | P033 | P017 | 26   | 1,00   | 5,02  |
| P094          | P099 | P095 | 1172 | -27,94 | 19,77 |
| P021          | P064 | P013 | 565  | -0,79  | 23,76 |
| P049          | P018 | P082 | 28   | -1,82  | 4,94  |
| P043          | P006 | P026 | 253  | -13,81 | 7,92  |
| P097          | P062 | P080 | 147  | -9,91  | 7,02  |
| P038          | P010 | P068 | 779  | -27,84 | 2,01  |
| P015          | P057 | P092 | 10   | 2,48   | 1,88  |
| P030          | P051 | P069 | 27   | 1,77   | 4,89  |
| P005          | P063 | P053 | 722  | -25,33 | 8,98  |
| P048          | P029 | P084 | 624  | -15,60 | 19,50 |
| P040          | P008 | P072 | 39   | 5,11   | 3,65  |
| P046          | P050 | P078 | 224  | 1,32   | 14,90 |

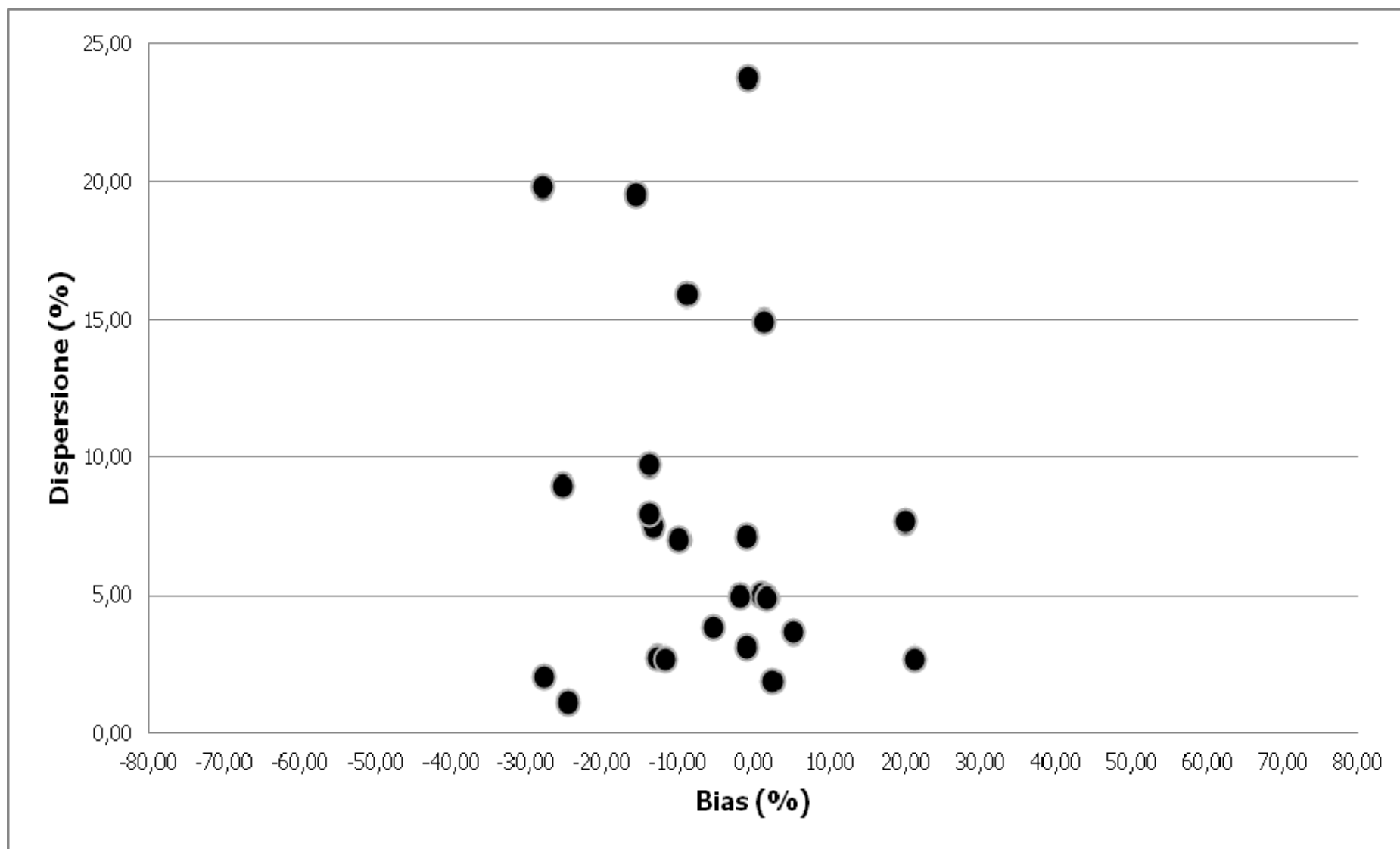


Figura 5: esiti dello schema di PT (round N°2) - valori di b (bias) e d (dispersione) associati ai laboratori partecipanti

## 8. Considerazioni conclusive

### 8.1 Trattazione statistica dei dati

L'assunzione di base della trattazione statistica dei dati è la scelta di un valore della deviazione standard dei risultati pari ad 11%. Tale valore, su cui hanno fondamento anche le elaborazioni statistiche degli schemi ALASCA e WASP, trova la sua giustificazione in riferimento all'ultima revisione della norma UNI/EN 482, recentemente pubblicata [4]. Essa riporta il valore dell'incertezza estesa per misurazioni finalizzate al confronto con valori limite e per misure periodiche. Nel caso di particolato aerodisperso, sia per misure brevi che per misure a lungo termine, l'incertezza estesa relativa deve risultare  $\leq 50\%$ . Nell'incertezza compaiono un contributo di tipo analitico ed uno relativo al campionamento. Se si assume che l'incertezza derivante dal campionamento sia grande e costante, esiste un limite superato il quale ogni ulteriore contenimento dell'incertezza analitica non migliorerà significativamente l'incertezza totale. Matematicamente questo limite equivale a circa un quarto dell'incertezza totale. Pertanto, per una incertezza totale del 50%, non si ha un apprezzabile contributo dell'incertezza di analisi se questa è pari o inferiore a circa 11%.

