

Programma sperimentale di certificazione di qualità per le misure di amianto effettuate con la diffrazione a raggi X in campioni di massa

Salvatore PULEDDA, Marcello FERDINANDI e Marco INGLESSIS

Laboratorio di Igiene Ambientale, Istituto Superiore di Sanità, Roma

Riassunto. - Viene presentato un programma sperimentale di assicurazione di qualità delle misure diffrattometriche dell'amianto in campioni in massa elaborato su richiesta del Ministero della Sanità (DM del 14 maggio 1996). Il programma è articolato su due prove: il riconoscimento qualitativo delle varie forme di amianto presenti in tre campioni e la loro determinazione quantitativa. Vengono descritti dettagliatamente i campioni da analizzare, gli standard che verranno inviati per il controllo dell'accuratezza delle misure e i criteri di valutazione dei risultati. Il programma partirà nell'anno 2000. Il superamento delle prove sarà considerato requisito essenziale affinché un laboratorio pubblico o privato possa svolgere determinazioni diffrattometriche dell'amianto. La descrizione del programma è preceduta da un'ampia discussione sulla definizione dei termini "controllo di qualità" e "assicurazione di qualità" (che spesso vengono confusi) e sul loro significato operativo nell'ambito delle misure di laboratorio. Vengono anche discusse le difficoltà analitiche delle procedure di misura dell'amianto per via diffrattometrica e vengono riportati i risultati di un test di intercalibrazione svolto tra 15 laboratori pubblici di provata esperienza che ha fornito indicazioni importanti per l'elaborazione del programma di assicurazione di qualità.

Parole chiave: amianto, assicurazione di qualità, diffrazione a raggi X.

Summary (*Experimental quality assurance program for the determination of asbestos in bulk samples by X-ray diffractometry*). - A quality assurance program for the diffractometric determinations of asbestos in bulk samples is presented. The program, developed upon request of the Italian Health Ministry, includes two tests: the qualitative determination of the asbestos forms present in three samples and their quantitative measurements. The samples to be analyzed, the asbestos standards and the criteria for results evaluation are described in detail. The program will start in the year 2000. Compliance with the tests minimum requirements will be considered mandatory for a public or private laboratory be legally allowed to work in the field of asbestos determinations by X-ray diffractometry. The description of the program is preceded by an in-depth discussion on the definition of the terms "quality control" and "quality assurance", which are often confused, and on their operational meaning when they are applied to laboratory measurements. The analytical difficulties involved with the measurement procedures currently used are also discussed. Moreover, the results of a preliminary intercalibration test among fifteen Italian laboratories of proven experience are reported since they provided important information for the arrangement of the present quality assurance program.

Key words: asbestos, quality assurance, X-ray diffractometry.

Il controllo e la certificazione di qualità.

Definizioni

Negli ultimi anni, il termine "certificazione (o assicurazione) di qualità" (*quality assurance*) è stato definito e interpretato in vari modi ed è stato spesso confuso con il termine "controllo di qualità" (*quality control*). L'Environmental Protection Agency statunitense (EPA) riporta le seguenti definizioni [1]:

a) per "controllo di qualità" si intendono "le tecniche operative e le attività che determinano la qualità di un prodotto o di un servizio e che lo rendono in grado di soddisfare delle necessità previamente stabilite";

b) per "certificazione di qualità" si intende "tutto l'insieme di attività grazie alle quali è possibile asserire che un sistema di controllo di qualità funzioni adeguatamente".

Come appare dalle definizioni riportate, i concetti di controllo e certificazione di qualità sono molto generali e non appartengono esclusivamente all'ambito delle misure di laboratorio. C'è anzi da ricordare che storicamente essi sono sorti (intorno agli anni venti di questo secolo) nell'ambito della produzione industriale e solo successivamente sono stati estesi ad altri campi tra cui la pratica di laboratorio. Infatti, parallelamente allo sviluppo della produzione di massa di beni industriali è apparsa la necessità di verificare che tali beni fossero di buona qualità, cioè soddisfacessero effettivamente alle necessità per le quali erano fabbricati. Trattandosi di produzione di massa, il controllo di qualità non poteva riguardare tutti i pezzi fabbricati ma soltanto dei campioni rappresentativi dei vari stock prodotti. Su questa via si sono andati sviluppando protocolli statistici di controllo di qualità che con il tempo sono diventati

sempre più sofisticati e complessi. Proprio la complessità crescente dei processi industriali e dei protocolli di qualità relativi alle diverse fasi della produzione di un bene hanno determinato la necessità di un *controllo di secondo livello* che permettesse di verificare che l'insieme delle operazioni routinarie di controllo di qualità venisse svolto in modo adeguato. A questo secondo livello di controllo si dà appunto il nome di "certificazione di qualità".

