

ISPRA
Roma 25-26 giugno 2009

SEMINARIO

**Il Sistema ISPRA/ARPA/APPA:
Materiali di riferimento, Armonizzazione di
metodi
ed Accredитamento dei laboratori**

Arpa Liguria
Dott.ssa Sonja Prandi
Dott.ssa Paola Bisi
Settore
Microscopia Elettronica

Introduzione

- Analisi delle fibre di amianto aerodisperse
- Analisi ai fini della restituibilità richiesta dal D.M. 06/09/94
- Controlli di qualità dei laboratori

L'amianto al SEM

- Le fibre aerodisperse vengono campionate su filtri seguendo un'apposita procedura (D.M. 06/09/94)
- Per l'analisi in SEM il filtro viene ritagliato e preparato su un apposito porta campione (stub) (D.M. 06/09/94)
- L'analisi in SEM si basa sul conteggio delle fibre individuate sull'immagine ottenuta attraverso una sonda elettronica

I circuiti per il SEM

- 2005: nel corso del Progetto 4C di APAT si è svolto un 1° round, coordinato da ARPAL
- 2007: si è svolto un 2° round organizzato e gestito dal ARPAL
- 2008: all'interno del GTP di ISPRA si è organizzato il 3° round

**Valutazione della concentrazione di
fibre aerodisperse di amianto
mediante misure di Microscopia
Elettronica a Scansione**

**Interconfronto
ISPRA-IC013**

ISPRA-IC013

GTP 2007-2008

Interconfronto organizzato da ISPRA
Servizio Metrologia Ambientale

in collaborazione con ARPAL
Settore Microscopia Elettronica e Metrologia

Oggetto dell'interconfronto:
misure di densità di fibre aerodisperse
eseguite da laboratori ARPA/APPA

Tecnica analitica:
Microscopia Elettronica a Scansione
(DM 6/9/1994 all.2b)

Problematiche

- particolarità del misurando oggetto del circuito
- disponibilità dei materiali di prova idonei
- deterioramento dei materiali di prova
- determinazione del valore di riferimento

ISPRA-IC013

- ➔ fuori dei canoni e requisiti previsti dalle norme tecniche sulle prestazioni dei laboratori
- ➔ più che un circuito in senso stretto è uno studio di un interconfronto

ISPRA-IC013

Obiettivo primario:

approfondire gli aspetti critici associati alla pianificazione, organizzazione e conduzione del circuito

Svolgimento del circuito

- iniziato a ottobre e concluso a dicembre 2008
- laboratori di 10 ARPA con un totale di 23 lettori
- 4 campioni di prova con concentrazioni diverse
- passaggio dei campioni tra i laboratori

Svolgimento del circuito

- nel protocollo del CI erano riportate tutte le istruzioni necessarie per un corretto svolgimento del circuito, la tecnica analitica da seguire con specifiche per la lettura dei filtri
- mediante la “Scheda dei Risultati” i laboratori hanno fornito i dati sperimentali e le informazioni sulle condizioni operative applicate

Svolgimento del circuito

ISPRA:

- Gestione del circuito all'interno del GTP
- Raccolta ed elaborazione statistica dei dati

ARPAL:

- Gestione dei materiali di prova
- Coordinamento dell'esecuzione del circuito

Materiali di prova

- filtri in polycarbonato, 25mm di diametro, porosità di $0.8\mu\text{m}$
- 3 filtri provenienti da campionamenti di aria per l'analisi di restituibilità (ARPAL), concentrazioni nel range $5-30 \text{ ff}_{\text{am}}/\text{mm}^2$
- 1 filtro ottenuto da una concentrazione nota di fibre in soluzione acquosa (ARPA Reggio Emilia), concentrazione nel range $30-50 \text{ ff}_{\text{am}}/\text{mm}^2$

Limitazioni sui materiali di prova

limite di 8/9 letture effettuabili su ogni campione



formazione di gruppi
essendoci 23 lettori sono stati costituiti

gruppo A: 3 laboratori - 8 lettori
gruppo B: 4 laboratori - 8 lettori
gruppo C: 3 laboratori - 7 lettori

Materiali di prova

da ogni filtro, suddiviso in 4 settori, sono stati preparati 3 stubs (A, B, C), metallizzati e codificati