### 8.2 Scelte organizzative

Il round N°2 dello schema ha confermato che la scelta di PT simultaneo anziché sequenziale (campioni test che circolano da un laboratorio ad un altro) abbatte i problemi di deterioramento delle membrane registrati nei primi due circuiti di intercalibrazione condotti dall'INAIL.

I tempi per le analisi (20 gg lavorativi) assegnati per la realizzazione del circuito sono risultati congrui: solo uno dei laboratori partecipanti ha chiesto di differire di alcuni giorni la consegna dei risultati per problemi di momentaneo malfunzionamento strumentale.

La scelta dei filtri in PVC è stata indotta da ragioni di economicità e, del resto, il loro impiego è esclusivo in tutti i PT riportati in letteratura. Prove condotte preliminarmente dal Laboratorio INAIL attestano che la risposta diffrattometrica di membrane in Ag e in PVC è pressoché equivalente almeno fino a carichi di polvere pari a 180  $\mu\text{g}$ , come documentato nel report generale del round N°1 dello schema condotto nel 2011.

### 8.3 Valore vero

A titolo di confronto, sono state fatte alcune elaborazioni statistiche fondate su un diverso approccio metodologico dell'assegnazione del *valore vero* (valore vero derivato dai risultati dei



partecipanti, valore vero determinato gravimetricamente dal PT provider). Oltre a non avere un valido supporto teorico-normativo, tali elaborazioni hanno fornito risultati nel complesso meno soddisfacenti sia in termini di Z-score che di IPA.

#### 8.4 IPA e sue componenti

Come già anticipato, l'esecuzione di due soli round del PT, a rigore, non permetterebbe di classificarne la performance in base al calcolo dell'indice IPA. In effetti lo schema ALASCA prevede che ogni prova consista nella ricezione da parte dei laboratori partecipanti di 5 filtri, provenienti da lotti diversi e caratterizzati da diversi valori assegnati. Inoltre, effettuato un certo numero di round successivi, lo schema comporta il calcolo di un altro indice (Indice di Prestazione Cumulativo IPAC), che, per non penalizzare un laboratorio che ottenga un risultato negativo in una prova, determina la sua classificazione tenendo conto dei tre migliori risultati negli ultimi quattro round portati a termine.