Un breve esempio può illustrare quanto detto fin qui. Prendiamo il caso della produzione di un bene industriale semplice qual è una vite. Questo prodotto dovrà avere delle caratteristiche tecniche specifiche grazie alle quali risulterà adatto a svolgere determinate funzioni e pertanto ad essere utilizzato per determinati scopi. La rispondenza o meno a tali specifiche determinerà la buona o la cattiva qualità delle viti prodotte. Nel nostro esempio, le specifiche tecniche saranno espresse da parametri come la lunghezza, il passo, la resistenza alla rottura ecc. Per una vite di buona qualità, tali parametri non dovranno discostarsi da un valore di riferimento prefissato per oltre un certo scarto, considerato accettabile, oltre il quale si determinerà una perdita della funzionalità del prodotto. Nel caso in esame, il controllo di qualità consisterà nel misurare i parametri di qualità su campioni di viti di opportuna grandezza. Attraverso adeguati protocolli statistici, sarà poi possibile stabilire qual è la percentuale di viti difettose prodotte e decidere se questa percentuale è accettabile o meno rispetto agli obiettivi di qualità precedentemente fissati. Se questa percentuale non è accettabile, significa che il sistema produttivo sta funzionando male per cui sarà necessario introdurre dei correttivi. E' evidente che se dalla vite si passa a prodotti industriali sofisticati come un computer o un'automobile, i controlli di qualità interesseranno un numero molto elevato di componenti e di fasi di lavorazione. Sarà allora necessario un sistema di controllo di livello superiore, cioè la certificazione di qualità, che assicuri che i vari processi di controllo settoriale e il piano generale di qualità siano portati avanti in modo corretto.

I parametri di qualità per le misure di laboratorio

L'estensione dei concetti di qualità al campo della pratica di laboratorio comporta una serie di adattamenti e di precisazioni. Il "prodotto" in questo caso è costituito dalle *misure* mentre i parametri fondamentali che permettono di caratterizzarle e di quantificarle la qualità sono l'*accuratezza*, la *precisione*, la *rappresentatività* e la *completezza*. Com'è noto, l'*accuratezza* indica il grado di accordo tra la misura ed un valore di riferimento accettato o "valore vero" e si esprime come differenza tra questi due valori. Non sempre, però, è possibile disporre del "valore vero" di una grandezza e quindi determinare l'accuratezza di una misura. La *precisione*

indica invece il grado di accordo reciproco tra diverse misure di una stessa grandezza effettuate in condizioni simili (o all'inversa, il grado di dispersione di tali misure); essa si esprime come deviazione standard o con altre grandezze statistiche dato che si assume che la variabilità delle misure sia casuale e che quindi esse si distribuiscano secondo il modello gaussiano o "normale". E' possibile identificare vari livelli di "similarità" delle condizioni di misura, livelli che rendono conto delle varie fonti di variabilità: si parla di "replicabilità" quando le misure vengono ripetute sullo stesso campione, ad opera dello stesso operatore, nello stesso giorno, con lo stesso apparecchio e nello stesso laboratorio. Si parla di "ripetibilità" quando lo stesso campione viene analizzato nello stesso laboratorio in differenti condizioni (basta che vari almeno uno dei fattori: tempo, apparecchio o operatore); si parla di "riproducibilità" quando uno stesso campione viene analizzato da due o più laboratori. In altre parole, la ripetibilità indica la variabilità intra-laboratorio delle misure mentre la riproducibilità la variabilità inter-laboratorio.

Accuratezza e precisione non vanno necessariamente insieme. E' ben noto che possono esistere misure accurate ma non precise e viceversa. In genere, un basso livello di accuratezza unito ad un alto livello di precisione è l'indicatore della presenza di un *errore sistematico*, cioè di un errore che, pur non essendo al momento conosciuto, si presume che possa essere individuato e corretto. Un errore di questo tipo si verifica, per esempio, quando un apparecchio di misura venga calibrato bene ma con uno standard di riferimento sbagliato. Al contrario, misure accurate ma poco precise indicano la presenza di *errori casuali*, come nel caso di uno standard di calibrazione dalla concentrazione molto accurata che venga misurato da un analizzatore impreciso, cioè soggetto ad un grosso errore casuale intrinseco. Nella pratica, mentre è facile stabilire se delle misure sono precise, essere certi della loro accuratezza non è altrettanto facile giacché la presenza di un errore sistematico non può mai essere completamente esclusa *a priori*.

Parametri di qualità delle misure sono anche la *rappresentatività* e la *completezza*. La *rappresentatività* stabilisce che le misure diano effettivamente conto di ciò su cui si indaga: determinazioni di ossido di carbonio, come indicatore di traffico veicolare intenso, non sono rappresentative se effettuate nelle prime ore del giorno. La *completezza* ha a che vedere con il rapporto tra misure effettuate e misure prescritte; se questo rapporto supera un valore di soglia considerato accettabile, le misure si intendono complete.