3 set equivalenti di stubs provenienti dai 4 filtri selezionati (filtri 1, 2, 3 e 4)

gruppo A: stubs A1, A2, A3, A4
gruppo B: stubs B1, B2, B3, B4
gruppo C: stubs C1, C2, C3, C4

Ipotesi di base per l'omogeneità

un filtro, campionato secondo il metodo
riportato dal D.M.06/09/94, presenta una
distribuzione omogenea di fibre sulla sua superficie

e

la procedura di preparazione degli stubs
attraverso il ritaglio del filtro non ha effetti
sull'omogeneità degli stubs da esso ottenuti

Valutazione dell'omogeneità degli stubs

impossibile eseguire preliminarmente misure di omogeneità sui materiali di prova



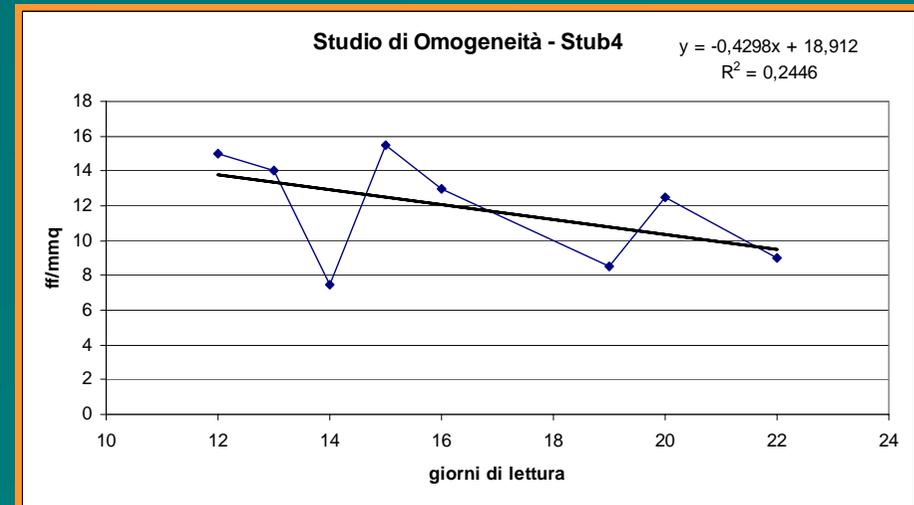
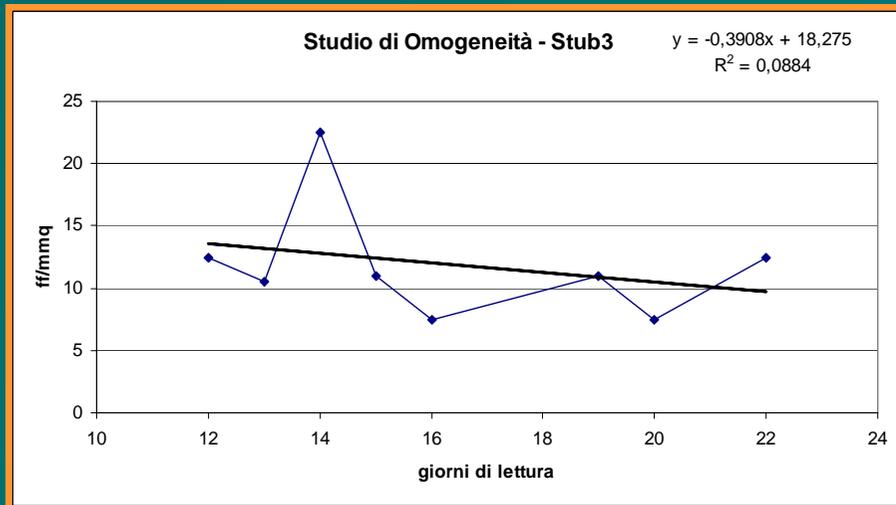
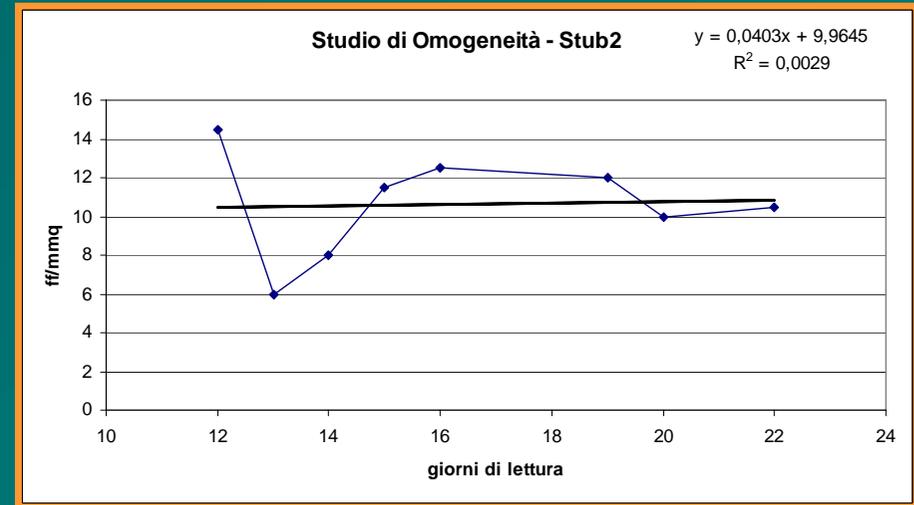
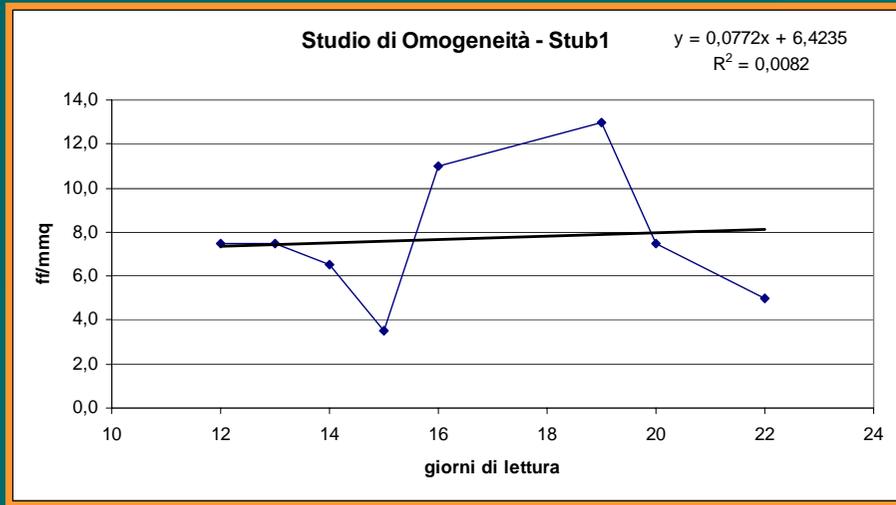
- da un filtro, diverso da quelli usati per il circuito, ma campionato in modo analogo ed avente densità di fibre ad essi intermedia, sono stati preparati quattro stubs
- un unico operatore ha eseguito, su ognuno dei 4 stubs, 8 misure di concentrazione di fibre in giorni diversi seguendo la metodica richiesta dal CI

