

Decreto Ministeriale del 06/09/1994

Normative e metodologie tecniche di applicazione dell'art. 6, comma 3, e dell'art. 12, comma 2, della legge 27 marzo 1992, n. 257, relativa alla cessazione dell'impiego dell'amianto.

(Gazz. Uff. Suppl. Ordin. n. 220 del 20/09/1994)

IL MINISTRO DELLA SANITÀ

di concerto con

IL MINISTRO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

Vista la legge 27 marzo 1992, n. 257 dettante norme relative alla cessazione dell'impiego dell'amianto ed in particolare gli articoli 6, comma 3 e 12, comma 2;

Visto il documento tecnico predisposto dalla Commissione per la valutazione dei problemi ambientali e dei rischi sanitari connessi all'impiego dell'amianto di cui all'art. 4 della legge medesima, ai sensi dell'art. 5, comma 1, lettera f);

DECRETA

Le norme relative agli strumenti necessari ai rilevamenti e alle analisi del rivestimento degli edifici, nonché alla pianificazione e alla programmazione delle attività di rimozione e di fissaggio e le procedure da seguire nei diversi processi lavorativi di rimozione previste all'art. 12, comma 2 della legge 27 marzo 1992, n. 257, nonché le normative e metodologie tecniche per gli interventi di Documento bonifica, ivi compresi quelli per rendere innocuo l'amianto, previste all'art. 6, comma 3 della legge medesima sono riportate nell'allegato- al presente decreto.

ALLEGATO - NORMATIVE E METODOLOGIE TECNICHE PER LA VALUTAZIONE DEL RISCHIO, IL CONTROLLO, LA MANUTENZIONE E LA BONIFICA DI MATERIALI CONTENENTI AMIANTO PRESENTI NELLE STRUTTURE EDILIZIE.

ALLEGATO 1. - DETERMINAZIONE QUANTITATIVA DELL'AMIANTO IN CAMPIONI IN MASSA.

ASPETTI GENERALI DEL PROBLEMA ANALITICO.

La determinazione delle varie forme di amianto contenute in campioni in massa costituisce un problema analitico complesso, a cui a tutt'oggi non è stata data una soluzione soddisfacente.

Come è noto, esistono varie tecniche analitiche per la determinazione quantitativa delle varie forme di amianto; tutte, però, presentano vantaggi e svantaggi.

Le tecniche microscopiche - ottiche o elettroniche - permettono di distinguere tra le varietà asbestiformi e quelle non asbestiformi di uno stesso minerale ma forniscono dati solo in termini di numero di fibre presenti in un campione. La conversione da numero di fibre a valore ponderale - che costituisce l'espressione più adeguata dei risultati per un'analisi di campioni in massa - è soggetta a numerosi errori soprattutto se viene impiegata la microscopia ottica.

Questi errori possono essere contenuti se si utilizza la microscopia elettronica a scansione (SEM) integrata da microanalisi a Raggi X del campione.

In ogni caso, l'uso delle tecniche microscopiche di conta delle fibre è limitato, nel caso di campioni in massa, da un problema addizionale: il campione in massa, a meno che non sia molto friabile o non sia costituito da una polvere molto fine, deve prima essere macinato per poter poi essere analizzato. Il tipo e la durata della macinazione, oltre che la durezza e altre caratteristiche mineralogiche del campione, determinano le dimensioni, e quindi il numero delle fibre che verranno contate. In altre parole, la conta e la misura delle dimensioni geometriche delle fibre verrà effettuata su un artefatto. La conversione da numero di fibre a valore di massa risulterà ancora più aleatoria e soggetta ad errori che nel caso di campioni aereodispersi o polveri fini dove le fibre vengono contate così come sono state campionate.

Per quanto riguarda la determinazione ponderale delle varie forme di amianto, si è fatto ricorso, negli ultimi anni, fondamentalmente a due tecniche: la diffrattometria a Raggi X (DRX) e la spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT.IR).

Negli ultimi anni sono stati sviluppati vari metodi diffrattometrici che hanno permesso di superare alcuni inconvenienti legati sia alla tecnica in sé sia alla sua applicazione all'amianto.

Il metodo che sembra aver dato i migliori risultati è quello del "filtro d'argento", che permette di quantificare e correggere in maniera semplice l'effetto di assorbimento dei raggi X da parte del campione. In questo modo la risposta diffrattometrica dell'analita viene resa indipendente dalla matrice nella quale si trova disperso, per cui l'analisi

quantitativa risulta adeguatamente riproducibile.

Anche quando l'analisi è condotta per via diffrattometrica, il campione in massa deve essere previamente macinato. La macinazione costituisce un passaggio analitico piuttosto delicato a causa dei due fenomeni seguenti:

a) Per qualunque sostanza cristallina, la risposta diffrattometrica dipende dalla granulometria.

È quindi necessario che il campione in massa sia portato - con il processo di comminuzione - ad uno spettro granulometrico vicino a quello dell'amianto puro con cui sono stati preparati gli standards della curva di taratura massa/risposta diffrattometrica;

b) La risposta diffrattometrica delle varie forme di amianto dipende fortemente dall'integrità della struttura cristallina. Il processo di comminuzione porta in genere ad una diminuzione della cristallinità dell'amianto contenuto nel campione e quindi ad un abbassamento della risposta diffrattometrica che può falsare gravemente l'analisi. Questo è vero soprattutto se il processo di comminuzione è condotto con metodi drastici (ad es. "a secco").

L'abbassamento della risposta diffrattometrica può essere contenuto se la macinazione viene effettuata "ad umido", cioè in presenza di un liquido che disperde gli accumuli locali di calore a cui in genere si attribuisce la responsabilità delle distorsioni del reticolo cristallino.

In ogni caso, una volta scelti gli standards di amianto puro ed un determinato metodo di comminuzione, è necessario studiare sperimentalmente le condizioni per portare il campione alla granulometria desiderata e l'effetto che il processo di macinazione ha sulla risposta diffrattometrica della forma di amianto in questione.

SCELTA DELLE TECNICHE ANALITICHE.

