

Overzichtsrapport:

**Proefproject voor de bepaling van
inadembaar kwarts in lucht
Interlaboratoriumvergelijkingen**

2008-2011

Inhoudsopgave

Inhoudsopgave	1
Inleiding	2
Doel van het project.....	3
Methodiek van de deelnemende laboratoria.....	4
Directe methoden (SCR-SIBELCO, LCA, LIT en FBZ).....	5
Indirecte methoden (Bayer, OCCN)	5
Mogelijkheden en beperkingen van de verschillende methoden'.....	5
Uitgevoerde testen	7
1 Proefproject voorbeladen filters (voorjaar 2008)	7
Bespreking en opmerkingen.....	9
2 Proef met veldmonsters uit steenbakkerijen (juni 2008)	10
Bespreking en opmerkingen.....	12
3 Vergelijkende analyse van veldmonsters geleverd door S. Verpaele (ADHESIA) (2009)	13
Opmerkingen.....	13
Bespreking	14
4 Proefproject kwartsmeel (voorjaar 2010)	15
Bespreking	18
5 IC Multisampler 1 (oktober 2010).....	19
6 IC Multisampler 2 (november 2010).....	19
7 Project ijklijnen en onbekenden (januari 2011)	20
Ijklijnen	20
Onbekenden.....	23
Verdere planning	27
1 Opname laboratorium OCCN (CRIC) in de werkgroep (2012).....	27
2 Onbekende monsters (2012-2013).....	27

Inleiding

Onderhavig proefproject startte in 2008 op initiatief van de heer Steven Verpaele, preventieadviseur arbeidshygiëne bij de vzw ADHESIA en kreeg initieel de medewerking van de volgende organisaties:

- SCR-SIBELCO nv te Dessel (Mevr. A. Buttiens en mevr. C. Huybrechts)
- LCA (HoGent - BIOT, voorheen CTO) te Gent (De heer T. Meyvis en mevr. I. Scholtis, later vervangen door mevr. M. Van Bergen en mevr. F. Martens)
- Centraal laboratorium BAYER nv te Antwerpen (De heer J. Claessens)
- Laboratorium voor Industriële Toxicologie (LIT) - FOD Werkgelegenheid, Arbeid en Sociaal Overleg (De heer R. Grosjean en de heer H. Ackermans, later ook door de heer D. Ostojski en de heer G. Faelens)

Later voegden nog 2 andere organisaties zich bij het project:

- Fonds voor de Beroepsziekten FBZ te Brussel (Mevr. M. Haegeman en mevr. M. Vanbilsen) (2009)
- Onderzoekscentrum van de cementnijverheid OCCN te Brussel (De heer C. Pierre en de heer M. Delaneve) (2011)

Doel van het project

Metingen van inadembaar kristallijn kwarts vormen een grote uitdaging op het gebied van de meetonzekerheid, zeker in het licht van een eventuele verlaging van de grenswaarde. Bij de meeste activiteiten op de werkvloer zijn de gecollecteerde hoeveelheden inadembaar kristallijn kwarts, zelfs bij blootstellingen op het niveau van de grenswaarden, zodanig laag, dat de hedendaagse technieken werken op de grens van hun kwantificatielimiten. In sommige gevallen kan niet voldaan worden aan de algemene vereisten gesteld aan metingen op het vlak van arbeidshygiëne zoals bepaald in EN 482 (deze stelt dat de toegestane globale meetonzekerheid onder de 30 tot 50% moet liggen voor meetwaarden tussen 0,5 en 2 keer de grenswaarde). Dit heeft tot gevolg dat het in een aantal gevallen niet mogelijk zal zijn om met zekerheid uit te maken of een grenswaarde wel of niet overschreden wordt rekening houdend met de meetonzekerheid.

De bedoeling van dit project was om na te gaan in hoeverre de meetresultaten kunnen verschillen tussen de deelnemende laboratoria bij de toepassing van de twee voornaamste gebruikte technieken, met name infraroodspectrometrie (IR) en X-stralendiffractie (XRD), bij de analyse van een reeks voorbeladen filters met zuiver kwarts en een reeks veldmonsters.

Een laatste luik van dit project houdt in dat de mogelijkheid onderzocht wordt om een vakbekwaamheidsschema in werking te stellen voor laboratoria die werkplaatsmetingen van inadembaar kristallijn kwarts uitvoeren in België.

Wegens de vertrouwelijkheid van dit rapport werden de resultaten anoniem gemaakt. Over de verschillende testen werden de deelnemende laboratoria steeds in een andere volgorde geplaatst, lab 1 van project 1 is dus niet lab 1 van project 2. Hierdoor wordt er ook voor gezorgd dat bedrijven die metingen wensen niet doelbewust een laboratorium kunnen kiezen waarbij systematisch lagere meetwaarden zouden kunnen verwacht worden.

Methodiek van de deelnemende laboratoria

- Alle deelnemers gebruikten de gecertificeerde kwartsstandaard NIST-SRM 1878a voor het opstellen van hun ijkcurve, behalve FBZ. Zij maken gebruik van de standaard HSE A9950 (SIKRON F600).
- LCA deed voorafgaande proeven met de gecertificeerde NIST-filters van de reeks 2950 e.v. De spreiding op de meetresultaten van deze filters was dermate groot dat men is afgestapt van het gebruik ervan bij het opstellen van de ijkcurve. Er zijn grote twijfels over de bruikbaarheid van deze filters als referentiemateriaal.
- Hieronder een samenvattende tabel m.b.t. de normaal toegepaste methodiek en analysemethode van de verschillende deelnemers.

Laboratorium	Monsterneming	Analysemethode
SCR – SIBELCO	Dorr-Olivercycloon (nylon 10mm cycloon) Debiet: 1700ml/min PVC filter 25mm – 5 µm	XRD – Bruker Directe meting op filter
LCA	Higgins-Dewell cycloon (SKC plastic conductive cycloon) Debiet: 2200ml/min PVC filter 25mm – 5 µm	IR – Bruker Directe meting op filter
BAYER	Higgins-Dewell cycloon (SKC plastic conductive cycloon) Debiet: 2200ml/min PVC filter 25mm – 5 µm	IR Indirecte methode (KBr) (Destructieve methode)
LIT - FOD WASO	“Verlengde” Higgins-Dewell cycloon Debiet: 2200ml/min Polycarbonaatfilter NUCLEPORE 25mm – 0,8µm	XRD – Philips Directe meting op filter Correctie voor zelfabsorptie met Ag-plaatje XRD – Bruker Directe meting op filter Correctie voor zelfabsorptie met Al-plaatje
FBZ	Higgins-Dewell cycloon (SKC plastic conductive cycloon) Debiet: 2200ml/min Polycarbonaatfilter CYCLOPORE 25mm – 0,8 µm	XRD – Philips Directe meting op filter Correctie voor zelfabsorptie met Ag-filter
OCCN	CIP10-R Debiet: 10000ml/min Polyurethaan Foam Poriegrootte 45 ppi	XRD – Bruker Indirecte meting op filter, na redepositie

Tabel 1: Methodiek monsterneming en analysemethode van de deelnemende laboratoria

Directe methoden (SCR-SIBELCO, LCA, LIT en FBZ)

Bij deze methode wordt de analyse uitgevoerd op de filter die gebruikt werd bij de monsterneming. Een leidraad voor deze methode, zowel voor XRD als IR is bijvoorbeeld te vinden in MDHS 101¹, de door de laboratoria gebruikte meetmethoden zijn variaties hierop.

Indirecte methoden (Bayer, OCCN)

Bij deze methode wordt er eerst bemonsterd op een filter of een polyurethaanschuim, vervolgens volgt er een verassing of calcinatie. Tenslotte wordt het residu verwerkt in een analyseerbare vorm. Bij Bayer gebeurt dit door het residu te mengen met KBr en er een pastille van te maken, bij het OCCN gebeurt een redepositie op een polycarbonaatfilter 0,8µm. Een beschrijving voor de bij Bayer gebruikte techniek is te vinden in NIOSH-methode 7602². De techniek die gebruikt wordt door het OCCN is te vinden in AFNOR-methode NF X43-295³.

Mogelijkheden en beperkingen van de verschillende methoden^{4,5}

XRD heeft als groot voordeel dat het veel makkelijker het onderscheid kan maken tussen de verschillende vormen waaronder kristallijn siliciumdioxide kan voorkomen (α -kwarts, cristobaliet, tridymiet). Daarnaast is het ook eenvoudiger om rekening te houden met interferenties door andere mineralen, door gebruik te maken van de tweede of derde diffractiepiek.

IR is echter veel goedkoper (veel minder zware investering in apparatuur) en deze techniek wordt wereldwijd het meest toegepast.

De directe methoden hebben als voordeel dat er veel minder handelingen met de filters nodig zijn waardoor de kans op fouten veel kleiner wordt. Elke handeling die uitgevoerd wordt tijdens de monstervoorbereiding brengt een mogelijkheid tot fout met zich mee (verlies materiaal, contaminatie, ...), en deze fouten werken cumulatief zodat de totale fout zeer snel kan oplopen bij een toenemend aantal handelingen.