Valutazione dell'omogeneità degli stubs

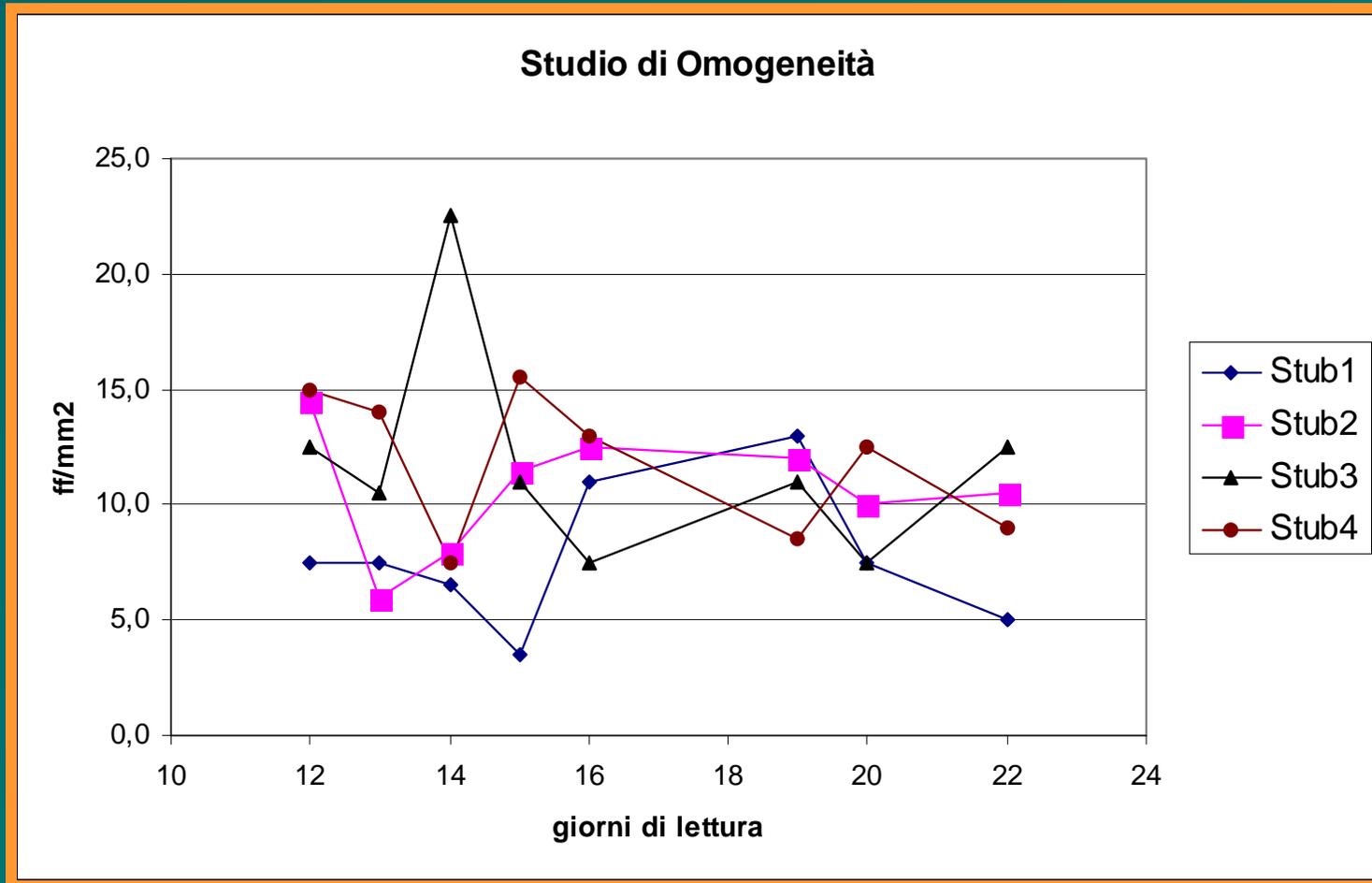
Sulle quattro serie di dati sono state eseguite le seguenti valutazioni statistiche:

- analisi dell'andamento temporale e studio della regressione;
- test di Mann-Kendall per l'analisi del trend (Gilbert R.O., 1987);
- Analisi della Varianza (ANOVA) ad un fattore (per giorni di misura e stubs) e a due vie senza replica.

Valutazione dell'omogeneità degli stubs



Valutazione dell'omogeneità degli stubs



Conclusioni sull'omogeneità degli stubs

procedure di campionamento e preparazione
degli stubs da un medesimo filtro

permettono di avere

campioni di prova tra loro omogenei



potenzialmente **non** facciamo distinzione tra i
campioni analizzati dai 3 gruppi

Risultati delle misure dei laboratori filtro 1

Stub	Densità di fibre aerodisperse (ff / mm ²) ⁽¹⁾	Area campo (mm ²)	Superficie letta mm ²	Numero campi	Codice Operatore
1 A	35,85	0,00272	0,54	200	S19
	28,74	0,00992	0,99	100	S13
	32,27	0,00992	0,99	100	S10
	33,27	0,00992	0,99	100	S20
	33,78	0,00992	0,99	100	S22
	39,00	0,00250	1,00	400	S12
	36,00	0,00250	1,00	400	S17
	38,50	0,00250	1,00	400	S08
1 B	41,00	0,02000	2,00	100	S03
	16,67	0,02160	2,16	100	S11
	26,62	0,02160	2,16	100	S16
	19,68	0,02160	2,16	100	S26
	0,00	0,01000	1,00	100	S07
	0,00	0,01000	1,00	100	S21
	0,00	0,07000	0,98	14	S09
	0,00	0,07000	0,98	14	S04
	1 C	48,12	0,00398	1,19	300
46,87		0,00398	1,19	300	S25
48,12		0,01680	1,01	60	S23
51,79		0,01680	0,84	50	S02
31,25		0,01680	1,01	60	S15
36,71		0,01680	1,01	60	S05
2,82		0,01240	1,24	100	S01