Tenendo conto di tutti gli aspetti del problema appena sottolineati e avendo chiaro che forse, ad oggi, la soluzione ideale al problema analitico della determinazione dell'amianto in campioni in massa non esiste, sono proposte nel seguito come tecniche di riferimento per tale misura la diffrattometria a raggi X (DRX) con metodo del filtro d'argento per la determinazione dell'amianto in campioni in cui è presente in concentrazioni superiori o uguali a $\approx 1\%$ (vedi paragrafo A) e la microscopia elettronica in scansione (SEM) per la determinazione dell'amianto in campioni in cui è presente in concentrazioni inferiori a $\gg 1\%$ (vedi paragrafo B). Recenti applicazioni della spettrometria IR in trasformata di Fourier, anche accoppiata con la microscopia ottica, hanno permesso di rivelare concentrazioni di amianti in campioni di massa dell'ordine dell'1%.

La DRX con il metodo del filtro d'argento è stata proposta in quanto attualmente è, fra le metodiche analitiche per determinazioni ponderali, quella che presenta la migliore sensibilità per i diversi tipi di amianto.

Per valutare la concentrazione di amianto in campioni in cui questa è inferiore a $\gg 1\%$ la DRX non è più utilizzabile ed è necessario ricorrere a tecniche di microscopia.

Se l'obiettivo dell'analisi è una valutazione della concentrazione dell'amianto in termini di peso (m/m) è necessario trasformare i dati relativi alle fibre osservate - numero fibre e granulometria - in dati ponderali. Ciò in linea di principio è possibile o facendo ricorso a fattori di conversione (numero fibre)/(peso) o valutando in base alle loro dimensioni il volume delle fibre e calcolandone quindi il peso.

L'uso di fattori di conversione non sembra attuabile con campioni che sono degli artefatti, essendo ottenuti mediante una macinazione, e in cui numero e dimensioni delle fibre dipendono da tutta una serie di condizioni difficilmente controllabili e riproducibili.

L'unica strada percorribile sembra dunque quella della valutazione della granulometria delle fibre e del calcolo del loro volume.

La microscopia ottica in contrasto di fase appare a questo scopo meno adatta della microscopia elettronica in scansione per essere proposta come tecnica di riferimento, le ragioni di ciò sono essenzialmente:

- un minor potere risolutivo;
- una limitata profondità di campo;
- la difficoltà di riconoscere univocamente il tipo delle fibre osservate.

Il limitato potere risolutivo - $\gg 0,25 \mu\text{m}$ del MOCF contro $\gg 0,01 \mu\text{m}$ del SEM - oltre a non permettere la rivelazione delle fibre più piccole rende difficoltosa la valutazione delle dimensioni vere di oggetti che non superino di almeno 2 o 3 volte tale potere risolutivo; la limitata profondità di campo non permette di focalizzare oggetti che non si trovino esattamente sul piano immagine del microscopio; può risultare perciò difficile valutare l'esatta granulometria di fibre sottili e in posizione inclinata rispetto a tale piano; infine la mancanza di un sistema che permetta il riconoscimento sicuro del tipo di fibra può determinare, in campioni in cui sono presenti materiali eterogenei, errori sistematici.

Il SEM analitico appare perciò per le sue caratteristiche - elevato potere risolutivo, elevata profondità di campo, possibilità di utilizzare la spettrometria X per il riconoscimento delle fibre - la metodica più indicata.

L'utilizzazione comunque della microscopia ottica in contrasto di fase in mancanza del SEM dovrebbe portare a risultati, in assenza di fibre diverse dall'amianto, che si avvicinano a quelli ottenibili con il SEM tanto più quanto maggiori sono le dimensioni medie delle fibre presenti nel campione.

PROCEDURA DI ANALISI DEI CAMPIONI.

Di seguito è riportato uno schema di procedura per l'analisi di un campione utilizzando le metodiche analitiche dettagliatamente definite nei successivi paragrafi A) e B).

CONTROLLO DEL CAMPIONE PER LA VERIFICA
DELLA PRESENZA DI UNA COMPONENTE FIBROSA (NO)
mediante stereomicroscopio, MOCF, SEM

(SI)

MACINAZIONE DEL CAMPIONE
STIMA APPROSSIMATIVA DELLA QUANTITÀ DI MATERIALE FIBROSO PRESENTE
mediante MOCF, SEM

SUPERIORE A
= $3 * 10^5$ fibre/mg (a)
MISURA DELLA CONCENTRAZIONE DI
AMIANTO MEDIANTE DRX CON FILTRO
D'ARGENTO

INFERIORE A
= $3 * 10^5$ fibre/mg (a)
MISURA DELLA CONCENTRAZIONE
DI AMIANTO MEDIANTE SEM
ANALITICO

CONCENTRAZIONE INFERIORE ALLA
SENSIBILITÀ DELLA DRX

MISURA DELLA CONCENTRAZIONE DI
AMIANTO MEDIANTE SEM ANALITICO

(a) Il limite di $3 * 10^5$ fibre/mg è stato fissato in base al fattore di conversione da numero di fibre a peso proposto dall'USEPA per la MOCF (vedi paragrafo 5.7B).

A) Diffrazione a raggi-X con il metodo del filtro d'argento (per percentuali di amianto $\geq 1\%$).

1A) Campo di applicazione.

Il metodo è applicabile a materiali in massa contenenti i principali tipi di amianti commerciali (crisotilo, crocidolite, amosite) e per quantità di amianto dell'ordine dei microgrammi.

L'intervallo ottimale di misura è compreso tra 20 e 100 microgrammi di amianto sul filtro di lavoro in argento. Il limite inferiore di rivelabilità (LLD) dipende da vari fattori: tipo di amianto, matrice nella quale l'analita si trova disperso, tempo di integrazione del picco analitico, area di deposizione del campione sul filtro di lavoro in argento. In ogni caso, è sempre possibile determinare le tre forme di amianto in concentrazioni intorno all'1% in peso quando il campione da analizzare sia costituito da un deposito di polvere macinata di circa 0.5 mg su un'area del filtro di lavoro di circa 1.0 cm² (Vedi Tabella 1a e 1b).

2A) Principio del metodo.