De indirecte methoden hebben daarentegen als voordeel dat ze niet zo sterk gebonden zijn aan een maximumhoeveelheid monster op de filter. Aangezien er niet rechtstreeks op de bemonsterde filter gemeten wordt, kan men tijdens de voorbereiding een willekeurig deel van het residu na verassing afwegen en de verdere analyse hierop verrichten. Dit is dan gemakkelijk terug te rekenen naar de originele concentratie en er wordt nog residu behouden voor eventuele herhaalde metingen of andere analyses.

Een tweede voordeel van de indirecte methode is dat er tijdens de monstervoorbereiding ook een stap kan toegevoegd worden waardoor interfererende materialen uit het residu verwijderd worden. Hierdoor kan de interpretatie van de

¹ HSE (2005), MDHS101 Crystalline Silica in Respirable Airborne Dusts, www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/index.htm

² NIOSH (2003), Method 7602 Issue 3: Silica, Crystalline by IR (KBr pellet), www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/

³ AFNOR (1995), NF X43-295

⁴ E. Kauffer et al (2005), Comparison of Direct (X-Ray Diffraction and Infrared Spectrophotometry) and Indirect (Infrared Spectrophotometry) Methods for the Analysis of α -Quartz in Airborne Dusts, Ann. Occup. Hyg. Vol 49 No 8 pp 661-671

⁵ K.J. Pickard et al (1985), A Comparison of X-Ray Diffraction and Infrared Spectrophotometric Methods for the Analysis of α -Quartz in Airborne Dusts, Ann. Occup. Hyg. Vol 29 No2 pp 149-167

analyses vereenvoudigd worden. Het toevoegen van een dergelijke stap introduceert echter ook weer een mogelijke fout op het resultaat door materiaalverlies.

Aangewezen is om bij het aanvangen van analyses van kristallijn kwarts eerst een zeer grondig onderzoek uit te voeren voor de selectie van de analysemethodiek, op basis van een gedegen kennis van het monster, de aard van de industrie waarin het monster is genomen, het productieproces (temperaturen, reacties, toegevoegde stoffen, ...) mate van stofbelading, deeltjesgrootte, ...

Uitgevoerde testen

1 *Proefproject voorbeladen filters (voorjaar 2008)*

10 PVC membraanfilters geleverd door LCA werden in een stofkamer beladen in het LIT met kwarts (NIST-standaard 1878a). Het gewicht op de filter werd bepaald door weging vóór en na belading, na conditioneren van de filters in de weegkamer en het verwijderen van elektrostatische ladingen.

De belading van de filters gebeurde in een “verlengde” Higgins-Dewell cycloon waardoor een meer homogene afzetting van de deeltjes op de filter wordt bekomen. De bemonsterde deeltjesfractie is de inadembare fractie volgens EN 481.⁶

De beladen filters werden door de deelnemende laboratoria geanalyseerd en het transport tussen de deelnemers werd verzorgd per interne koerier om eventuele beschadiging en verliezen te beperken.

Deze oefening heeft een van bij de start gekende beperking voor wat betreft de niet-destructieve methodes (XRD en IR direct): om correcte resultaten te bekomen, moeten ijking en analyse normaliter uitgevoerd worden met hetzelfde type filter en dezelfde cycloon (de vorm van de afzetting en de absorptie van de filter beïnvloeden het gemeten signaal).

Dit streven was in deze oefening niet haalbaar. Voor de IR-indirecte methode (destructief) heeft dit geen invloed op de resultaten. Voorafgaande proeven door het laboratorium van BAYER toonden aan dat het gebruik van polycarbonaatfilters bijvoorbeeld geen effect hadden op hun metingen.

Hieronder een samenvattende tabel met de meetresultaten.

⁶ Het deel van de Higgins-Dewell cycloon dat aangepast werd, betreft enkel het deel dat zorgt voor de depositie op de filter. Het deel dat zorgt voor de deeltjesselectie werd niet aangepast. Hierdoor blijft de bemonsterde deeltjesfractie ongewijzigd. Dit werd bevestigd door een onafhankelijk onderzoek door HSL.

Proefproject voorbeladen filters												
Standaard:	1878a NIST Respirable Quartz (93,7% alpha quartz)											
Sampler:	Verlengde Higgins-Dewell cylooon											
Pomp:	XRD1 2,2 liter/min.											
Filter:	PVC 5 µm 25mm.											
Range:	0 - 200 µg											
Filters elektrostaticch ontladen met Sartorius ionizer-blower voor elke weging gedurende 30 sec.												
Filter	Tarra (mg)	Bruto (mg)	Netto (µg)	Alpha kwarts	Lab 1 IR	Δ%	Lab 2 XRD	Δ%	Lab 3 IR	Δ%	Lab 4 XRD	Δ%
1	5,8112	6,0008	190	178	200	13	143	-20	177	0	171	-4
2	6,8936	6,9622	69	64	54	-16	42	-35	51	-21	61	-5
3	7,1033	7,2032	100	94	103	10	72	-23	95	1	80	-15
4	5,7338	5,7775	44	41	38	-7	33	-19	43	5	30	-27
5	6,5808	6,6382	57	54	27	-50	16	-70	24	-55	13	-76
6	6,0487	6,0761	27	26	21	-18	13	-49	19	-26	5	-81
7	6,9067	6,9317	25	23	18	-23	<10		13	-45	4	-83
8	6,599	6,609	10	9	19	103	10	7	15	60	<4	
9	6,4033	6,4102	7	6	16	147	<10		<10		<4	
10	6,2474	6,2615	14	13	17	29	<10		<10		<4	

Tabel 2: Proefproject voorbeladen filters

Bespreking en opmerkingen

- De waarden in de kolom “ α kwarts” zijn de netto hoeveelheden kwarts op de filter, rekening houdend met de zuiverheid van de gecertificeerde NIST-standaard 1878a (93,7%).
- $\Delta\%$ is het relatief verschil tussen de opgebrachte en de gevonden hoeveelheid door het laboratorium.
- Gezien de vrij goede resultaten van de laatste deelnemer kan men er van uitgaan dat het transport van de filters geen grote fouten heeft geïntroduceerd.
- De resultaten voor filter #5 worden niet weerhouden wegens een duidelijke anomalie. Alle deelnemers vinden een beduidend lagere waarde dan voor filter #4, daar waar een hogere verwacht wordt.
- Beneden 40 μg kwarts in het monster wordt de spreiding van de resultaten groot.
- De resultaten van deze proef vallen binnen de verwachtingen wanneer men rekening houdt met de beperkingen van deze oefening zoals hierboven vermeld.

2 Proef met veldmonsters uit steenbakkerijen (juni 2008)

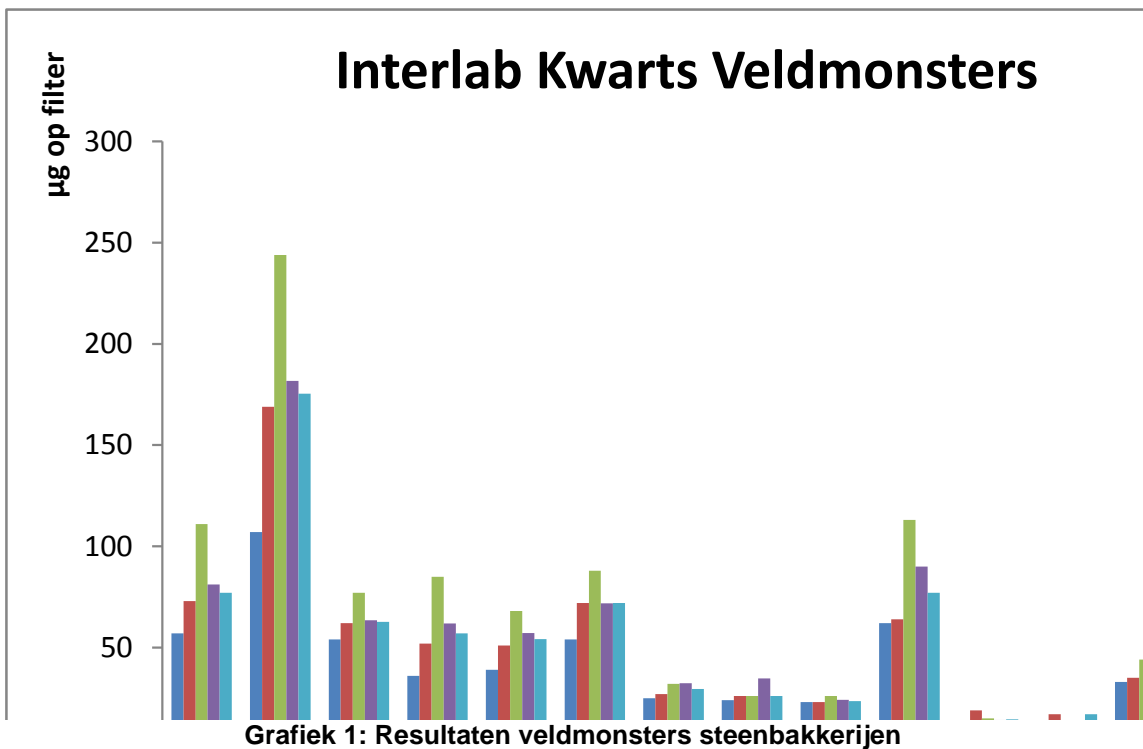
In deze oefening werd een set van 15 veldmonsters geleverd door S. Verpaele (ADHESIA), hoofdzakelijk afkomstig van steenbakkerijen, per interne koerier rondgestuurd voor analyse.