Valore medio dei risultati raggruppati per condizioni operative

Stub	Numero letture effettuate	Valore medio Densità di fibre aerodisperse (ff / mm ²)	Codice Operatore
1A	1	35,85	S19
	4	32,01	S13-10-20-22
	3	37,83	S12-17-08
1B	1	41,00	S03
	3	20,99	S11-16-26
	2	0,00	S07-21
	2	0,00	S09-04
	2	47,49	S06-25
1C	4	41,96	S23-02-15-05
	1	2,82	S01

(1) I valori delle misure in ciascun gruppo A, B e C sono riportati in ordine temporale

Risultati delle misure dei laboratori filtro 2

Stub	Densità di fibre aerodisperse (ff / mm ²)	Area campo (mm ²)	Superficie letta (mm ²)	Numero campi	Codice Operatore
2 A	16,54	0,00272	0,54	200	S19
	11,09	0,00992	0,99	100	S13
	10,59	0,00992	0,99	100	S10
	12,10	0,00992	0,99	100	S20
	9,58	0,00992	0,99	100	S22
	5,50	0,00250	1,00	400	S12
	7,50	0,00250	1,00	400	S17
	7,00	0,00250	1,00	400	S08
2 B	18,00	0,02000	2,00	100	S03
	3,70	0,02160	2,16	100	S11
	4,40	0,02160	2,16	100	S16
	7,64	0,02160	2,16	100	S26
	3,00	0,01000	1,00	100	S07
	3,00	0,01000	1,00	100	S21
	1,02	0,07000	0,98	14	S09
	0,00	0,07000	0,98	14	S04
2C	13,81	0,00398	1,19	300	S06
	13,39	0,00398	1,19	300	S25
	10,30	0,01680	2,18	130	S23
	7,07	0,01680	2,69	160	S02
	3,57	0,01680	2,52	150	S15
	8,33	0,01680	2,52	150	S05
	0,81	0,01240	1,24	100	S01

Valore medio dei risultati raggruppati per condizioni operative



Stub	Numero letture effettuate	Valore medio Densità di fibre aerodisperse (ff / mm ²)	Codice Operatore
2A	1	16,54	S19
	4	10,84	S13-10-20-22
	3	6,67	S12-17-08
2B	1	18,00	S03
	3	3,70	S11-16-26
	2	3,00	S07-21
	2	0,51	S09-04
2C	2	13,60	S06-25
	4	7,32	S23-02-15-05
	1	0,81	S01

Risultati delle misure dei laboratori filtro 3

Stub	Densità di fibre aerodisperse (ff / mm ²)	Area campo (mm ²)	Superficie letta (mm ²)	Numero campi	Codice Operatore
3 A	7,97	0,0027	0,82	300	S19
	10,08	0,0099	0,99	100	S13
	12,10	0,0099	0,99	100	S10
	9,07	0,0099	0,99	100	S20
	8,07	0,0099	0,99	100	S22
	12,00	0,0025	1,00	400	S12
	6,00	0,0025	1,00	400	S17
	4,50	0,0025	1,00	400	S08
3 B	8,25	0,0200	2,00	100	S03
	3,24	0,0216	2,16	100	S11
	4,40	0,0216	2,16	100	S16
	4,86	0,0216	2,16	100	S26
	7,50	0,0100	1,00	100	S07
	7,00	0,0100	1,00	100	S21
	7,14	0,0700	0,98	14	S09
	6,12	0,0700	0,98	14	S04
3C	8,37	0,0040	1,19	300	S06
	10,04	0,0040	1,19	300	S25
	9,72	0,0168	2,52	150	S23
	6,35	0,0168	2,52	150	S02
	6,35	0,0168	2,52	150	S15
	6,55	0,0168	2,52	150	S05
	3,23	0,01240	1,24	100	S01