Macinazione controllata del campione in massa fino a raggiungere una granulometria vicina a quella degli standards di amianto puro usati per la costruzione della curva di taratura; studio dell'effetto che la macinazione ha sulla risposta diffrattometrica dell'amianto contenuto nel campione; sospensione di una parte della polvere in adatta soluzione disperdente; filtrazione di una quantità nota di polvere in sospensione su membrana filtrante in argento; analisi diffrattometrica dei vari tipi di amianto per confronto con una curva di taratura; correzione dell'attenuazione dell'intensità dei picchi analitici misurati (attenuazione dovuta all'assorbimento dei raggi da parte del campione). Il metodo di correzione è basato sull'uso del filtro d'argento che ha la doppia funzione di supporto filtrante e di standard interno. In pratica, dalla misura dell'attenuazione del picco di diffrazione dell'argento si ricava il fattore di correzione per l'attenuazione dei picchi analitici delle varie forme di amianto.

La riproducibilità del metodo globale non è conosciuta. È stata stimata solamente la riproducibilità del metodo di preparazione e lettura dei campioni su filtro d'argento.

In figura 1 sono riportati le medie e gli errori standard delle risposte diffrattometriche di un totale di 31 filtri, su ciascuno dei quali sono stati depositati 100 µg di crisotilo puro (vedi punti 3.4A e 5.4A). I filtri provengono da 8 diverse sospensioni; n indica il numero di filtri preparati da ciascuna sospensione, mentre il trattino verticale è una misura, nella stessa scala dell'asse delle ordinate, dell'errore standard associato alla media.

Da una analisi della varianza di questi dati è risultato che le medie delle risposte diffrattometriche delle 8 sospensioni appartengono ad una stessa popolazione avente coefficiente di variazione uguale al 9%. Questo può essere preso come misura della riproducibilità del metodo di preparazione e misura dei campioni su filtro d'argento.

3A) Reagenti.

3.1A Soluzione disperdente: H₂O contenente lo 0.1% di NaCl e lo 0.1% di Areosol OT o altro tensioattivo analogo.

3.2A NaCl di purezza RPE.

3.3A Tensioattivo tipo Areosol OT.

3.4A Crisotilo canadese dell'UICC (Union International Contre le Cancer) avente lunghezza delle fibre < 10 µm per il 97.0%.

3.5A Crocidolite dell'UICC avente lunghezza delle fibre < 10 µm per il 97.0%.

3.6A Amosite dell'UICC avente lunghezza delle fibre < 10 µm per il 97.0%.

4A) *Apparecchiatura.*

Attrezzatura di uso comune di laboratorio e:

4.1A Mulino per la macinazione controllata del campione.

4.2A Membrane in argento aventi porosità di 0.45 µm e diametro di 25 mm.

4.3A Dispositivo di filtrazione sotto piccolo vuoto con setto poroso e sede per alloggiare le membrane in Ag.

4.4A Agitatore magnetico capace di fornire circa 400 giri/min.

4.5A Diffratometro a R.X.

5A) *Determinazione quantitativa dell'amianto.*

5.1A Macinazione del campione.

Di seguito viene descritta una procedura di comminuzione controllata di un campione in massa. Tale procedura è evidentemente solo indicativa; se ne possono adottare delle altre purché, una volta scelte le condizioni di macinazione ed individuato il tempo necessario per portare il campione ad una granulometria simile a quella degli standards, venga studiato, ed eventualmente corretto, l'abbassamento della risposta diffrattometrica dell'amianto che la comminuzione ha determinato. A questo scopo, e sempre a titolo indicativo, viene anche presentato uno studio della relazione tra tempi di macinazione, granulometria e risposta diffrattometrica dell'amianto. Il campione scelto è un frammento di amianto-cemento, contenente crisotilo; gli standards usati per la curva di calibrazione, forniti dall'UICC (Union International contre le Cancer) sono composti da fibre di lunghezza inferiore a 10 micron nel 97% dei casi e di diametro inferiore a 0.3 micron nel 92.5% dei casi.

Circa 1 grammo del campione viene macinato a mano in mortaio d'agata; il macinato viene quindi setacciato con setaccio da 400 micron. La polvere così ottenuta viene quindi sottoposta a macinazione meccanica "ad umido" e ad "impatto". Come disperdente viene utilizzato l'alcol isopropilico (circa 10 mL); la macinazione ad impatto viene realizzata per mezzo di una serie di cilindretti d'agata che un sistema di scuotimento della camera di macinazione obbliga ad urtarsi tra loro. Dopo la macinazione, condotta per un tempo prefissato, si ottiene una sospensione che viene trasferita con alcol isopropilico in un beker da 100 mL. L'alcol viene fatto evaporare in stufa a 90 C e la polvere seccata viene sottoposta all'analisi diffrattometrica.

Per lo studio della relazione tra tempi di macinazione, granulometria del macinato e risposta diffrattometrica dell'amianto contenuto nel campione, si è proceduto nel modo seguente.

Il campione è stato sottoposto a tempi di macinazione crescenti tra 0 e 45 minuti. Dopo ciascuna macinazione, parte della polvere seccata è stata sottoposta ad un'analisi granulometrica con microscopio elettronico a scansione, mentre un'altra parte è stata depositata su filtro d'argento e letta al diffrattometro. Nelle Figure 2 e 3 sono riportate le distribuzioni dei diametri e delle lunghezze delle fibre della polvere ottenuta dopo 30 minuti di macinazione. Le due distribuzioni presentano - in questo come negli altri casi - l'atteso andamento lognormale, per cui si è preferito utilizzare la media geometrica piuttosto che quella aritmetica per la caratterizzazione morfologica dei campioni stessi. In Figura 4 appaiono le cinetiche di comminuzione per la polvere iniziale. Gli andamenti (per diametri e lunghezze) presentano una fase iniziale (corrispondente ai primi 15 minuti di macinazione) durante la quale i due parametri si riducono di oltre il 50% del valore iniziale; per tempi più lunghi di macinazione la media geometrica della lunghezza delle fibre rimane praticamente costante mentre la media geometrica del diametro tende ancora a diminuire arrivando ad un valore inferiore ad 1 micron dopo 45'.