De set filters werd vergezeld van een formulier voor de aanduiding van hun gewicht tijdens het verloop van de oefening ten einde een idee te krijgen van eventuele gewichtsverliezen tijdens het transport.

Hieronder in tabel- en grafiekvorm de analyseresultaten.

Vergelijkende analyse van veldmonsters					
SKC plastic conductive cycloon					
Monsterneming in steenbakkerijen op PVC-filters 5 µm, 25mm diameter					
Gewicht kwarts op filter in µg					
Filter #	Lab 1 IR	Lab 2 IR	Lab 3 XRD	Lab 4 XRD	Mediaan
P313	57	73	111	81	77
P107	107	169	244	182	175
P102	54	62	77	63	63
P142	36	52	85	62	57
P146	39	51	68	57	54
P25	54	72	88	72	72
P20	25	27	32	32	30
P69	24	26	26	35	26
P138	23	23	26	24	24
P141	62	64	113	90	77
P168	12	19	15	14	15
P245	<10	17	< 5	<10	17
P194	33	35	44	45	40
P139	<10	16	< 5	<10	16
P5	47	32	42	45	43

Tabel 3: Resultaten veldmonsters steenbakkerijen



Gewicht filters vóór transport (mg)				
Filter	Gewicht voor transport naar Lab 1	Gewicht voor transport naar Lab 2	Gewicht voor transport naar Lab 3	Gewicht voor transport naar Lab 4
P313	6,563	6,562	6,659	6,563
P107	6,379	6,387	6,383	6,380
P102	6,256	6,265	6,272	6,261
P142	6,102	6,106	6,100	6,105
P146	5,843	5,842	5,873	5,843
P25	8,423	8,428	8,435	8,421
P20	7,287	7,291	7,299	7,300
P69	5,899	5,906	5,929	5,901
P138	6,873	6,847	6,887	6,885
P141	5,592	5,596	5,612	5,592
P168	6,069	6,070	6,074	6,090
P245	7,011	7,012	7,040	7,026
P194	6,298	6,303	6,328	6,316
P139	5,299	5,301	5,326	5,300
P5	7,904	7,899	7,962	7,891

Tabel 4: Evolutie gewicht filters steenbakkerijen

Bespreking en opmerkingen

- Sommige filters vertoonden verhoogde stofconcentraties aan de rand. Dit kan wijzen op lekken in de cycloon.
- Visueel was de stofverdeling op de filters niet uniform. Voor de indirecte, destructieve IR-methode van BAYER heeft dit normaal geen invloed op het resultaat maar voor de directe methodes wel.
- Filter P245 is een veldblanco en P139 is een monsterneming in een bureau. Deze informatie werd medegedeeld na analyse van de filters.
- In tegenstelling tot de eerste oefening ontbreekt hier elke indicatie over een referentiewaarde. Voor kleine reeksen zoals deze is de mediaan als referentie de meest “robuuste” waarde, i.e. het minst gevoelig voor extreme waarden.
- Globaal genomen waren de deelnemers aan deze proef aangenaam verrast door de resultaten, rekening houdend met de verschillende analytische technieken die werden gehanteerd en de beperkingen waarvan sprake in test 1 (voor de directe methoden is het nodig, om correcte resultaten te bekomen, dat hetzelfde type cycloon en filter worden gebruikt voor ijking en monsterneming).

3 Vergelijkende analyse van veldmonsters geleverd door S. Verpaele (ADHESIA) (2009)

Monsterneming op PVC-filters 5µm, 25mm diameter						
SKC plastic conductive cycloon						
Gewicht kwarts op filter in µg						
Filter #	Lab 1 XRD	Lab 2 XRD	Lab 3 IR	Lab 4 IR	Mediaan	Functie
KW84	54	69	49	41	49	Gietijzer (taccone)
KW85	86	112	63	54	63	Gietijzer (kernmakerij)
KW86	55	66	50	34	50	Gietijzer (ontzanding)
KW88	74	109	63	56	63	Gietijzer (uitbreekrooster)
KW90	93	94	75	65	75	Gietijzer (metalen band)
KW91	13	13	16	11	13	Gietijzer (kelder)
KW92	<10	9	12	<10	10	Gietijzer (zandbereiding)
KW118	18	<5	17		17	Poederlakken
KW121	113	128	201	212	200	Slijpen in beton
KW122	<10	<5	11	<10	10	Slijpen in beton
KW125	<10	<5	13	<10	10	Betonfabriek
KW129	<10	<5		<10	10	Oplassen
KW132	60	74	72	<10	60	Email sector (afvullen)
KW133	<10	6	14	<10	10	Email sector (smelten)
KW134	24	30	19	16	19	Elektromotoren reinigen met puimsteen

Tabel 5: Resultaten veldmonsters S. Verpaele

Opmerkingen

- Geen uniforme stofverdeling op filter (centrale stofophoping)
- Sommige filters vertonen verhoogde stofconcentratie op de rand (lekken?)
- Resultaten Lab 2 gecorrigeerd naar grootte van de stofvlek. Correctiefactor 1.1
- lege cel Lab 4: gestoorde kwartspiek (mogelijk verlies stof)
- lege cel Lab 3: niet bepaald op dit monster

Bespreking

KW 118: 17, opmerkelijk resultaat (poederlakken 1 à 2% kwarts, rest is organisch materiaal).

- Er werd slechts door 1 laboratorium kwarts gemeten met XRD, de kalibratie van de meetmethode gebeurde ook met een ander type cycloon

KW 121 (slijpen in beton met Fe)

- groot verschil tussen KW 121 (slijpen in beton, in hal, zonder afzuiging) en KW 122 (achtergrondblootstelling in grote hal)
- Opmerkelijk verschil in resultaten na bepaling met XRD en IR
- Speelt deeltjesgrootte hier een rol?

KW 88 en 90 (Gietijzer):

- omgekeerd beeld van KW 121 in verband met verschil tussen XRD en IR

KW 129 (oplossen)

- poederdekzand bevat 20 tot 25% kwarts, maar in monster quasi niets teruggevonden (deeltjes te groot?)
- bemerking: stuift enorm op (?)
- veel stof in gridpot?

4 Proefproject kwartsmeel (voorjaar 2010)

Nuclepore polycarbonaatfilters (0,8 μ m – diameter 25mm) werden in het LIT in een stofkamer (zie MDHS 101) beladen met kwartsmeel: acht filters met kwartsmeel met een D50 van 17 μ m (17A tot 17H) en acht filters met kwartsmeel met een D50 van 4 μ m (4A tot 4H). Het percentage kwarts was voor beide poeders en dus ook voor beide reeksen hetzelfde. De belading van de filters gebeurde met een verlengde BCIRA cycloon waardoor een homogene afzetting van de deeltjes op de filter wordt bekomen. De bemonsterde deeltjesfractie is de inadembare fractie volgens de EN 481. Een blanco filter werd aan de serie toegevoegd. Het gewicht van het stof op de filters werd bepaald door weging vóór en na blootstelling in de stofkamer, na conditionering van de filters in de weegkamer en het verwijderen van de elektrostatische oplading. De diameter van de stofvlek bedraagt 20,4mm. De filters worden voor transport opgeslagen in 25mm lege filterhouders.