Da queste precisazioni risulta che il controllo di qualità nell'ambito dell'attività di laboratorio va inteso come l'insieme di tutte le operazioni finalizzate a che le misure effettuate siano il più possibile *accurate e precise* (oltre che, su un altro piano, *rappresentative e complete*). Si tratta quindi della somma di tutti i controlli di routine

inclusi nelle procedure di lavoro, per es. manutenzioni, calibrazioni periodiche, misure replicate, test intra-laboratorio, ecc., tesi a ridurre gli errori sia degli apparati che del personale. La certificazione di qualità va vista invece come l'insieme di quelle attività che hanno lo scopo di appurare che i procedimenti di controllo di qualità siano correttamente svolti e che diano dei risultati adeguati, cioè al livello richiesto. Essi includono ispezioni, esami periodici dei dati relativi ai controlli di qualità, test intra- o inter-laboratorio, ecc. Si tratta di attività che sono svolte su una base più occasionale e da parte di un incaricato o di un team esterno alle normali operazioni di routine (per es., un laboratorio o un'agenzia

centrali, un gruppo *ad hoc* composto da elementi di provata esperienza investiti di tale funzione da un'autorità politica o amministrativa, ecc.). I due termini, quindi, corrispondono a due livelli di controllo che hanno rango diverso e che vengono svolti da persone o équipe diverse.

Quanto detto risulta esemplificato dalla cosiddetta "ruota della certificazione di qualità" elaborata dall'EPA per misure di inquinanti ambientali [2], che riporta le diverse attività e le funzioni (o ruoli operativi) che configurano sia il controllo che la certificazione di qualità (Fig. 1). I primi due quadranti (operatore e operatore + supervisore) si riferiscono alle attività svolte per il controllo della qualità delle misure all'interno del