Risulta perciò evidente che, applicato al presente round, il criterio classificativo ALASCA risulta molto restrittivo prendendo in esame due sole prove caratterizzate dall'analisi di soli 3 campioni test ognuna.

L'utilità di aver applicato anche la trattazione statistica del circuito ALASCA, almeno allo stato attuale, consiste essenzialmente nell'aver determinato i due parametri  $b$  e  $d$  sopra descritti.

Per la prova condotta i valori medi di bias e dispersione intralaboratorio, espressi in percentuale, sono risultati pari a 6,77 e 7,84, rispettivamente.

E' interessante confrontare tali valori con quelli di letteratura e con quelli conseguiti nel round N°1. Nell'ambito del circuito ALASCA, per un insieme di 12 prove (12 round) effettuate si sono ottenuti i seguenti valori:  $b=0,7\%$  e  $d=4,9\%$  [8]. Nelle prove WASP la dispersione intralaboratorio calcolata in 14 prove per laboratori che usano metodi di analisi diretta è risultata pari a  $8,5\%$ <sup>7</sup> [2]. Nel confrontare i valori di dispersione tra i due circuiti e il presente, bisogna tenere conto che tale parametro tende ad aumentare con il numero di laboratori partecipanti<sup>8</sup> e a diminuire all'aumentare del numero di prove. Proprio a ragione di ciò, occorre precisare, tuttavia, che, come già evidenziato nel report relativo al round N°1, il confronto tra i valori di  $b$  e  $d$  conseguiti e quelli riportati in letteratura è significativo solo dopo che sia stato effettuato un numero di round sufficientemente alto.

<sup>7</sup> Nel caso del circuito WASP, dal momento che il valore vero viene assegnato come "consensus values from participants", il valore medio del bias è, per definizione, pari a zero.

<sup>8</sup> Relativamente all'impiego della DRX, il numero di laboratori partecipanti è pari a 16 per il WASP e a 7 per ALASCA rispetto a 24 del presente PT.





Si può comunque notare che, tra il round N°1 e il N°2, la percentuale di determinazioni analitiche con un valore di Z-score nel range di "performance soddisfacente" è passata dal 59% al 76% e il valore medio di IPA da 988 a 308.

## 9. Bibliografia

- [1] Workplace Analysis Scheme for Proficiency (WASP) - Information for Participants. 11<sup>th</sup> WASP Participant Handbook. Ed. February 2011.
- [2] P. Stacey et al.: "The performance of Laboratories Analysing  $\alpha$ -quartz in the Workplace Analysis Scheme for Proficiency (WASP)". Ann. Occup. Hyg., Vol 47, No. 4, pp. 269-277, 2003.
- [3] UNI CEI EN ISO/IEC 17043: Valutazione della conformità. Requisiti generali per prove valutative interlaboratorio. Ed. aprile 2010.
- [4] UNI/EN 482:2012 Atmosfere nell'ambiente di lavoro. Requisiti generali per la prestazione di procedure per la misurazione di agenti chimici. Ed. luglio 2012.
- [5] HSL Health and Safety Laboratory MDHS 101: Methods for the determination of hazardous substances - Crystalline silica in respirable airborne dusts. Direct-on-filter analyses by infrared spectroscopy and X-ray diffraction. Ed. February 2005.
- [6] Metodo UNICHIM N. 2398: Ambienti di lavoro. Silice libera cristallina in polveri respirabili. Analisi diretta su filtro per diffrazione dei raggi X. Ed. 2011.
- [7] ISO 13528: Statistical method for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. Ed. 2005.
- [8] L. Frèville, E. Kauffer: Analyse de la silice cristalline dans l'air des lieux de travail. Résultats des essais d'aptitude" INRS, Hygiene et securité du travail. Cahiers de notes documentaries - 1er trimestre 2006-202, pp 31-39.
- [9] M.C. Arroyo Buezo, J.M. Rojo Aparicio: "Investigaciones sobre material particulada: primera prueba interlaboratorios para determinaciones de polvo y silice cristallina". Centro Nacional de Verificacion de Maquinaria. INSHT, N°22-2002, pp 13-18.