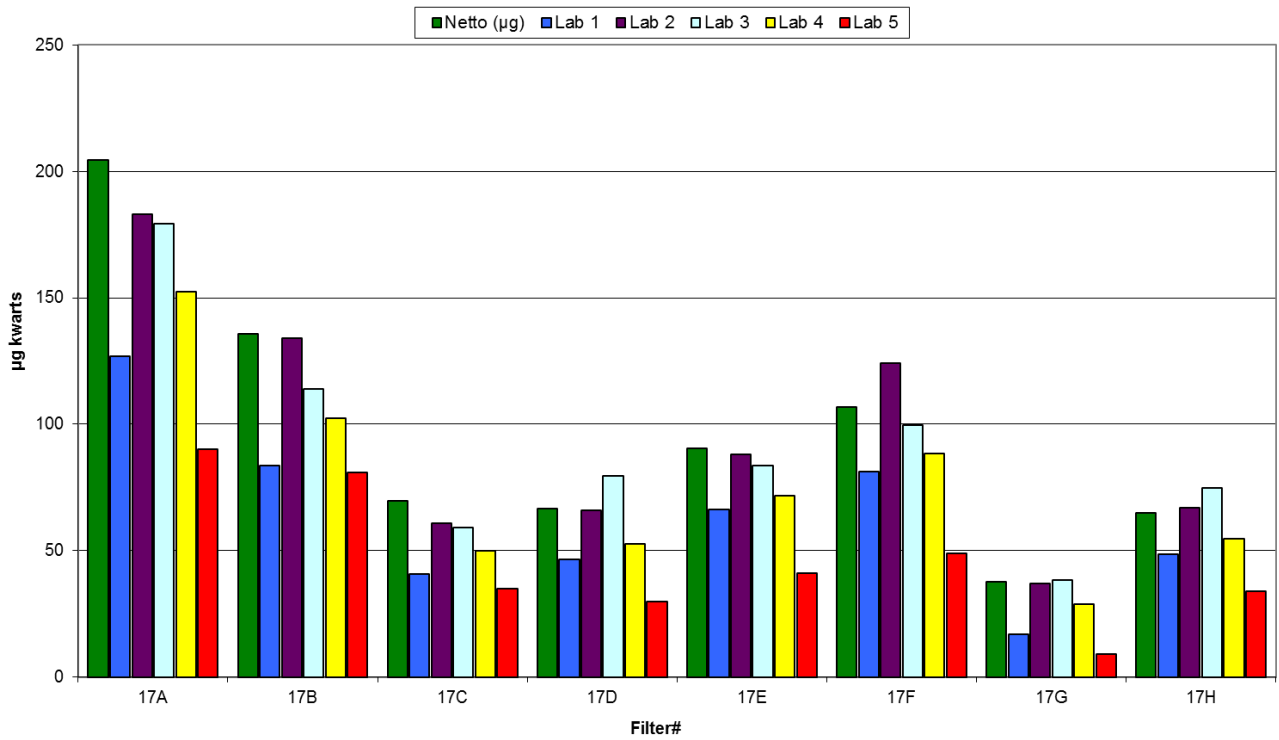
Vanaf deze test neemt ook het laboratorium Fonds voor de Beroepsziekten deel aan het proefproject.

Gewicht filters tijdens transport (mg)					
Filter	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Lab 5
17A	4,293	4,290	4,293	4,285	4,286
17B	4,274	4,300	4,287	4,282	4,302
17C	4,116	4,130	4,119	4,108	4,107
17D	4,214	4,230	4,224	4,217	4,216
17E	4,193	4,170	4,198	4,196	4,196
17F	4,228	4,210	4,238	4,229	4,227
17G	4,149	4,140	4,156	4,150	4,151
17H	4,050	4,060	4,061	4,053	4,052
4A	4,284	4,280	4,286	4,288	4,286
4B	4,250	4,230	4,257	4,250	4,251
4C	4,278	4,290	4,286	4,277	4,280
4D	4,327	4,340	4,330	4,322	4,323
4E	4,231	4,210	4,235	4,227	4,228
4F	4,212	4,190	4,213	4,211	4,211
4G	4,131	4,140	4,138	4,131	4,131
4H	4,259	4,230	4,263	4,258	4,258

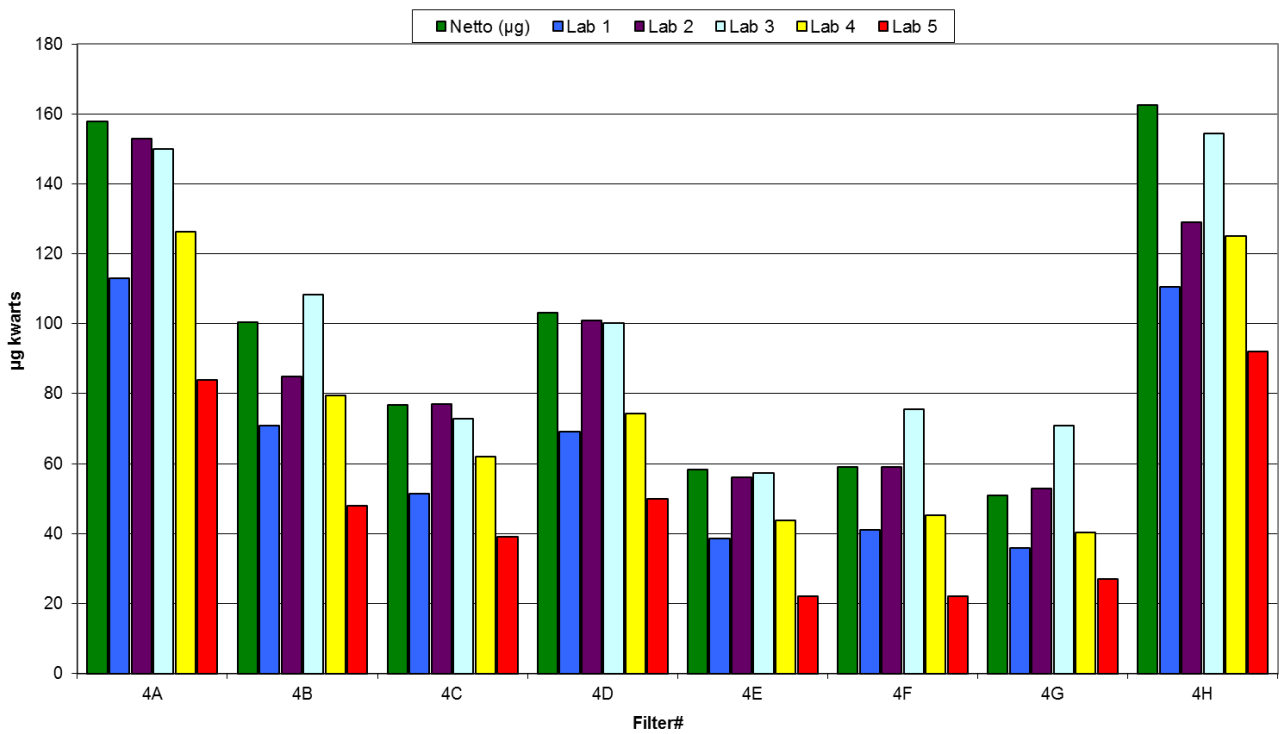
Tabel 6: Evolutie gewicht filters

Standaard:	Kwartsmeel D ₅₀ (17 µm) en D ₅₀ (4µm)												
Sampler:	Gemodificeerde BCIRA cyclooon												
Pomp:	XRD1 2,2 liter/min.												
Filter:	NUCLEPORE polycarbonaat 0,8µm 25mm												
Range:	0 - 204 µg												
Filter #	Tarra (mg)	Bruto (mg)	Netto (µg)	Lab 1 XRD	Δ %	Lab 2 IR	Δ %	Lab 3 IR	Δ %	Lab 4 XRD	Δ %	Lab 5 XRD	Δ %
17A	4,0890	4,2934	204	127	-38	183	-10	179	-12	153	-25	90	-56
17B	4,1384	4,2742	136	84	-38	134	-1	114	-16	102	-25	81	-40
17C	4,0463	4,1160	70	41	-41	61	-12	59	-15	50	-29	35	-50
17D	4,1477	4,2144	67	47	-30	66	-1	80	19	53	-21	30	-55
17E	4,1030	4,1933	90	66	-27	88	-3	84	-7	72	-21	41	-55
17F	4,1214	4,2282	107	81	-24	124	16	100	-7	88	-17	49	-54
17G	4,1110	4,1486	38	17	-55	37	-2	38	2	29	-24	9	-76
17H	3,9848	4,0496	65	49	-25	67	3	75	15	55	-15	34	-48
4A	4,1258	4,2836	158	113	-28	153	-3	150	-5	126	-20	84	-47
4B	4,1491	4,2495	100	71	-29	85	-15	108	8	80	-21	48	-52
4C	4,2009	4,2778	77	52	-33	77	0	73	-5	62	-19	39	-49
4D	4,2234	4,3266	103	69	-33	101	-2	100	-3	74	-28	50	-52
4E	4,1723	4,2307	58	39	-34	56	-4	57	-2	44	-25	22	-62
4F	4,1530	4,2121	59	41	-30	59	0	76	28	45	-24	22	-63
4G	4,0799	4,1308	51	36	-29	53	4	71	39	40	-21	27	-47
4H	4,0965	4,2591	163	111	-32	129	-21	155	-5	125	-23	92	-43

Tabel 7: Resultaten analyses kwartsmeel (µg)



Grafiek 2: Resultaten analyse kwartsmeel D50(17µm)



Grafiek 3: Resultaten analyse kwartsmeel D50(4µm)

Bespreking

Uit de resultaten blijkt dat de resultaten voor de twee laboratoria die gebruik maken van IR (LCA en Bayer) telkens hoger liggen dan de resultaten van de laboratoria die via XRD werken.