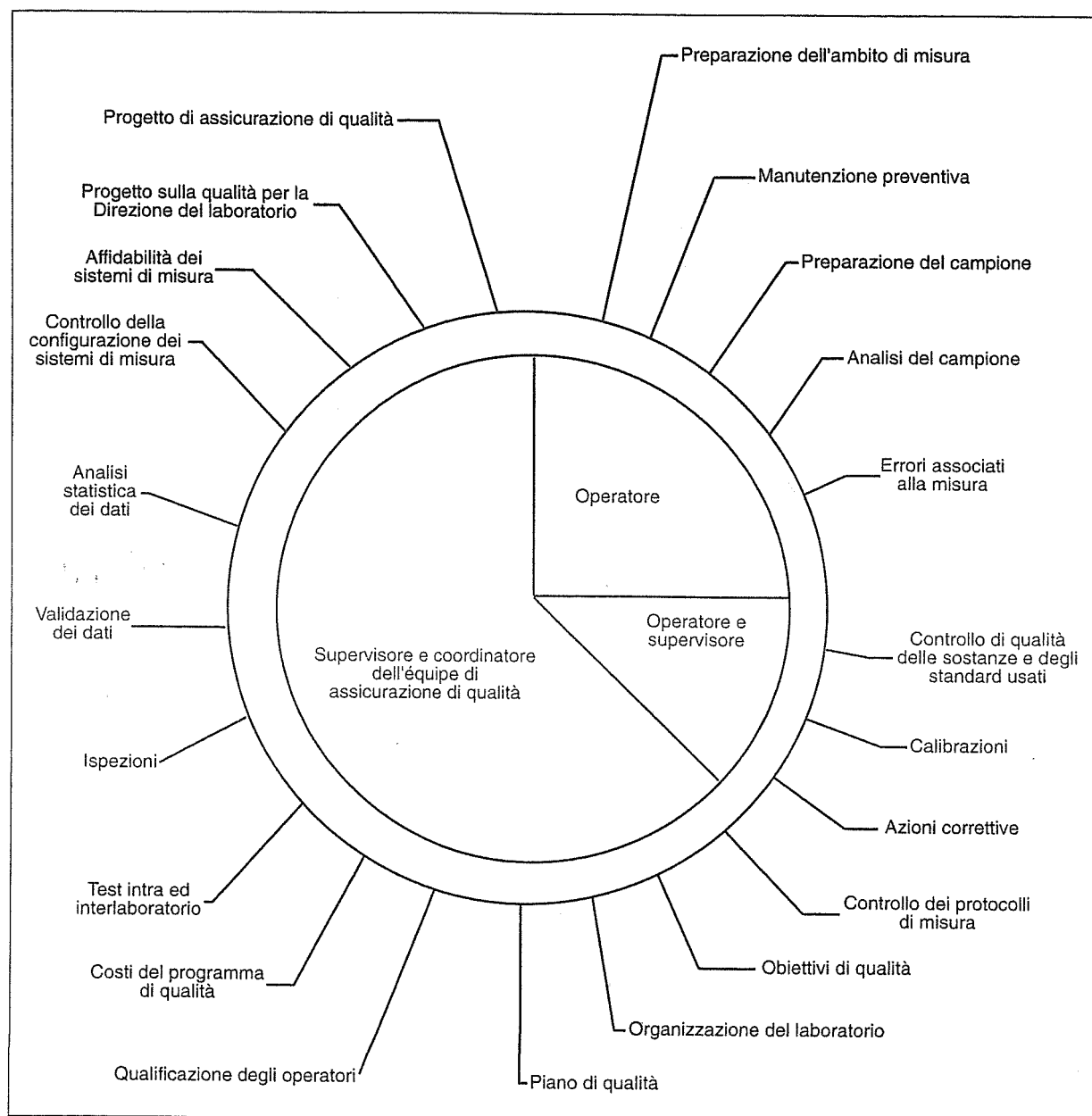


Fig. 1. - Assicurazione di qualità. Elementi e livelli di responsabilità. (Modificato da [2]).

laboratorio in esame. L'operatore si preoccupa di preparare adeguatamente l'ambito di misura, di svolgere le operazioni di manutenzione degli apparecchi routinarie o specifiche, di preparare il campione, di analizzarlo e di riportare gli errori associati alla misura. Un supervisore della qualità appartenente al laboratorio ha l'incarico di controllare che le diverse sostanze usate per le misure abbiano i requisiti adeguati e che gli standard eventualmente utilizzati abbiano una provenienza certificata o una "storia" che li riconnetta ad una fonte certificata. Il supervisore della qualità si occupa anche di verificare che le calibrazioni, giornaliere o periodiche, siano state effettuate in modo opportuno. In caso contrario prende, insieme all'operatore, delle misure correttive.

Nell'ultimo riquadro sono elencate le operazioni svolte dal coordinatore dell'équipe di certificazione della qualità insieme al supervisore della qualità del laboratorio in esame. Come detto sopra, tale équipe ed il suo coordinatore appartengono ad una struttura esterna al laboratorio esaminato e di rango superiore. Il coordinatore si preoccupa innanzitutto di esaminare la documentazione relativa ai protocolli di misura e agli obiettivi di qualità che il laboratorio si è dato. Analizza tali obiettivi in relazione con l'organizzazione effettiva del laboratorio, con la formazione del personale e con le spese previste per metterli in pratica. Il coordinatore può sottoporre il laboratorio ad una serie di test intra o interlaboratorio per verificare l'accuratezza e la precisione delle misure effettuate oppure l'adeguatezza delle procedure di preparazione dei campioni; può anche effettuare delle ispezioni per accertarsi direttamente del modo di lavorare del laboratorio. In genere si tratta di ispezioni concordate in quanto il loro scopo non è puramente sanzionatorio ma quello di aiutare il laboratorio in questione a raggiungere il livello di qualità richiesto. Se le misure che il laboratorio effettua implicano necessariamente un trattamento statistico dei dati, il coordinatore analizzerà l'adeguatezza delle procedure statistiche utilizzate e di quelle per la validazione dei dati; si preoccuperà anche di verificare l'affidabilità dei sistemi di misura e di controllare che le variazioni della configurazione di tali sistemi vengano registrate. Infine si accerterà che la direzione del laboratorio sia informata sui livelli di qualità esistenti e che siano stati formulati piani e progetti specifici per la certificazione di qualità per i vari protocolli di misura utilizzati.

Il problema della qualità delle misure diffrattometriche dell'amianto nei campioni in massa

Cerchiamo ora di applicare quanto detto in tema di controllo e certificazione di qualità delle misure al problema che qui ci interessa sviluppare, quello delle

determinazioni dell'amianto, e più specificamente quello delle determinazioni dell'amianto per diffrattometria a raggi X in campioni in massa.

Com'è noto, l'amianto presente in una o più forme nei campioni massivi (per esempio nei rifiuti solidi, nel terriccio, in siti dismessi, nei manufatti di cemento-amianto, ecc.), viene determinato preferibilmente attraverso due possibili tecniche, la diffrattometria a raggi X (DRX) e la spettrometria IR in trasformata di Fourier (FT-IR) che misurano direttamente la concentrazione in peso dell'analita. Infatti, l'applicazione delle tecniche di microscopia ottica ed elettronica che misurano il numero di fibre, comporta un problema di assai difficile soluzione: le fibre non esistono come tali nel campione massivo ma vengono "create", per così dire, con la macinazione. Pertanto il loro numero e la loro granulometria dipende dalle modalità della macinazione; tale numero, poi, deve essere trasformato in un valore ponderale, utilizzando dei fattori di conversione la cui applicabilità risulta piuttosto dubbia soprattutto nel caso della microscopia ottica. La microscopia elettronica dà risultati migliori, ma si tratta di una tecnica lenta e costosa. Per queste ragioni gli allegati tecnici alla Legge 27 marzo 1992, n. 257 che contiene le "norme relative alla cessazione dell'impiego dell'amianto" prevedono, per i campioni massivi, un protocollo dove il campione, dopo un primo screening, viene in genere analizzato con la DRX mentre nelle situazioni più complesse (come concentrazioni inferiori all'1% o presenza di interferenti) si utilizza la microscopia analitica [3].