Il complesso dei risultati ottenuti sembra indicare che il processo di comminuzione delle fibre, nella seconda fase sia causato essenzialmente da successive sfaldature delle fibre lungo piani paralleli al loro asse maggiore, processo che porta alla formazione di fibrille più sottili ma di lunghezza abbastanza costante; la tecnica di macinazione impiegata non

sembra invece privilegiare, in questa seconda fase, la frattura trasversale delle fibre, che comporta la rottura dei forti legami esistenti tra gli atomi di Si e di O nei tetraedri SO_4 , della struttura cristallina del serpentino.

Nella Figura 5 appaiono le risposte diffrattometriche del crisotilo (contenuto in 400 μg di polvere) in funzione dei tempi di comminazione. I dati mostrano come nelle fase iniziale della macinazione, corrispondente ai primi 5 minuti, vi sia una rapida crescita della risposta diffrattometrica, che tende poi a diminuire progressivamente, fino a raggiungere, per un tempo di macinazione di 30', un valore di plateau che è pari a circa l'80% del valore massimo. Che si tratti di una situazione di plateau è dimostrato dal fatto che la differenza tra le medie delle risposte diffrattometriche a 30' ed 45' non è risultata statisticamente significativa ($p = 0.085$).

L'iniziale crescita della risposta diffrattometrica può essere interpretata come un effetto della disgregazione, a seguito dell'inizio della macinazione, di aggregati di fibre e/o fibre e cemento presenti ancora nel campione dopo la setacciatura; durante la preparazione dei filtri d'argento impiegati nella metodica diffrattometrica adottata, le fibre di crisotilo libere tendono a disporsi con l'asse longitudinale (l'asse a della cella unitaria) parallelamente al filtro e questo effetto contribuisce ad aumentare l'intensità delle riflessioni (002) e (004) corrispondenti alle famiglie di piani perpendicolari all'asse a e paralleli all'asse b . Fibre legate in aggregati, al contrario, non possono disporsi con l'asse longitudinale parallelamente al piano del filtro.

È anche interessante notare che, dopo la fase iniziale (5 minuti), la risposta diffrattometrica segue un andamento simile a quelli individuati per la lunghezza ed il diametro medi.

Nella Tabella 2 appare un quadro riassuntivo dei risultati: sia le granulometrie che le risposte diffrattometriche appaiono in funzione dei tempi di macinazione. Questa tabella ci permette di scegliere il tempo di macinazione più adeguato nelle nostre condizioni. Tale tempo può essere compreso tra 15 e 30 minuti: infatti in questo intervallo si tende a raggiungere un livello di plateau sia per quanto riguarda la lunghezza delle fibre sia per quanto riguarda l'abbassamento della risposta diffrattometrica del crisotilo. Un tempo più lungo di macinazione non sembra comportare ulteriori vantaggi, e le differenze di granulometria con gli standards sembrano sufficientemente ristrette.

5.2A Deposizione del campione sul filtro d'argento.

La polvere macinata e seccata viene ripresa con la soluzione disperdente (vedi punto 3.1A) e la sospensione così ottenuta viene mantenuta sotto agitazione magnetica per circa 2 o 3 ore. Dalla dispersione vengono prelevate aliquote opportune che sono filtrate su membrana di Ag per mezzo del dispositivo di filtrazione del punto 4.3A. È opportuno procedere alla filtrazione nello stesso giorno in cui le sospensioni vengono preparate, perché esse tendono ad "invecchiare"; in altre parole, le fibre di amianto in dispersione tendono ad includere acqua nella loro struttura cristallina e a formare aggregati la cui risposta diffrattometrica risulta diversa da quella del materiale appena preparato. Da risultati sperimentali risulta che l'invecchiamento comincia dopo circa 24 ore dalla preparazione della sospensione. Durante la filtrazione si raccomanda di seguire gli accorgimenti al successivo punto 5.3A.

5.3A Preparazione degli standards per le curve di taratura.

Circa 2 mg di ciascuno dei tre tipi di amianto puro a granulometria nota, sono posti in tre distinti matracci tarati da 200 mL. A questi viene aggiunta fino a volume la soluzione disperdente indicata al punto 3.1A. Le dispersioni così ottenute vengono mantenute sotto agitazione magnetica per ca. 3 ore. Queste dispersioni hanno una concentrazione in amianto pari a ca. 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ e costituiscono le dispersioni madre (stock) da cui si dovranno preparare, prelevando opportune aliquote mediante pipetta tarata, 3 o più campioni su filtro di Ag per ciascuna delle quantità di amianto scelte (nell'esempio riportato si tratta di 10, 20, 40, 60, 80, 100 μg).

Poiché la dispersione tende all'instabilità, cioè a ricadere lentamente sul fondo del matraccio, essa deve essere lasciata sotto agitazione magnetica per almeno 5 min dopo ciascun prelievo e prima di effettuare il successivo. Inoltre il puntale della pipetta deve essere posizionato in modo tale da pescare sempre nella zona centrale del matraccio e, per quanto possibile, alla stessa profondità. Le aliquote note prelevate vengono trasferite su membrana in Ag mediante un dispositivo di filtrazione (punto 4.3A). L'operazione di filtrazione deve essere effettuata seguendo questo procedimento: nel serbatoio del dispositivo filtrante vengono posti preliminarmente ca. 3 mL di acqua distillata e filtrata, a questa vengono aggiunte le aliquote note della dispersione madre e quindi si innesca l'aspirazione necessaria alla filtrazione. Dopo la prima filtrazione le pareti del serbatoio vengono lavate 5 - 6 volte con acqua.

5.4A Misure al diffrattometro.

Le condizioni operative variano in funzione del tipo di apparecchiatura disponibile. Utilizzare in ogni caso una velocità del goniometro sufficientemente bassa (1/4 o 1/8 di grado al minuto).

In Tabella n. 3 sono riportate a titolo esemplificativo sia le condizioni operative di un diffrattometro munito di contatore proporzionale con discriminatore di energia e di portacampioni rotante, sia i parametri di misura per i picchi analitici dei vari tipi di amianto e dell'argento (relativi alla $K\alpha$ del Cu)

Effettuare la scansione goniometrica dei picchi analitici degli amianti e dell'argento integrando il segnale tra il primo

fondo e il secondo fondo opportunamente scelti, per ottenere l'intensità del picco $\left(I_p^a\right)$.