Een definitieve verklaring werd nog niet gevonden. Mogelijk verandert de kristalliniteit van het kristallijn siliciumdioxide tijdens het maalproces: hoe fijner, hoe minder de kristalliniteit (dus zal XRD minder meten dan IR die zowel de kristallijne als niet-kristallijn SiO₂ meet). XRD is de enige techniek die kristallijne materie kan onderzoeken.

Omdat er geen significant verschil te zien is tussen de resultaten voor D50(17µm) en D50(4µm), die beiden beladen werden in een stofkamer en die hetzelfde gehalte kwarts bevatten, toont deze test aan dat er grote afwijkingen bestaan de resultaten van de verschillende laboratoria. Dit gebrek aan nauwkeurigheid kan opnieuw verklaard worden door het feit dat de monsters werden aangemaakt met een ander type cycloon dan die welke de verschillende laboratoria gebruiken om hun ijklijn op te stellen.

5 IC Multisampler 1 (oktober 2010)

Voor de volgende test werden een reeks monsters aangebracht door S. Verpaele. Deze werden met verschillende cyclonen bemonsterd in de stofkamer van het HSL (Health & Safety Laboratory – Buxton, UK), en elk deelnemend laboratorium analyseert de monsters die welke genomen zijn met het type cycloon dat men zelf gebruikt. Bayer analyseert alle monsters, aangezien hun indirecte methode geen invloed ondervindt van de gebruikte cyclonen.

Omdat deze filters te zwaar beladen waren, enkele filters gescheurd waren en ze het vervoer niet weerstaan hadden, werd op deze reeks enkel gravimetrie toegepast door het LIT.

N°	Cycloon	Filter	gewicht voor monsterneming (mg)
KW 227	BCIRA	PVC – 25mm – 5µm	5,130
KW 234	SKC HD	PVC – 25mm – 5µm	4,946
KW 229	Casella HD	PVC – 25mm – 5µm	4,775
KW 230	BCIRA	PVC – 25mm – 5µm	6,167
KW 226	SKC HD	PVC – 25mm – 5µm	5,251
KW 233	Casella HD	PVC – 25mm – 5µm	5,357
KW 247	BCIRA	PVC – 25mm – 5µm	5,891
KW 246	SKC HD	PVC – 25mm – 5µm	5,906
KW 244	Casella HD	PVC – 25mm – 5µm	5,878

Tabel 8: Gravimetrie stalen IC Multisampler 1

Het verdere verloop van de test werd geschrapt. Ter vervanging werd voor een tweede reeks monsters gezorgd (zie IC Multisampler 2).

6 IC Multisampler 2 (november 2010)

Deze reeks monsters werd als vervanging aangebracht van de reeks IC Multisampler 1. Dezelfde werkwijze werd toegepast, waarbij monsters genomen werden met verschillende cyclonen, en elk laboratorium analyseerde de filters die beladen werden met het type cycloon dat het laboratorium zelf gebruikt. Enkel Bayer deed de analyse van alle filters. Monsters genomen met Dorr Olliver cyclonen werden echter met spoed naar NIOSH gestuurd zodat Sibelco niet kon deelnemen aan deze ronde.

De resultaten van deze test zullen te vinden zijn in een nog te verschijnen artikel van Peter Stacey (Health & Safety Laboratory, UK): Mass differences between samplers for respirable dust and the analysis of quartz: -An international study (Stacey et al.). Ze werden gepresenteerd op een symposium in oktober 2013⁷.

⁷ Second ASTM Symposium on Silica and Associated Respirable Mineral Particles (sponsored by ASTM Committee D22 on Air Quality), 25-26 October 2012, Atlanta.

7 Project ijklijnen en onbekenden (januari 2011)

Het opzet van deze test was de onzekerheid wegwerken die voortkomt uit het gebruik van verschillende types cyclonen. Door het gebruik van verschillende types cyclonen in de verschillende laboratoria, is er steeds een onzekerheid op het resultaat door het gebruik van een ander type cycloon voor de monsterneming en het opstellen van de ijklijn waarmee de concentraties berekend worden. Daarom werd er een test opgezet waarbij 12 NUCLEPORE polycarbonaatfilters (25mm; 0,8µm) beladen werden met NIST 1878a (93,7% kwarts) met een verlengde BCIRA cycloon door het LIT. Voor 6 filters werd het gewicht aan kwarts op de filter meegegeven, zodat aan de hand van deze filters een ijklijn kon worden opgesteld binnen elk laboratorium. Voor de andere 6 filters moest dan de hoeveelheid kwarts bepaald worden ten opzichte van deze ijklijn. Deze werkwijze geeft de zekerheid dat de ijklijn en de monsterneming met dezelfde cycloon opgesteld zijn en zo kan de afwijking op de resultaten vergeleken worden die enkel het resultaat is van verschillen in de analysemethode. Er werd aan de deelnemende laboratoria ook gevraagd de onzekerheid op de metingen door te geven.

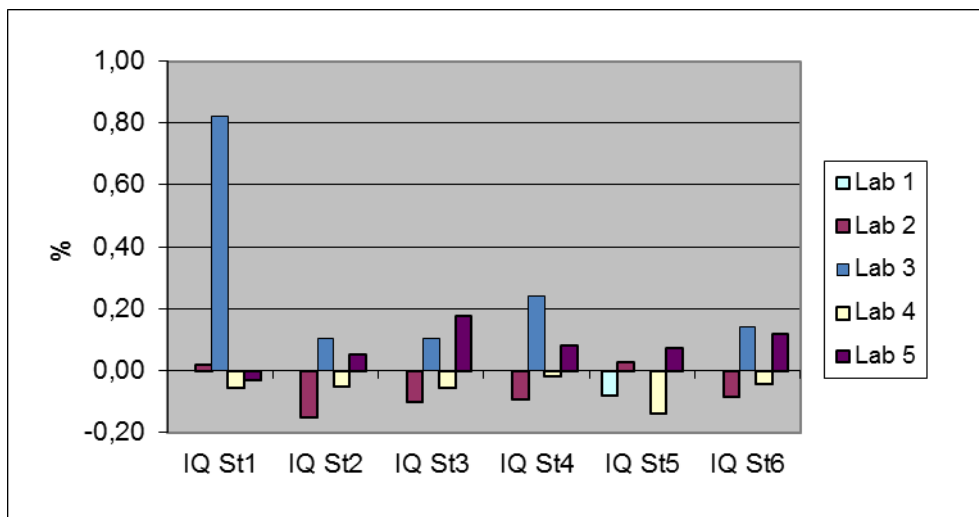
Ijklijnen

De monsters werden rondgestuurd binnen de werkgroep, en telkens werd het gewicht genoteerd bij aankomst van de monsters bij een deelnemer. De evolutie van het gewicht is hieronder te zien, zowel de gemeten waarden als de relatieve afwijking ten opzichte van de mediaan. Op deze waarden zitten geen grote verschillen.

Ook wordt het berekende nettogewicht aan kwarts op de filter weergegeven, en de relatieve afwijking ten opzichte van de mediaan. Hier worden de relatieve verschillen natuurlijk veel groter aangezien het gewicht aan kwarts veel kleiner is dan het gewicht van de filter.

Monster	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Lab 5
IQ St1	4,1092	4,1100	4,143	4,1069	4,108
IQ St2	4,1168	4,1106	4,121	4,1146	4,119
IQ St3	4,1747	4,1705	4,179	4,1723	4,182
IQ St4	4,4344	4,4303	4,445	4,4336	4,438
IQ St5	4,2155	4,2202	4,219	4,2131	4,222
IQ St6	4,0303	4,0268	4,036	4,0286	4,035

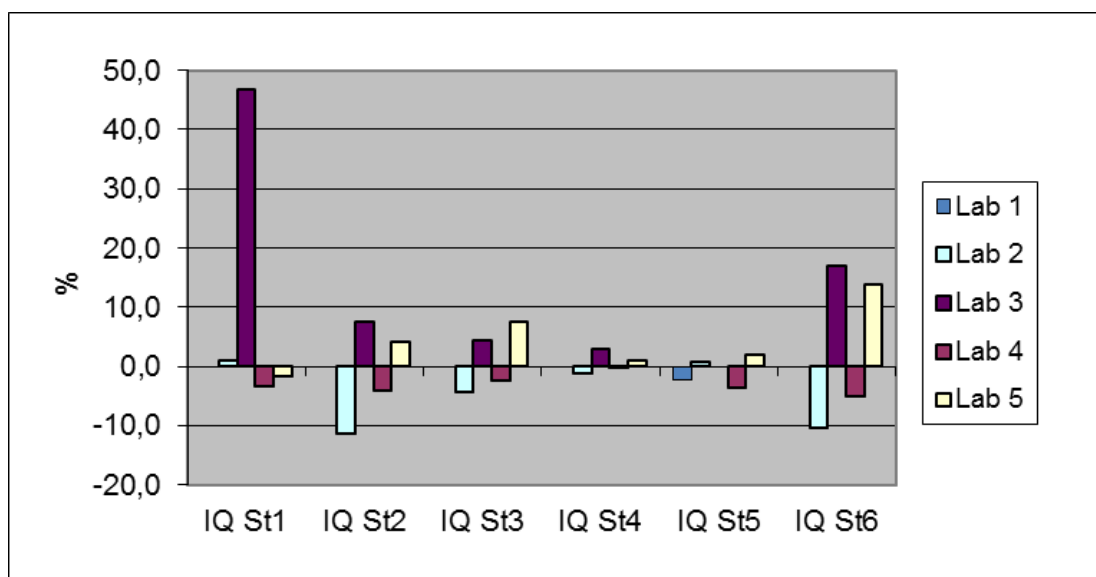
Tabel 9: Gewicht bij rondsturen van de standaarden (mg)