A sua volta, l'applicazione della tecnica diffrattometrica presenta una serie di problemi analitici piuttosto complessi che tendono a rendere problematica la qualità delle misure. Questo in realtà è vero anche per le altre tecniche, essendo l'amianto una delle sostanze più difficili da analizzare e quantificare.

Nel caso della DRX, le ragioni delle difficoltà analitiche vanno ricercate sia in alcune caratteristiche specifiche dei minerali di amianto sia nelle limitazioni a cui è soggetta la tecnica diffrattometrica quando viene applicata alle misure quantitative e a livelli di analita piuttosto bassi (in questo caso, dell'ordine dei microgrammi).

Per quanto riguarda il primo punto c'è da dire che le sei forme conosciute di amianto - e più specificamente le tre commerciali (crisotilo, crocidolite, amosite) - non costituiscono delle sostanze chimiche rigorosamente definite, ma presentano una certa variabilità nella composizione (con sostituzione di atomi metallici affini all'interno del reticolo cristallino) per cui anche le risposte diffrattometriche (in termini di posizione ed intensità dei picchi) non risultano affatto univoche: una stessa forma di amianto può dare risposte diffrattometriche diverse in dipendenza dell'origine mineraria. Ma ben più determinante, ai fini dell'accuratezza e della precisione delle misure diffrattometriche, risulta essere

il "fattore granulometria". Per poter essere sottoposto ad analisi ponderale per via diffrattometrica un campione in massa deve essere previamente macinato. E' ben noto che la risposta diffrattometrica degli amianti (e lo stesso vale per quella ottenuta all'infrarosso) varia in funzione del tempo e dei modi di macinazione del campione e pertanto in funzione della granulometria delle fibre ottenute [4, 5]. Da questo deriva che, da un lato, i campioni d'amianto debbono essere macinati sempre allo stesso modo affinché le misure siano riproducibili e, dall'altro, che gli standard di riferimento utilizzati per la costruzione delle curve di taratura debbono avere una granulometria vicina a quella delle fibre del campione macinato affinché le misure siano accurate. Gli standard di riferimento, poi, costituiscono un ulteriore problema: non sempre quelli certificati (in termini di origine mineralogica, di tecnica di macinazione e di granulometria) da una struttura di ricerca di livello internazionale - come il National Institute of Safety and Health (NIOSH) o l'Union Internationale Contre le Cancer di Lione (UICC) - sono di facile reperimento; la loro preparazione da parte di un laboratorio non specializzato può risultare assai problematica, come avviene in genere nel caso del crisotilo, che non può essere macinato con le comuni tecniche di comminazione perché tende a creare una poltiglia che aderisce alle lame dei mulini a taglio o alle sferette di quelli ad impatto.

Per quanto riguarda le limitazioni della tecnica diffrattometrica quantitativa, c'è da dire che queste si riferiscono soprattutto al problema dell'assorbimento dei raggi X da parte della matrice. L'entità di questo assorbimento dipende dalla composizione della matrice che normalmente è sconosciuta. Per ovviare a questo inconveniente vengono normalmente adottate due tecniche: quella dello standard interno e quella dello "strato sottile" su supporto metallico. La prima tecnica è ben nota in chimica analitica e viene utilizzata quando le misure di amianto vengono effettuate sulla polvere macinata posta in vaschetta o pressata in pasticca; la seconda prevede la deposizione di piccole quantità di polvere su filtro di cellulosa che viene poi fatto aderire ad un supporto metallico, oppure su filtro d'argento a membrana che ha la doppia funzione di filtro e di supporto metallico. La polvere, se in piccola quantità (cioè in "strato sottile") è attraversata dai raggi X che vengono diffratti anche dal supporto metallico cristallino sottostante. L'intensità del picco di diffrazione del metallo dipende dall'assorbimento da parte della matrice del campione per cui opportune correzioni matematiche permettono di "annullare" l'effetto matrice [6].

Quanto detto fin qui permette di comprendere perché a tuttora non esiste in Italia (né altrove) un metodo diffrattometrico di riferimento standardizzato ed universalmente accettato e la cui riproducibilità sia pertanto determinata. Nei già citati allegati tecnici alla

Legge 27 marzo 1992, n. 257 [3] vengono soltanto consigliati dei procedimenti per la macinazione dei campioni, la preparazione degli standard e l'effettuazione delle misure.