Valore medio dei risultati raggruppati per condizioni operative

Stub	Numero letture effettuate	Valore medio Densità di fibre aerodisperse (ff / mm ²)	Codice Operatore
3A	1	7,97	S19
	4	9,83	S13-10-20-22
	3	7,50	S12-17-08
3B	1	8,25	S03
	3	4,17	S11-16-26
	2	7,25	S07-21
	2	6,63	S09-04
3C	2	9,21	S06-25
	4	7,24	S23-02-15-05
	1	3,23	S01

Risultati delle misure dei laboratori filtro 4

Stub	Densità di fibre aerodisperse (ff / mm ²)	Area campo (mm ²)	Superfici e letta (mm ²)	Numero campi	Codice Operatore
4 A	23,28	0,0027	0,82	300	S19
	5,04	0,0099	0,99	100	S13
	7,56	0,0099	0,99	100	S10
	12,10	0,0099	0,99	100	S20
	5,04	0,0099	0,99	100	S22
	5,50	0,0025	1,00	400	S12
	13,00	0,0025	1,00	400	S17
	14,00	0,0025	1,00	400	S08
4B	10,00	0,0200	2,00	100	S03
	31,71	0,0216	2,16	100	S11
	37,73	0,0216	2,16	100	S16
	39,35	0,0216	2,16	100	S26
	44,00	0,0100	1,00	100	S07
	42,00	0,0100	1,00	100	S21
	6,12	0,0700	0,98	14	S09
	5,10	0,0700	0,98	14	S04
4 C	46,45	0,0040	1,19	300	S06
	33,06	0,0040	1,19	300	S25
	17,20	0,0042	0,46	109	S23
	57,29	0,0168	0,67	40	S02
	11,75	0,0042	0,64	152	S15
	13,77	0,0042	0,56	134	S05
	4,03	0,0124	1,24	100	S01

Valore medio dei risultati raggruppati per condizioni operative



Stub	Numero letture effettuate	Valore medio Densità di fibre aerodisperse (ff / mm ²)	Codice Operatore
4A	1	23,28	S19
	4	7,44	S13-10-20-22
	3	10,83	S12-17-08
4B	1	10,00	S03
	3	36,27	S11-16-26
	2	43,00	S07-21
	2	5,61	S09-04
	2	39,75	S06-25
4C	3	14,24	S23-15-05
	1	57,29	S01
	1	4,03	S02

Valutazione della stabilità degli stubs

impossibile eseguire preliminarmente misure di
stabilità sui materiali di prova



analizzati gli andamenti temporali dei risultati
delle misure eseguite nel corso del circuito

sulle serie di misure relative a ciascun gruppo
di stubs distribuiti sono stati eseguiti i
test di Mann-Kendall per l'analisi del trend

Valutazione della stabilità degli stubs

Gruppi		Numero misure	Test di Mann-Kendall
Filtro 1	Stub A	8	Trend
	Stub B	9 (*)	Trend
	Stub C	7	No trend
Filtro 2	Stub A	8	Trend
	Stub B	9 (*)	Trend
	Stub C	7	Trend
Filtro 3	Stub A	8	No trend
	Stub B	9 (*)	No trend
	Stub C	7	No trend
Filtro 4	Stub A	8	No trend
	Stub B	9 (*)	No trend
	Stub C	7	Trend

Valutazione dei risultati dei laboratori

Filtro 3

i gruppi di misure 3A, 3B e 3C non presentano andamento temporale anomalo (trend)



possibile una **valutazione statistica** per confrontare i risultati dei diversi laboratori