Grafiek 4: Gemeten gewicht relatief ten opzichte van mediaan

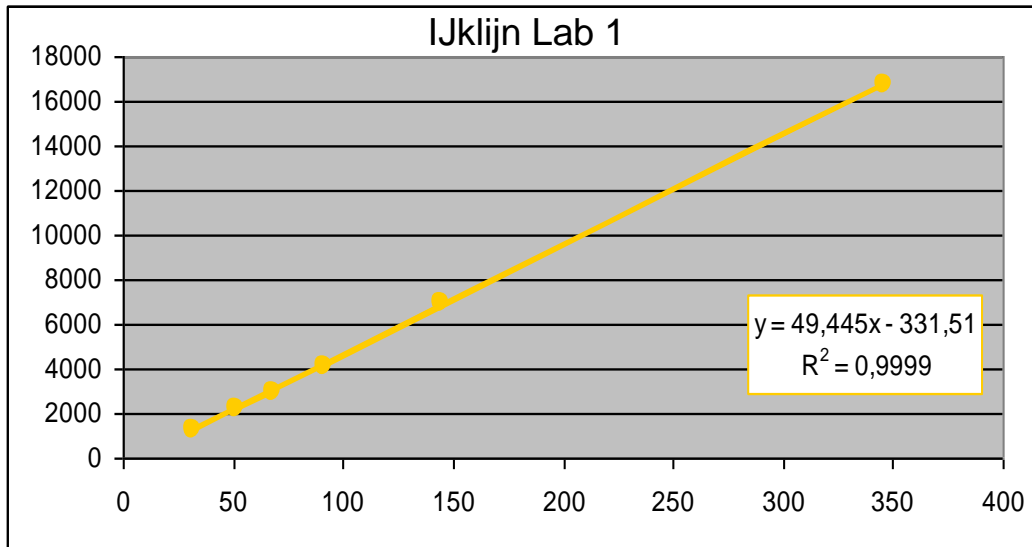
Monster	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Lab 5
IQ St1	67,7	68,4	99,4	65,5	66,6
IQ St2	51,2	45,4	55,1	49,1	53,3
IQ St3	91,2	87,3	95,2	89	98,1
IQ St4	345,8	342	355,7	345	349,2
IQ St5	144,2	148,7	147,5	142	150,3
IQ St6	31,7	28,4	37,1	30,1	36,1

Tabel 10: Berekend nettogewicht kwarts (μg)

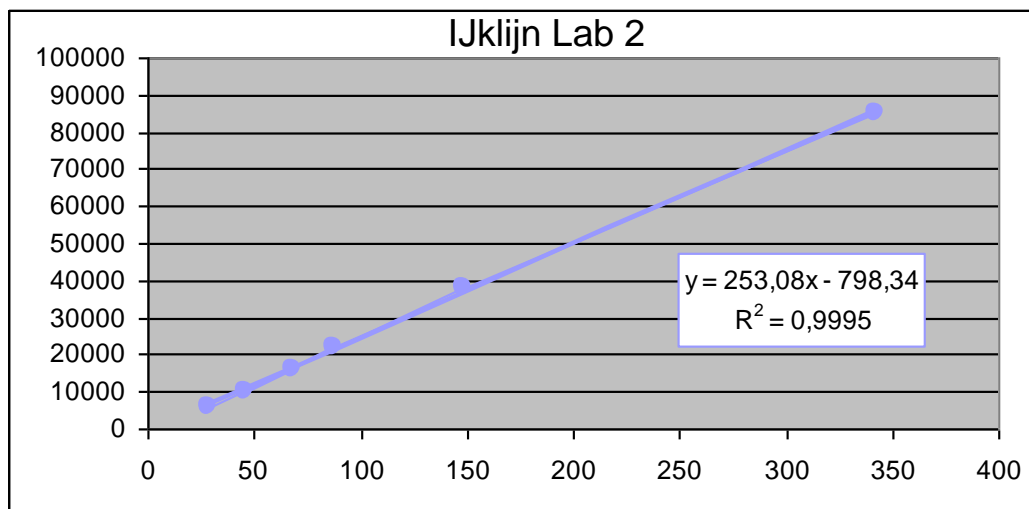


Grafiek 5: Evolutie nettogewicht kwarts relatief ten opzichte van mediaan

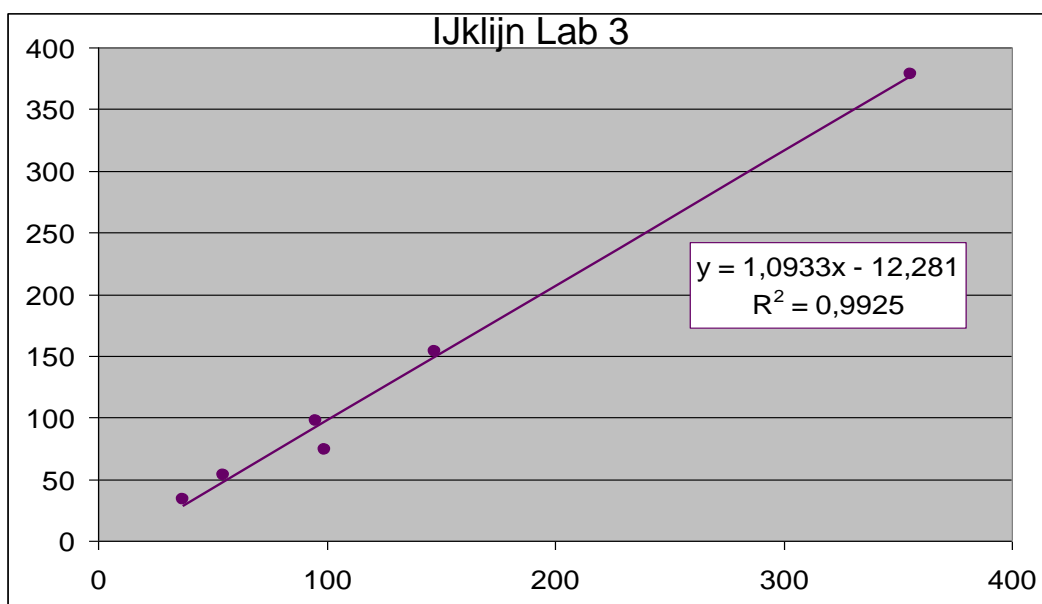
Aan de hand van de meetwaarden die de laboratoria doorgegeven hebben, werd vervolgens per laboratorium een ijklijn opgesteld, die geldig is voor de gebruikte cyclus, filter en meetmethode. Deze ijklijnen zijn hieronder terug te vinden.