Approssimazione ad un programma di certificazione di qualità per le misure diffrattometriche dell'amianto

Nonostante le difficoltà analitiche di cui abbiamo parlato, in questi ultimi anni si è assistito in Italia ad una proliferazione incontrollata di laboratori che effettuano determinazioni di amianto secondo le quattro tecniche comunemente utilizzate (microscopia ottica ed elettronica, DRX e FT-IR). Ciò ha spinto il Ministero della Sanità a tentare di mettere ordine in questo campo. Con un primo decreto, il DM del 14 maggio 1996, il Ministero ha stabilito i requisiti minimi che devono essere posseduti dai laboratori pubblici e privati che intendono effettuare misure analitiche dell'amianto ed ha indicato le strutture centrali a cui viene affidato il compito di coordinare un programma sperimentale di certificazione di qualità a cui tali laboratori dovranno in futuro partecipare per ottenere l'idoneità ad operare nel settore "amianto" [7]. Successivamente, con il DM del 7 luglio 1997, il Ministero ha approvato la scheda di partecipazione che i laboratori dovranno inviare al Ministero stesso per essere inclusi nel programma sperimentale di certificazione di qualità [8]. Tale programma risulta articolato in quattro parti, relative alle quattro tecniche di misura. Le due strutture centrali di riferimento per la metodica analitica basata sulla DRX e relativa a misure ponderali su campioni in massa, sono il Laboratorio di Igiene Ambientale dell'Istituto Superiore di Sanità (ISS) e l'Istituto Trattamento Materiali del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), entrambi di Roma.

Data la mancanza di un metodo standardizzato di misura dell'amianto per via diffrattometrica, le strutture di riferimento hanno ritenuto opportuno effettuare, prima dell'avvio del programma sperimentale di certificazione di qualità, un test pilota tra un gruppo di laboratori campione per verificare l'attuale situazione italiana ed evidenziare i principali problemi di attuazione del programma stesso.

Tale test, che è il primo condotto in Europa, ha interessato un gruppo di 15 laboratori pubblici, di comprovata esperienza, che hanno effettuato determinazioni diffrattometriche su tre campioni, contenenti ciascuno una diversa forma di amianto. Il test ha preso in considerazione, oltre al dato costituito dal risultato finale (percentuale in peso della forma di amianto rispetto al campione totale), anche le più importanti variabili inerenti alla tecnica di misura adottata ed agli standard di riferimento utilizzati. A tale

scopo è stata fornita ai laboratori partecipanti una scheda su cui dovevano essere indicati tali dati. Sono state anche fornite indicazioni relative ai campioni inviati (tipo di amianto presente, tipo di standard di amianto utilizzati e loro granulometria, tipo di matrice).

I risultati del test, descritti dettagliatamente in un precedente lavoro [9], appaiono sintetizzati nella Tab. 1. I laboratori partecipanti sono stati divisi in tre gruppi secondo il procedimento di misura utilizzato. Per ciascuna forma di amianto vengono riportati gli scostamenti dal valore vero (in positivo o in negativo) e gli scostamenti assoluti percentuali. Questo test ha fornito alcune indicazioni importanti per l'organizzazione del successivo programma sperimentale di certificazione di qualità. Infatti, un'analisi dei dati sembra mostrare che sia il procedimento di misura utilizzato che il tipo di amianto analizzato non sono determinanti per quanto riguarda l'accuratezza delle risposte. La principale fonte dello scostamento dai valori veri sembra invece rintracciabile nel tipo di standard utilizzati e nella compatibilità, in termini di granulometria e di tecnica di comminuzione, tra tali standards ed i campioni analizzati.

Programma sperimentale di certificazione di qualità per le misure diffrattometriche dell'amianto

Sulla base dei risultati precedenti è stato preparato un programma sperimentale di certificazione di qualità che inizierà nell'anno 2000. Tale programma è articolato su due prove: a) un test qualitativo, basato sul riconoscimento delle tre forme commerciali di amianto presenti in alcuni campioni; b) un test quantitativo, basato sulla verifica dell'accuratezza delle misure di concentrazione delle tre forme di amianto presenti in quegli stessi campioni. Il programma prevede le seguenti fasi operative: 1) preparazione dei campioni e degli standard di riferimento; 2) spedizione dei campioni e degli standard di riferimento; 3) ricevimento e valutazione dei risultati. Stesura della relazione finale.

Preparazione dei campioni

Verranno preparati ed inviati ai laboratori partecipanti 3 campioni e 3 standard di riferimento.