Misurare il segnale del primo fondo (a goniometro fermo) per un tempo pari alla metà del tempo totale di integrazione

del picco corrispondente, per ottenere l'intensità del fondo $\left(I_{f1}^a\right)$.

Misurare il segnale del secondo fondo (a goniometro fermo) per un tempo pari alla metà del tempo totale di

integrazione del picco corrispondente, per ottenere l'intensità del fondo (I_{f2}^a) .

Per la correzione dell'assorbimento di massa (Cfr. punto 5.6A), la stessa procedura deve essere eseguita sul picco relativo all'argento prima del deposito del campione sul filtro, cioè sul filtro bianco. In alternativa, la misura dell'intensità del picco non attenuato dell'argento può essere fatta sul retro del filtro dopo la deposizione del campione. Una terza possibilità, che è anche la più conveniente, prevede, per ogni scatola (batch) di filtri di argento, tale misura su almeno 6 membrane vergini, di cui si farà la media che varrà per tutto il batch in questione.

Da tale misura si otterranno i valori:

$$I_{O,p}^{Ag}, I_{O,f1}^{Ag}, I_{O,f2}^{Ag}$$

Dalla misura del picco attenuato dell'argento si otterranno i valori:

$$I_p^{Ag}, I_{f1}^{Ag}, I_{f2}^{Ag}$$

5.5A Calcoli.

Calcolare le intensità nette (IfB007n) dei picchi analitici dell'amianto e dell'argento mediante le relazioni:

$$I_n^a = I_p^a - (I_{f1}^a + I_{f2}^a) \quad (\text{picco analitico dell'amianto})$$

$$I_n^{Ag} = I_p^{Ag} - (I_{f1}^{Ag} + I_{f2}^{Ag}) \quad (\text{picco analitico dell'argento in presenza del campione})$$

$$I_{O,n}^{Ag} = I_{O,p}^{Ag} - (I_{O,f1}^{Ag} + I_{O,f2}^{Ag}) \quad (\text{picco analitico dell'argento in assenza del campione})$$

5.6A Curva di taratura.

La retta di taratura è rappresentata dalla seguente relazione:

$$I_{corr}^a = m \cdot X + b$$

dove:

m = pendenza della retta

b = intercetta della retta

X = contenuto in massa di amianto

$$I_{corr}^a = I_n^a \cdot \Gamma$$

ove il fattore di correzione G dell'attenuazione dell'intensità diffratta dall'analita è:

$$\Gamma = \frac{(-R \cdot \ln T_n)}{1 - T_n^R}$$

con:

$$R = \frac{\sin \theta_{Ag}}{\sin \theta_X} \quad \text{e} \quad T_n = \frac{I_n^{Ag}}{I_{O,n}^{Ag}}$$

Nelle formule, θ_{Ag} , θ_X sono gli angoli di diffrazione rispettivamente dell'argento e dell'analita.

L'attenuazione è provocata dall'assorbimento dei raggi X da parte del campione. Quando tale effetto non è trascurabile occorre effettuare la correzione. Nella Tabella n. 4 viene mostrato sia l'effetto di attenuazione riscontrato

sperimentalmente a carico dell'intensità dei picchi analitici del crisotilo o della crocidolite da parte di varie matrici minerali, sia il risultato della correzione.

6 A) Espressione dei risultati.

La percentuale di amianto presente nel campione sarà:

$$X(\%) = \frac{(I_{corr}^a - I_b)}{m \cdot W}$$

dove W è la massa totale di polvere sul filtro d'argento.

7 A) Interferenze.

Teoricamente le fasi cristalline che possono interferire sui picchi analitici degli amianti sono moltissime. In pratica è sufficiente prendere in considerazione solo le sostanze che più comunemente si trovano associate all'amianto nei principali prodotti industriali.

I minerali non fibrosi di serpentino (lizardite o antigorite), i quali hanno la stessa struttura cristallina del crisotilo, costituiscono un'interferenza non eliminabile. Il problema tuttavia è limitato ai casi in cui i campioni da analizzare provengano dalle attività minerarie di estrazione del crisotilo.

L'alite, minerale di base nella produzione di manufatti di amianto-cemento, nei quali viene utilizzato quasi esclusivamente crisotilo, non produce interferenze sui due principali picchi analitici di questa forma di amianto.

Il gesso può interferire sul picco del crisotilo a 0.73 nm ma non sul picco secondario (0.36 nm).

Il caolino può interferire su entrambi i picchi del crisotilo, ma il disturbo sembra essere significativo solo per campioni aventi un contenuto in caolino superiore al 10%.

La clorite potrebbe interferire su entrambi i picchi del crisotilo ma è possibile la separazione analitica dei suoi picchi da quelli del crisotilo, rallentando adeguatamente la velocità di scansione nell'intorno della zona di uscita dei picchi che interessano.

Anche per la crocidolite o l'amosite, i corrispondenti minerali non fibrosi costituiscono un'interferenza non eliminabile; tuttavia la presenza di questi minerali nei campioni reali è molto rara.

In generale la distinzione tra crocidolite o amosite, quando sono presenti contemporaneamente (e questo può avvenire per taluni prodotti isolanti), risulta difficoltosa e si può tentare ricorrendo ai picchi secondari a 0.36 nm e 0.32 nm per l'amosite, e a 0.31 nm per la crocidolite, utilizzando il metodo della bassa velocità di scansione.

Altri minerali che possono trovarsi associati all'amianto in vari prodotti possono essere eliminati con adatti trattamenti chimici: ad esempio un trattamento con acido debole decompone i carbonati.

B) Microscopia elettronica analitica a scansione (per percentuali di amianto comprese fra le 100 ppm e l'1%).

1 B) Oggetto e campo di applicazione.

Descrizione di un metodo per la determinazione, mediante microscopia elettronica analitica a scansione, della concentrazione (massa/massa) di amianto (crisotilo, crocidolite, amosite, tremolite) in campioni massivi, quali il cemento-amianto, o polverulenti, quali polveri di talco.

Il metodo è applicabile per concentrazioni di amianto comprese fra le 100 ppm (0.01%) e le 10000 ppm (1%) o superiori; l'intervallo in cui il metodo fornisce risultati quantitativi è compreso fra le 1000 ppm e le 10000 ppm o superiori.