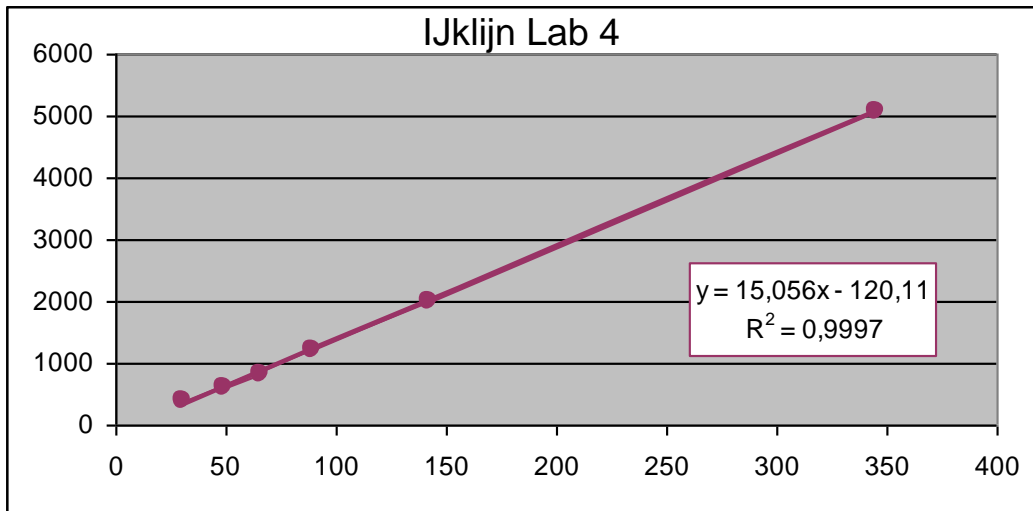
Grafiek 6: IJKlijn Lab 1



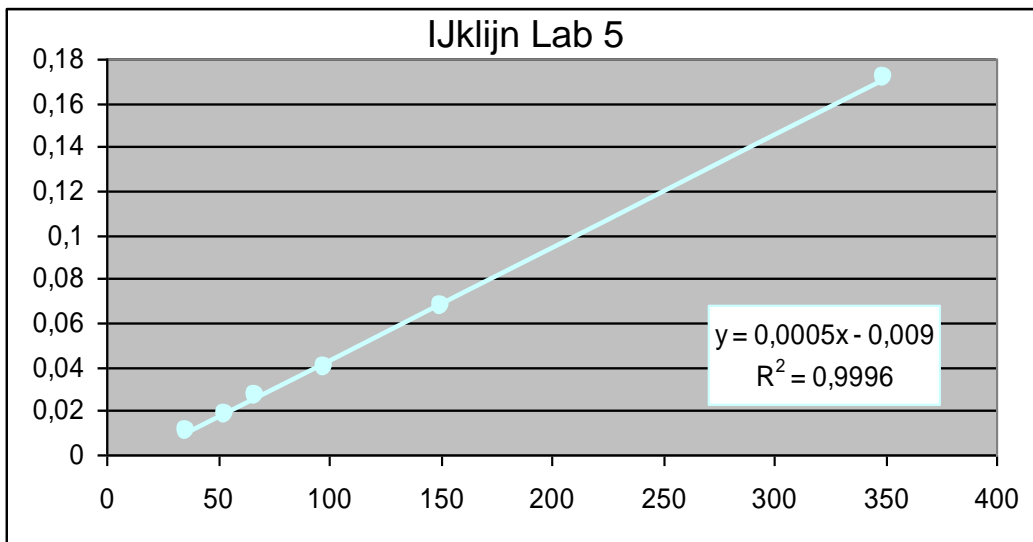
Grafiek 7: IJKlijn Lab 2



Grafiek 8: IJKlijn Lab 3



Grafiek 9: IJKlijn Lab 4



Grafiek 10: IJKlijn Lab 5

Zoals blijkt uit deze ijklijnen, wordt er overall een grote lineariteit behaald. Enkel bij Lab 3 springt er 1 standaard tussenuit, dit is St1 waar er een grote afwijking zat op het netto gewicht kwarts. Indien deze standaard niet meegenomen wordt in de berekening, haalt deze ijklijn een $R^2 = 1$. Voor het verdere verloop van deze test werd dit nog niet gedaan aangezien de resultaten nog niet besproken waren.

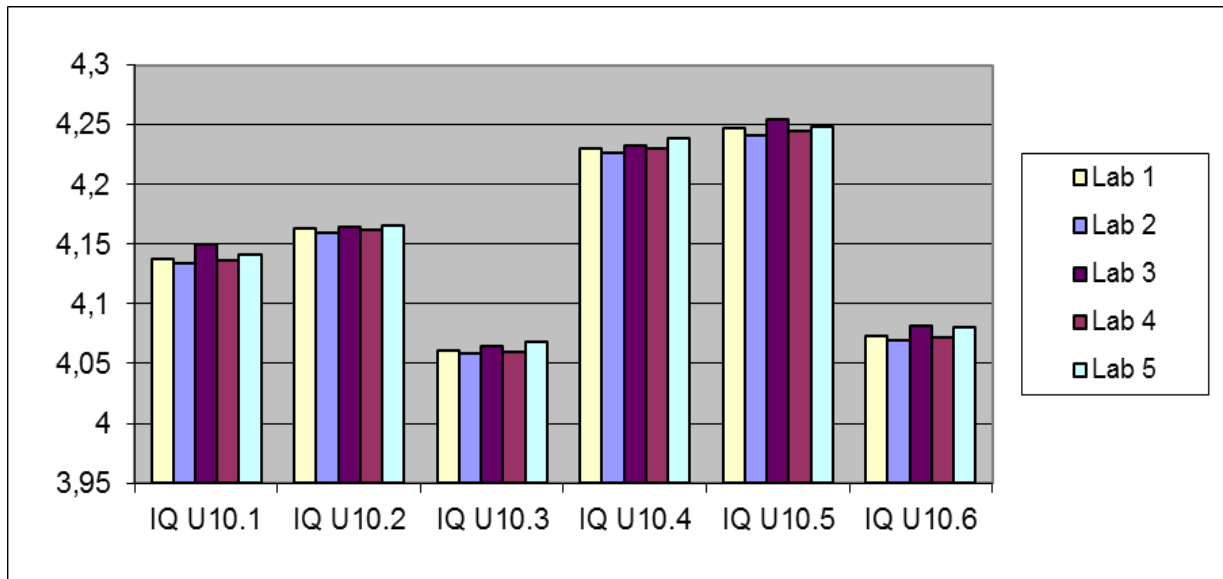
De helling van de ijklijnen verschilt tussen de verschillende laboratoria, dit is te wijten aan de verschillende analysemethoden en parameters gebruikt bij de metingen.

Onbekenden

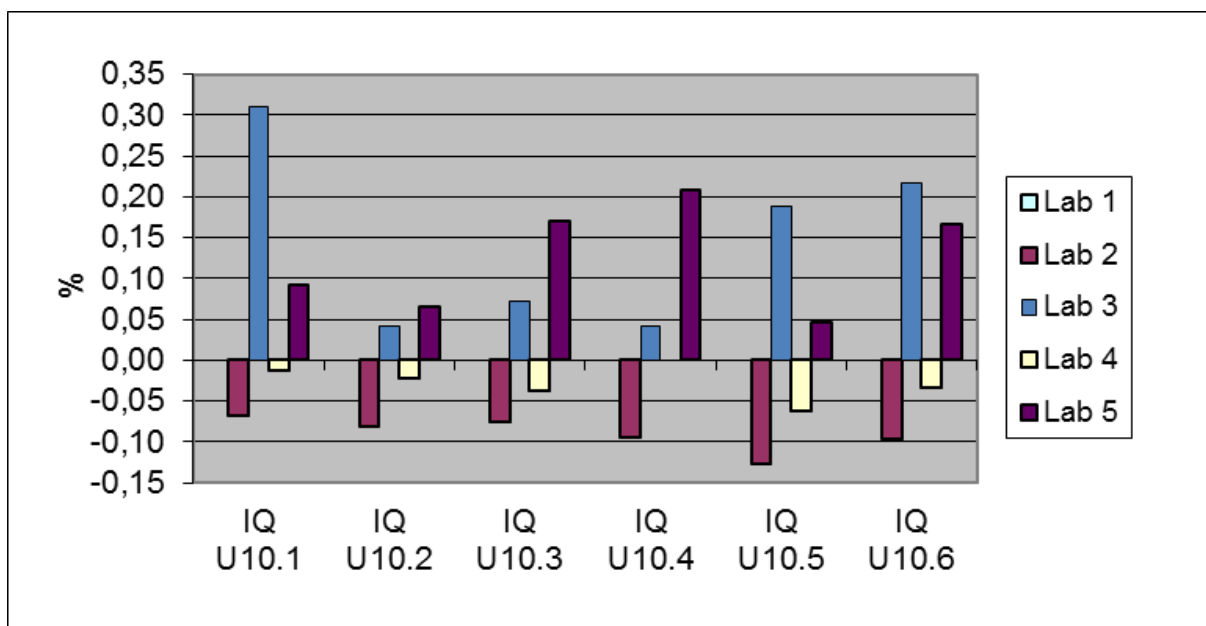
Bij de 6 standaarden werden ook 6 onbekenden meegeleverd, waarvan het gewicht aan kwarts berekend werd aan de hand van de eerder opgestelde ijklijnen. Ook werden de filters gewogen wanneer ze bij de verschillende laboratoria toekwamen, om de evolutie van het gewicht in de tijd te kunnen volgen. Hier is weer te zien dat er op het totaalgewicht van de filters weinig afwijking zit.