Tabella 1. - Risultati delle misure effettuate da 15 laboratori di provata esperienza e scarti dai valori veri. I laboratori sono divisi in tre gruppi sulla base della tecnica di misura utilizzata

Laboratorio	Crocidolite (%)	Scarto	Scarto assoluto (%)	Amosite (%)	Scarto	Scarto assoluto (%)	Crisotilo (%)	Scarto	Scarto assoluto (%)
	Percentuale vera 6,4			Percentuale vera 5,4			Percentuale vera 12,0		
Misura in vaschetta									
A	3,5	- 2,9	45,6	4,0	- 1,4	25,7	6,0	- 6,0	50,0
B	7,5	+ 1,1	16,6	5,0	- 0,4	7,1	7,0	- 5,0	41,7
C	20,0	+ 13,6	211,0	7,5	+ 2,1	39,4	4,0	- 8,0	66,7
D	8,7	+ 2,3	35,3	9,0	+ 3,6	67,3	11,6	- 0,4	3,3
E	9,0	+ 2,6	40,0	1,6	- 3,8	70,3	8,5	- 3,5	29,2
F	7,9	+ 1,5	22,9	7,8	+ 2,4	45,0	12,1	+ 0,1	0,8
		Media	61,9		Media	42,4		Media	32,0
Misura su filtro di cellulosa									
G	7,5	+ 1,1	16,6	2,5	- 2,9	53,5	3,0	- 9,0	75,0
H	8,4	+ 2,0	30,0	3,7	- 1,7	31,2	4,2	- 7,8	65,0
I	4,0	- 2,4	37,8	12,0	+ 6,6	123,0	13,0	+ 1,0	8,3
L	5,5	- 0,9	14,5	8,5	+ 3,1	58,0	7,5	- 4,5	37,5
		Media	24,9		Media	66,5		Media	46,5
Misura su filtro d'argento									
M	8,0	+ 1,6	24,4	6,0	+ 0,6	11,5	10,0	- 2,0	16,7
N	3,4	- 3,0	47,1	2,5	- 2,9	53,5	6,4	- 5,6	46,7
O	9,5	+ 3,1	47,7	1,8	- 3,6	66,5	14,0	+ 2,0	16,7
P	15,0	+ 8,6	133,3	10,0	+ 4,6	85,9	20,0	+ 8,0	66,7
Q	9,5	+ 3,1	47,7	1,0	- 4,4	81,4	4,8	- 7,2	60,0
		Media	60,0		Media	59,8		Media	41,4

Campioni. - a) un campione in polvere (circa 0,5 g) contenente una sola delle tre forme commerciali di amianto (crisotilo, crocidolite, amosite) in concentrazione percentuale da determinare; b) un campione in polvere (circa 0,5 g) contenente due forme di amianto (crisotilo ed un anfibolo) ciascuna a concentrazione percentuale da determinare; c) un campione in polvere (circa 0,5 g) privo di amianto ma contenente fibre minerali artificiali.

Standard. - a) un campione in massa di cemento amianto (circa 2-3 g) contenente crisotilo in percentuale nota che i laboratori useranno per controllare l'accuratezza delle misure di questa forma d'amianto; b) un campione in polvere (circa 0,5 g) contenente una percentuale nota di crisotilo ed una percentuale nota di crocidolite che i laboratori useranno per controllare l'accuratezza delle misure di queste due forme d'amianto in miscela; c) un campione in polvere (circa 0,5 g) contenente una percentuale nota di amosite che i laboratori useranno per controllare l'accuratezza delle misure di questa forma d'amianto.

Sui campioni e sugli standard in polvere, preparati artificialmente per miscelazione in mulino a partire da diverse matrici, verranno effettuate prove di omogeneità analizzando per ciascuna polvere tre sub-campioni in doppio (sei misure per polvere).

Spedizione dei campioni

I campioni, posti in boccette di plastica protette da un contenitore anch'esso di plastica, verranno distribuiti ai laboratori partecipanti per corriere. A ciascun laboratorio verrà assegnato un codice di riconoscimento.

Ricevimento e valutazione dei risultati

Il tempo a disposizione per le analisi da parte dei laboratori sarà di 16 giorni lavorativi a partire dalla data di invio dei campioni per corriere (tre settimane lavorative più un giorno di tolleranza per la spedizione via corriere e l'invio della risposta). Le risposte dovranno essere inviate per fax al laboratorio di riferimento presso l'Istituto Superiore di Sanità. I risultati verranno così valutati:

- *sufficiente*: tutte le risposte esatte per quanto riguarda l'analisi qualitativa; per gli anfiboli non sarà necessario effettuare la speciazione: basterà riportare che il campione contiene anfiboli. Nel caso del campione che non contiene amianto, verranno considerate esatte solo le risposte: "non contiene amianto" o "non contiene amianto in percentuale > 1%". Almeno due risposte esatte su tre per quanto riguarda l'analisi quantitativa; in questo programma sperimentale sarà considerata esatta una risposta in cui lo scostamento assoluto dal valore vero non superi il 100% in più e l'80% in meno di tale valore;

- *insufficiente*: anche una sola risposta errata per quanto riguarda l'analisi qualitativa. Una o nessuna risposta esatta su tre per quanto riguarda l'analisi quantitativa.