Per concentrazioni di amianto inferiori alle 1000 ppm il metodo fornisce risultati semiquantitativi (vedi successivo punto 5.7B).

La sensibilità della metodica dipende da vari fattori: condizioni di lavoro del microscopio, area di deposizione del campione sul filtro di lavoro, numero di campi di lettura fissati sul filtro; in ogni caso si può stimare una sensibilità di circa 100 ppm quando il campione sia costituito da circa 0.1 mg di materiale depositato su un'area di circa 300 mm² (superficie circolare di circa 1 cm di raggio) e vengano letti 400 campi a 2000 x (vedi successivo punto 5.7B).

2 B) Principio del metodo.

Sospensione di una quantità non inferiore a 0.1 mg del campione polverulento in un volume noto di soluzione disperdente costituita da un tensioattivo in acqua deionizzata e filtrata. Se il campione da analizzare è un campione in massa viene ottenuta, per mezzo di una opportuna macinazione, la sua comminazione fino a che lo spettro granulometrico del particolato prodotto è compreso nell'intervallo fra 10 e 100 µm.

Filtrazione di un volume della sospensione contenente almeno 0.1 mg del campione su un filtro in policarbonato a foro passante, di 0.4 - 0.8 µm di porosità, di 25 mm di diametro.

Montaggio del filtro su un portacampioni per SEM e metallizzazione della sua superficie con Au mediante sputtering

catodico.

Lettura a 1000 - 2000 ingrandimenti di un numero di campi microscopici adeguato al limite di rivelabilità richiesto, tipicamente fra 200 e 400 campi.

Riconoscimento mediante spettroscopia X a dispersione di energia delle fibre di amianto presenti e misura delle loro dimensioni.

Calcolo dei volumi e dei corrispondenti pesi delle fibre di amianto utilizzando i pesi specifici dei minerali corrispondenti.

Calcolo del peso totale di amianto sul filtro in base alla superficie di deposizione del campione, alla superficie del filtro letta, al numero e dimensioni delle fibre osservate e all'ipotesi di una distribuzione Poissoniana delle fibre sul filtro.

3 B) Apparecchiature e materiali da impiegare.

Attrezzature di uso comune in laboratorio e:

3.1 B Soluzione disperdente contenente lo 0.1% di tensioattivo in acqua deionizzata e prefiltrata su filtri cellulose da 0.2 μm di porosità.

3.2 B Mortaio d'agata.

3.3 B Bilancia analitica.

3.4 B Mulino per la macinazione ad umido di quantità fra 1 e 10 mg di campione; il mulino deve permettere di ottenere una granulometria finale del campione compresa nell'intervallo fra 10 e 100 μm .

3.5 B Filtri a membrana in policarbonato a foro passante, di 0.4 - 0.8 μm di porosità, di 25 mm di diametro.

3.6 B Dispositivo di filtrazione sotto vuoto con setto poroso e sede per alloggiare le membrane in policarbonato.

3.7 B Portacampioni in alluminio o grafite per SEM.

3.8 B Collante conduttore all'argento o alla grafite.

3.9 B Apparato per la metallizzazione con Au di campioni per il SEM mediante sputtering catodico.

3.10 B Microscopio elettronico a scansione corredato dell'apparato di cui al punto 3.11 B.

3.11 B Spettrometro X a dispersione di energia.

4B) Campionamento.

Prelevare dal materiale da esaminare un campione, significativo della sua composizione, dell'ordine di 0.5 - 1 gr. Nel caso di materiale in massa e non già sotto forma di polvere procedere ad una sua frammentazione in mortaio d'agata fino a ottenere un particolato con dimensioni inferiori a 400 - 500 μm .

5B) Procedimento.

5.1 B Comminuzione del campione.

Se il campione originale è un materiale in massa o se, pur presentandosi come materiale polverulento, le fibre di amianto sono presenti in aggregati con altre fibre o altro materiale, per l'analisi al SEM è necessario trattare il campione in modo da separare le fibre tra loro e dall'eventuale matrice.

Dopo l'eventuale macinazione a mano in mortaio d'agata, trasferire circa 10 mg di polvere in 100 mL di alcol isopropilico nella camera di macinazione di un mulino in grado di macinare ad umido le quantità indicate. Macinare il campione fino ad ottenere una granulometria finale del particolato compresa tra 10 e 100 μm ;

la sospensione in alcol isopropilico è quindi trasferita in stufa.

L'alcol isopropilico viene fatto evaporare a 90 C e la polvere residua essiccata è recuperata.

5.2 B Dispersione in acqua e filtrazione su filtro a membrana.

Pesare con una bilancia analitica una quantità di polvere di circa 5 mg e sospenderla in 200 mL di una soluzione allo 0.1 % di tensioattivo in acqua deionizzata e filtrata; per questo utilizzare un matraccio da 200 mL aggiungendo fino a volume la soluzione disperdente. Calcolare la concentrazione della dispersione così ottenuta e mediante pipetta tarata prelevare un'aliquota da filtrare sul filtro a membrana. Per evitare che la dispersione decanti lasciarla sotto agitazione magnetica per almeno 5 minuti prima di effettuare il prelievo.

Mediante il dispositivo di filtrazione descritto al punto 3.6 B filtrare una aliquota nota della dispersione preparata, contenente circa 0.1 mg del campione in polvere, su un filtro a membrana in policarbonato di 2 mm di diametro con

porosità di 0.4 - 0.8 μm . Alternativamente possono essere utilizzati filtri in esteri di cellulosa delle stesse dimensioni, tuttavia questi filtri non si presentano al SEM con una superficie liscia e le irregolarità osservabili potrebbero rendere più difficile il riconoscimento delle fibre più sottili, per questo, nel caso del loro uso è consigliabile utilizzare porosità non superiori a 0.4 μm .

Nel procedere alla filtrazione aver cura di versare alcuni mL della soluzione disperdente nel serbatoio del sistema filtrante prima di aggiungere l'aliquota nota della dispersione; successivamente lavare più volte con la soluzione il serbatoio.

Il filtro a membrana su cui è deposta la polvere è lasciato asciugare su carta bibula in una capsula Petri o contenitore analogo.