Monster	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Lab 5
IQ U10.1	4,1372	4,1344	4,150	4,1367	4,141
IQ U10.2	4,1633	4,1599	4,165	4,1624	4,166
IQ U10.3	4,0611	4,0580	4,064	4,0596	4,068
IQ U10.4	4,2302	4,2262	4,232	4,2302	4,239
IQ U10.5	4,2470	4,2416	4,255	4,2444	4,249
IQ U10.6	4,0732	4,0693	4,082	4,0718	4,080

Tabel 11: Evolutie gewicht onbekenden (mg)



Grafiek 6: Evolutie gewicht onbekenden

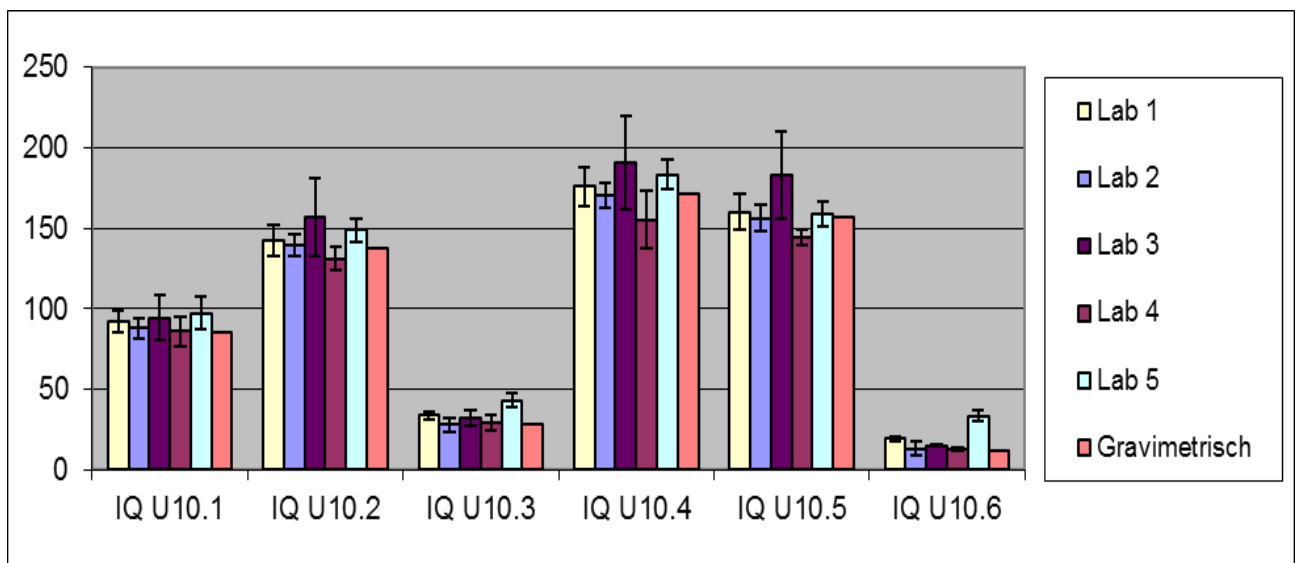


Grafiek 7: Evolutie gewicht onbekenden relatief ten opzichte van mediaan

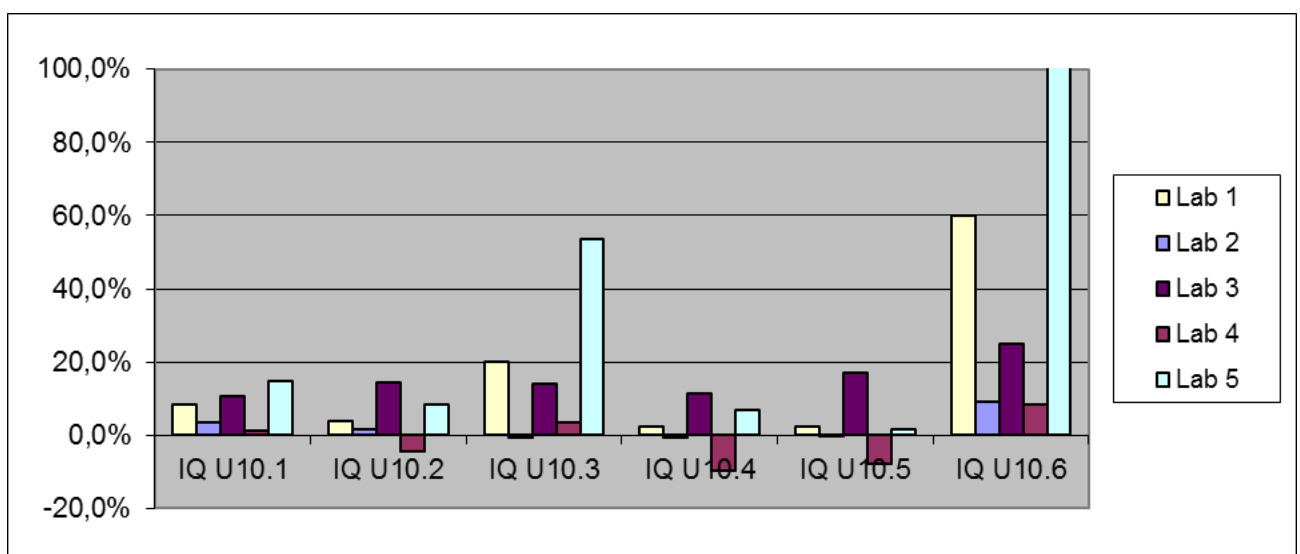
Met behulp van de eerder bepaalde ijklijnen werd vervolgens het gewicht aan kwarts op de filters bepaald. Deze worden weergegeven in onderstaande tabel en grafieken, samen met de meetonzekerheid.

Monster	Lab 1 XRD	Lab 2 XRD	Lab 3 IR	Lab 4 XRD	Lab 5 IR	Gravimetrisch
IQ U10.1	92,0 +/- 6,4	87,7 +/- 6	94 +/- 14	86 +/- 9	97,3 +/- 9,7	84,89
IQ U10.2	142,2 +/- 10	139,5 +/- 7	157 +/- 24	131 +/- 7	148,7 +/- 7,4	137,08
IQ U10.3	33,6 +/- 2,4	27,8 +/- 4	32 +/- 5	29 +/- 5	43,0 +/- 4,3	28,02
IQ U10.4	175,7 +/- 12,3	170,2 +/- 8	191 +/- 29	155 +/- 18	183,2 +/- 9,1	171,56
IQ U10.5	160,0 +/- 11,2	156,1 +/- 8	183 +/- 27	144 +/- 5	159,0 +/- 7,8	156,48
IQ U10.6	19,2 +/- 1,3	13,1 +/- 4	15 +/- 0,2	13 +/- 1	33,3 +/- 3,3	11,99

Tabel 12: Resultaten analyse onbekenden met meetonzekerheid (μg)



Grafiek 8: Resultaten analyse onbekenden met meetonzekerheid



Grafiek 9: Relatieve afwijking ten opzichte van de gravimetrisch bepaalde waarde

Zoals te verwachten viel, zijn de grootste afwijkingen te vinden bij de onbekenden met de kleinste hoeveelheid kwarts.

Voor de resultaten van Bayer werd tijdens de nabespreking aangegeven dat deze berekend zijn met de eigen ijklijn in plaats van de ijklijn uit deze test. Deze resultaten zouden dus nog aangepast moeten worden om vergelijkbaar te zijn met de rest.

Verdere planning

1 *Opname laboratorium OCCN (CRIC) in de werkgroep (2012)*

Hiervoor zullen door het LIT 6 standaarden aangemaakt worden en 6 onbekende NIST1878a monsters, zodat kan nagegaan worden of de gebruikte methode analoge resultaten geeft.

2 *Onbekende monsters (2012-2013)*

Er worden door het LIT 2 groepen van 6 onbekende monsters aangemaakt (2x NIST1878a; 2x D50(17 μ m); 2x D50(4 μ m)). Deze worden vervolgens uitgestuurd naar de verschillende laboratoria. Voor verzending naar Bayer en OCCN zullen ze echter opgesplitst worden. Deze laboratoria zullen er elk slechts 6 ontvangen, aangezien ze beide destructief werken.

Voorlopige conclusies (februari 2012).

1. Refererend naar het geformuleerde doel van dit proefproject, met name “nagaan in hoeverre de meetresultaten kunnen verschillen tussen de deelnemende labo’s bij de toepassing van de 2 voornaamste voorhanden zijnde technieken, m.n. IR en XRD en dit bij de analyses van een reeks voorbeladen filters en een reeks veldmonsters”, kan besloten worden dat de uitgevoerde proefrondes duidelijk aangeven dat de analyseresultaten tussen de laboratoria onderling verschillen.

Er kan gesteld worden dat indien men resultaten met elkaar wil vergelijken, er rekening gehouden dient te worden met:

- a. Aard monster
 - b. Mogelijke interferenties
 - c. Deeltjesgrootte
 - d. Ijklijn & analyse zelfde cycloon
 - e. Zuiverheid kwarts
 - f. e.a.
2. Door het oprichten van deze projectgroep en gezamenlijk bespreken van de bekomen resultaten en verschillen (=benchmarking), is de kennis van elk laboratorium erop vooruit gegaan en een betere kijk gerealiseerd op de verschillende factoren waarmee dient rekening gehouden te worden bij de analyse van monsters inadembaar kristallijn siliciumdioxide. Verder onderzoek is nodig, de data is ontoereikend om gerichte conclusies te trekken.
 3. Deelneming aan een vakbekwaamheidsschema voor de bepaling van kwarts is nodig om de kwaliteitscontrole te documenteren.

4. Het laboratorium voor industriële toxicologie is bereid deze dienst te blijven verlenen gelet op het grote maatschappelijke belang van de blootstelling aan kwarts.