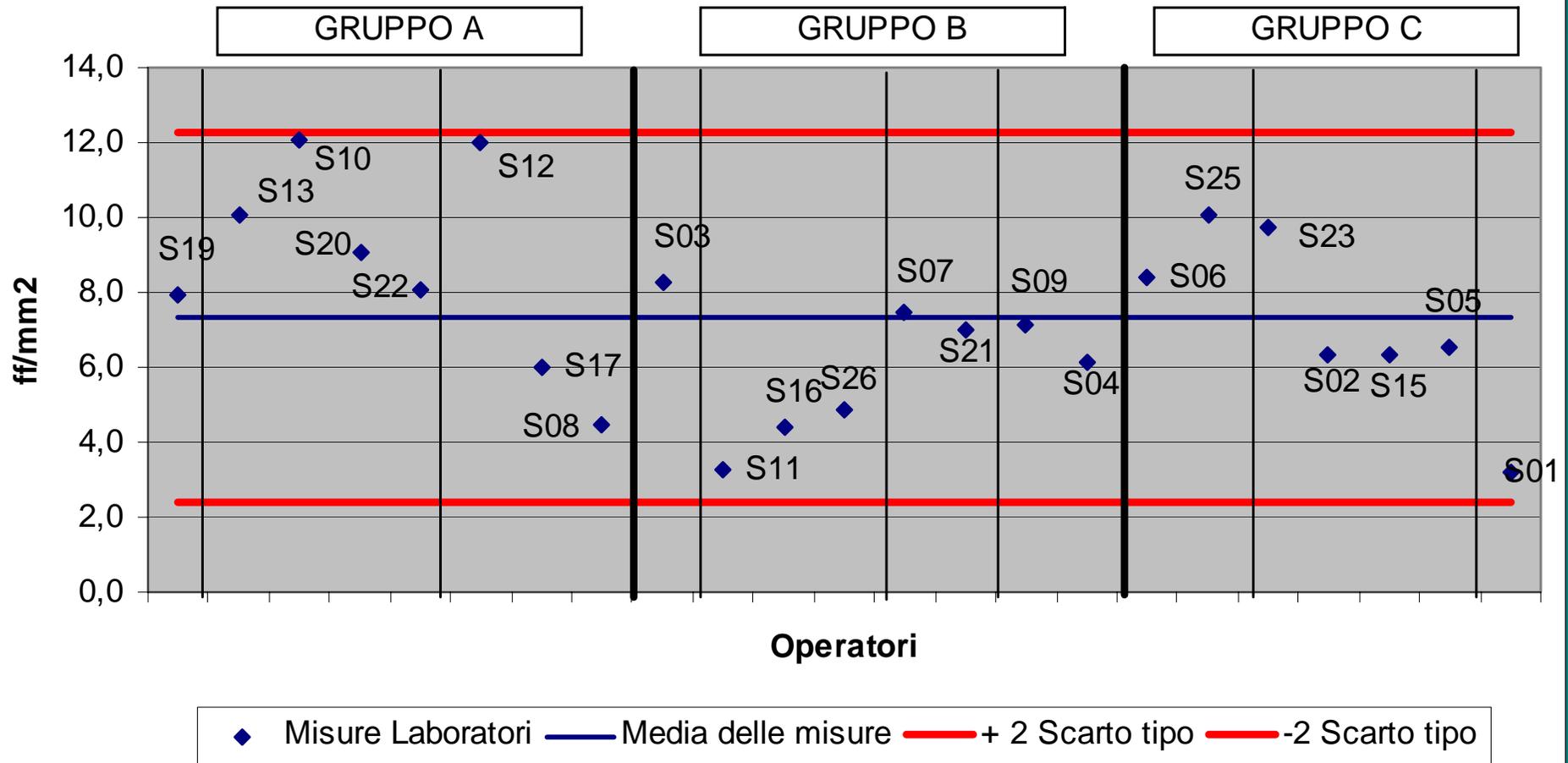
e

valore assegnato
media di tutti i valori dei singoli operatori

Valore assegnato al materiale di prova filtro 3

Misurando	Valore medio (n=23)	Scarto tipo della media
Densità di fibre aerodisperse (ff/mm ²)	7.34	0.51

FILTRO 3 - Densità di fibre aerodisperse



I valori dei laboratori rientrano all'interno di una fascia di rispetto corrispondente a 2 volte lo scarto tipo delle misure dei laboratori

Conclusioni

particolarità del misurando oggetto del circuito



I risultati del circuito hanno confermato la difficoltà nell'organizzare un circuito d'interconfronto in materia di misura di fibre di amianto

Conclusioni

disponibilità dei materiali di prova idonei



è stata *verificata* sperimentalmente
l'*omogeneità* di un materiale di prova
campionato e preparato
analogamente a quello distribuito

Conclusioni

deterioramento dei materiali di prova



trasporto: sembra non determinante se si utilizzano i contenitori per gli stubs adeguati.