5.3 B Montaggio del filtro su portacampioni per il SEM e metallizzazione.

Tagliare una parte circolare del filtro, di dimensioni leggermente inferiori al portacampioni del SEM, dalla sua zona centrale mediante un bisturi o una lama ugualmente affilata. Durante tale operazione aver cura di non toccare con le mani la superficie del filtro, di non capovolgerlo o causare spostamenti o cadute della polvere dalla sua superficie.

Montare la porzione di filtro su un portacampioni per SEM, in alluminio o grafite, mediante collanti conduttori all'argento; aver cura di realizzare con gli stessi collanti dei ponti conduttori fra il bordo del filtro ed il portacampione.

Metallizzare, il filtro così montato, con uno strato di 25 - 50 nm di Au mediante sputtering catodico.

Alternativamente è possibile ricoprire il filtro con un film di carbone evaporato sotto vuoto; in tal caso è opportuno utilizzare spessori leggermente maggiori, intorno ai 100 nm, a causa della minore conducibilità termica ed elettrica della grafite rispetto all'Au. In ogni caso l'immagine in elettroni secondari del filtro risulterà di minore qualità a causa del più basso coefficiente di emissione secondaria del carbonio rispetto all'u.

5.4 B Scelta delle condizioni strumentali.

Il potere risolutivo di un SEM è molto elevato (si può valutare intorno ai 5 nm), tuttavia, con campioni del tipo di quelli descritti, ad un ingrandimento di lavoro (1000-2000X) che permetta tempi di analisi non eccessivamente lunghi e con condizioni strumentali compatibili con una buona risoluzione analitica (efficienza di produzione e rivelazione di raggi X elevate) risultano rivelabili e classificabili fibre intorno a 0.1 μm di spessore.

Condizioni strumentali in grado di assicurare tali prestazioni corrispondono a: una energia del fascio incidente fra 20 e 30 KeV;

una distanza di lavoro tipicamente dai 12 ai 25 mm e comunque tale da massimizzare l'efficienza di raccolta dei raggi X da parte del rivelatore; un angolo di tilt compatibile con la geometria del rivelatore dei raggi X, se tale angolo è diverso da zero ne va tenuto conto nella valutazione delle dimensioni delle fibre.

Fissare l'ingrandimento di lavoro fra 1000 e 2000X; valutare la superficie corrispondente ad un campo di lettura all'ingrandimento fissato (tipicamente a 2000X questa risulta intorno a 2500 μm^2 e a 1000X intorno a 10000 μm^2 per cui occorrono rispettivamente circa 400 e circa 100 campi di lettura per esplorare 1 mm^2 del filtro); osservare il filtro in elettroni secondari utilizzando il "modo" TV.

5.5 B Lettura del filtro e determinazione delle dimensioni delle fibre di amianto.

In funzione dell'ingrandimento di lavoro fissato leggere un numero di campi sufficienti almeno ad esplorare circa 1 mm^2 del filtro (tipicamente a 2000X occorrono 400 campi).

Scegliere i campi di lettura in modo da esplorare tutta la superficie del filtro evitando la sovrapposizione dei campi stessi. È consigliabile a tal fine seguire un percorso sistematico sul filtro secondo un qualche schema prestabilito.

Prendere in considerazione, nell'analisi del filtro, tutte le fibre o gli aggregati di fibre o gli aggregati di fibre con altro materiale; valutare, utilizzando i riferimenti dimensionali disponibili sullo schermo, la lunghezza e la larghezza di ciascuna fibra risolvibile con il SEM (non considerare in tale valutazione eventuali particelle di altra natura occasionalmente sovrapposte od aggregate alle fibre). Le fibre che non giacciono completamente nel campo di lettura vanno considerate solo per la parte compresa nel campo stesso.

Identificare e classificare le fibre in base alla loro morfologia ed alla loro composizione; in linea generale per la classificazione delle varietà minerali degli amianti sarà sufficiente una analisi qualitativa con riconoscimento, nello spettro X della fibra, delle righe degli elementi caratteristici con le attese intensità relative (generalmente saranno presenti sullo spettro anche righe più deboli corrispondenti ad elementi, come Fe, Al, Mn, presenti in tracce); tenere presente che se sulla fibra o sull'aggregato di fibre di amianto è depositato o aggregato materiale di altra natura (non necessariamente evidente sull'immagine elettromicroscopica), le righe X degli elementi presenti nella composizione del materiale appaiono sullo spettro finale.

5.6 B Elaborazione dei dati, calcolo della concentrazione di amianto e valutazione dell'errore.

Valutare il volume di ciascuna fibra e aggregato di fibre d'amianto approssimando la morfologia delle particelle a cilindri di altezza pari alla lunghezza e diametro pari alla larghezza misurati.

Valutare la massa delle fibre utilizzando una densità di 2.6 gr/cm^3 per il crisotilo e 3.0 gr/cm^3 per gli anfiboli.

Calcolare la concentrazione C dell'amianto nel campione (espressa in ppm) mediante la:

$$C = \frac{A \cdot (p_c + p_a)}{n \cdot a \cdot P} 10^{-6} \text{ ppm} \quad (a)$$

dove:

A = area effettiva del filtro (mm²);

a = area del campo di lettura (mm²);

n = numero campi di lettura;

P = peso totale del campione depositato sul filtro (mg);

da = densità degli anfiboli (gr/cm³ = mg/mm³);

dc = densità del crisotilo (gr/cm³ = mg/mm³);

vi = volume dell'i-esima fibra di crisotilo (mm³);

vj = volume dell'j-esima fibra di anfibolo (mm³);

$$p_a = da \cdot \sum_j v_j = \text{peso totale fibre di anfibolo (mg)}$$

$$p_c = dc \cdot \sum_j v_i = \text{peso totale fibre di crisotilo (mg)}$$

L'errore sperimentale nella misura della concentrazione C di amianto nel campione è essenzialmente dovuto alla statistica del campionamento delle fibre durante la lettura del filtro (il numero N delle fibre campionate su una data superficie presenta una distribuzione Poissoniana se le fibre sono distribuite in modo casuale sul filtro) e alla larghezza dello spettro granulometrico delle fibre contenute nel campione (lo spettro granulometrico delle fibre di amianto prodotte nella macinazione di un campione generalmente è descritto bene da una distribuzione lognormale). Per valutare l'errore sperimentale conviene esplicitare nella relazione (a) il numero N di fibre di amianto individuate sugli n campi di lettura e il peso medio di una fibra di amianto, la relazione (a) può essere riscritta poi:

$$C = \frac{A \cdot \bar{f} \cdot N}{n \cdot a \cdot P} \quad (b)$$

dove:

N = numero delle fibre individuate;

\bar{f} = peso medio di una fibra di amianto determ. come media dei pesi delle N fibre di amianto individuate (mg);

con gli altri simboli che conservano lo stesso significato che hanno nella relazione (a).