Soltanto un risultato sufficiente comporta il superamento della prova di certificazione di qualità. Dato che l'invio delle risposte nel tempo richiesto è parte integrante del programma di certificazione di qualità, l'oltrepassamento della data limite fissata per l'invio delle risposte comporta automaticamente una valutazione *insufficiente*.

Periodicità dei controlli

In linea di principio i programmi di certificazione di qualità per la tecnica diffrattometrica (e per le altre tecniche) si svolgeranno con periodicità annuale anche se, a giudizio del Comitato di Coordinamento costituito dagli Istituti centrali del Servizio Sanitario Nazionale (ISS e ISPESL) congiuntamente al Coordinamento Tecnico Interregionale e all'Istituto Trattamento Minerali del CNR, gli intervalli fra un programma ed il successivo potranno variare in funzione di necessità contingenti o della riconosciuta opportunità di aumentare o diminuire la frequenza di svolgimento dei programmi stessi.

Nella fase di avvio dei programmi (ed evidentemente in questa prima fase sperimentale), si ritiene opportuno prevedere una prova di "recupero" per i laboratori che non abbiano soddisfatto al criterio minimo precedentemente definito; unicamente per tali laboratori verrà avviato un secondo programma di certificazione di qualità, con le stesse modalità del primo; nel caso che un laboratorio consegua una valutazione negativa anche nella seconda prova verrà classificato *non idoneo a soddisfare i requisiti minimi* previsti dalla normativa.

Si intende che la valutazione positiva ottenuta da un laboratorio mediante la partecipazione ad un programma di certificazione di qualità ha validità limitata fino al successivo programma; la non partecipazione ad un programma determina la decadenza dei requisiti minimi necessari alla effettuazione delle attività analitiche sull'amianto mediante diffrattometria a raggi X.

I criteri di qualità previsti nel presente programma sperimentale, ed in particolare l'ampiezza degli scostamenti percentuali (in più o in meno) dal valore vero, potranno essere successivamente cambiati, a giudizio delle strutture di coordinamento, in base all'esperienza accumulata.

Ricevuto il 22 settembre 1999.

Accettato il 24 novembre 1999.

BIBLIOGRAFIA

1. US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1984. *Quality assurance handbook for air pollution measurement systems. vol. I. Principles.* USEPA, Washington DC. (EPA-600/9-76-005). Section 1.3, p. 1 a; appendix A, p. 6.

2. US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1984. *Quality assurance handbook for air pollution measurement systems. vol. I. Principles*. USEPA, Washington DC. (EPA-600/9-76-005). Section 1.4, p. 2; appendix A, p. 6.
3. ITALIA. Allegati tecnici alla Legge n. 257, 27 marzo 1992. Norme relative alla cessazione dell'impiego dell'amianto. *GU* n. 220 (suppl. ord.), 20 settembre 1994.
4. OCCELLA, E. & MADDALON, G. 1963. X-ray diffraction characteristics of some types of asbestos in relation to different techniques of comminution. *Med. Lav.* **54**: 628-636.
5. PULEDDA, S. & PAOLETTI, L. 1993. Il problema della determinazione dell'amianto nei materiali in massa: studio dell'effetto della macinazione sulla risposta diffrattometrica del crisotilo contenuto in un campione di amianto-cemento. *Med. Lav.* **84** (4): 297-305.
6. PULEDDA, S. & MARCONI, A. 1990. X-ray diffraction analysis of asbestos by the silver membrane filter method. Application to chrysotile. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **5**(3): 107-114.
7. ITALIA. MINISTERO DELLA SANITÀ. Decreto ministeriale del 14 maggio 1996. Requisiti minimi dei laboratori pubblici e privati che intendono effettuare attività analitiche sull'amianto. *GU* n. 251 (suppl. ord.7) 25 ottobre 1996. Allegato 5.
8. ITALIA. MINISTERO DELLA SANITÀ. Decreto ministeriale del 7 luglio 1997. Approvazione della scheda di partecipazione al programma di controllo di qualità per l'idoneità dei laboratori di analisi che operano nel settore "amianto". *GU* n. 236, 9 ottobre 1997.
9. PULEDDA, S., FERDINANDI, M. & PLESCIA, P. 1998. Primo test di intercalibrazione delle misure diffrattometriche dell'amianto tra laboratori pubblici italiani. *Med. Lav.* **89**(4): 292-300.