rimozione accurata dello stub: critico perché soggetta all'operatore

lettura al SEM: se limitate a 8/9 non sembrano creare problemi

Conclusioni

determinazione del valore assegnato di riferimento



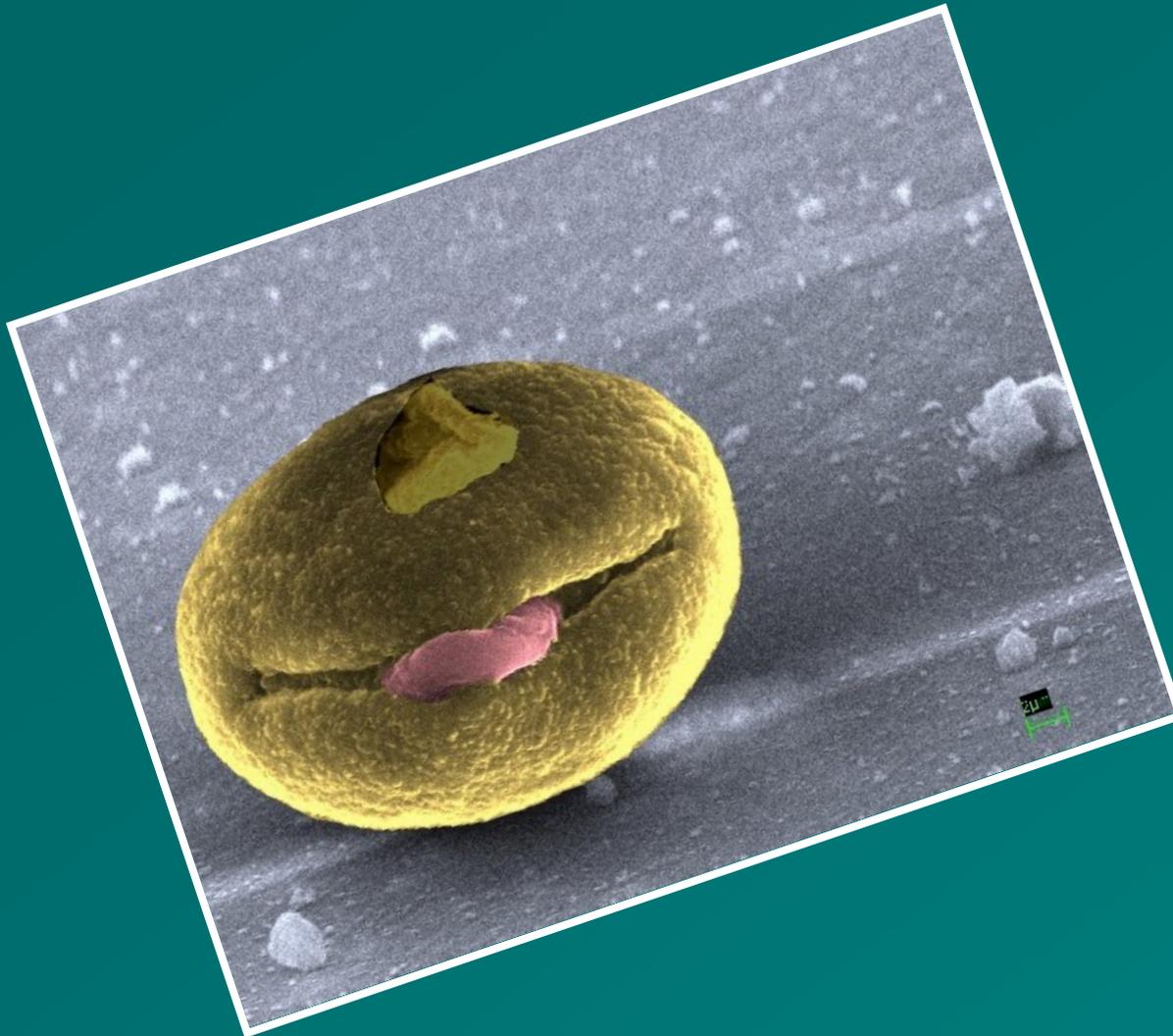
valore di consenso sulla base delle misure dei laboratori

è stato necessario valutare statisticamente
le popolazioni di dati e la presenza o meno di evidenti
fenomeni di trend che avrebbero mascherato la variabilità
attribuibile alla sola misura

In prospettiva

per un'ulteriore evoluzione del sistema per il controllo esterno di qualità delle misure eseguite dai laboratori:

- proseguire con lo schema di un interconfronto, completando le valutazioni di omogeneità e stabilità
- passare ad una valutazione 'singola' dei laboratori e/o operatori da parte di 'laboratori competenti'



Grazie dell'attenzione !