L'errore sperimentale sulla concentrazione C può allora essere valutato mediante la:

$$\Delta C/C \approx \Delta A/A + \Delta a/a + \Delta P/P + \Delta \bar{f}/\bar{f} + \Delta N/N \approx \Delta \bar{f}/\bar{f} + \Delta N/N \quad (c)$$

avendo considerato trascurabili gli altri errori rispetto all'errore di campionamento sul numero delle fibre ed all'errore fatto adottando come peso medio delle fibre del campione la media calcolata sulle N fibre individuate.

Assumendo una distribuzione Poissoniana per N, l'errore relativo $\Delta N/N$ può essere valutato, con buona approssimazione, con la:

$$\Delta N/N \approx 1/\sqrt{N} \quad (d)$$

o con più precisione ricorrendo alle tavole numeriche relative alla distribuzione di Poisson.

L'errore sul peso medio delle fibre del campione valutato mediante la media \bar{f} dei pesi delle N fibre individuate, può essere stimato mediante l'errore standard e_s :

$$\frac{\Delta \bar{f}}{\bar{f}} \approx \frac{e_s}{\bar{f}} \approx \frac{\sqrt{\frac{\sum_i (\bar{f} - f_i)^2}{N(N-1)}}}{\bar{f}} \quad (e)$$

Tenuto conto delle relazioni (d) ed (e), la equazione (c) diviene:

$$\frac{\Delta C}{C} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \approx \frac{\sqrt{\frac{\sum_i (\bar{f} - f_i)^2}{N(N-1)}}}{\bar{f}} \quad (f)$$

5.7 B Osservazioni.

Sensibilità del metodo.

È possibile stimare la sensibilità del metodo descritto (definita come la minima quantità di amianto presente nel campione che può essere rivelata dal metodo) tenendo presente che, nell'ipotesi di una distribuzione casuale delle fibre sul filtro, il numero N delle fibre campionate su una data superficie presenta una distribuzione Poissoniana. La concentrazione minima di amianto rivelabile è quella concentrazione in corrispondenza della quale il numero medio di fibre di amianto, sull'area complessivamente letta del filtro ($n \times a$), è sufficientemente alto perché al livello di probabilità fissato (solitamente viene adottato il livello del 95%) il limite fiduciario inferiore sia X 1 fibra (cioè sia garantita la possibilità di osservare almeno una fibra con il livello di probabilità fissato).

Assumendo un livello del 95% il numero medio di fibre deve risultare almeno pari a 4 (a cui corrisponde un limite fiduciario inferiore pari a 1 ed un limite fiduciario superiore pari a 10).

Nelle condizioni previste dal metodo descritto (0.1 mg di materiale su un'area effettiva del filtro di circa 300 mm² e una area di lettura di circa 1 mm²) il valor medio di 4 fibre sulla superficie di lettura corrisponde a una concentrazione di circa **1.2 × 10⁴ fibre/mg** nel campione.

Per una stima esemplificativa della concentrazione ponderale equivalente si può far riferimento ai fattori di conversione da numero di fibre a peso proposti in vari contesti che, è opportuno sottolineare, dipendono fortemente dalla tecnica microscopica utilizzata per il conteggio delle fibre.

Riferendosi per brevità solo a quelli ricavabili da dati dell'USEPA rispettivamente per la MOCF (30 fibre ≈ lng), per il SEM (100 fibre ≈ lng) e per il TEM (10⁵ fibre ≈ lng), si perviene, per una concentrazione pari a 1.2 * 10⁴ fibre/mg valutata al SEM, ad una concentrazione ponderale di 120 ppm che può essere assunta come la sensibilità della metodica.

Significatività delle misure di concentrazione.

Una valutazione dell'errore standard e_s / \bar{f} mediante l'equazione (e) è significativa solo se il numero N delle fibre individuate è sufficiente a rientrare nel limite dei grandi numeri; numeri minori non permettono una stima significativa né della media né della deviazione standard di una distribuzione.

Per numeri N di fibre maggiori di 30 la equazione (f) permette una valutazione della significatività dei valori di concentrazione C ottenuti con il metodo.

In tabella n. 5 è riportato l'errore sperimentale sulla concentrazione, DC/C, calcolato in base alla equazione (f) adottando indicativamente, per l'errore standard e_s / \bar{f} , un valore di 0.3 compatibile con i dati sperimentali rintracciabili nella letteratura scientifica del settore.

I dati riportati nella tabella n. 5 indicano che la metodica descritta nell'intervallo di concentrazioni che vanno da circa 100 ppm a circa 1000 ppm di amianto può fornire solo risultati qualitativi.

Stime quantitative della concentrazione di amianto sono ottenibili con concentrazioni maggiori a 1000 ppm o, alternativamente, modificando la metodica per aumentare il numero totale di fibre campionate.

Definizioni, abbreviazioni e simboli.

Amianto o Asbesto:	termine generico comprendente alcuni minerali naturali rappresentati da silicati idrati facilmente separabili in fibre sottili, flessibili, resistenti alla trazione o al calore e chimicamente inerti. I minerali definiti come amianto comprendono le varietà asbestiformi del serpentino (crisotilo), della riebeckite (crocidolite), della serie cummingtonite grunerite (amosite), della antofillite, della tremolite e della actinolite.
Asbestiforme:	Tipo specifico di fibrosità minerale in cui le fibre posseggono elevata resistenza alla trazione o alla flessibilità.
Filtro d'argento:	Membrana di Argento metallico avente struttura porosa.
DRX:	Diffrattometria a raggi X.
LLD:	Limite inferiore di rivelabilità.
UICC:	Union International Contre le Cancer (Unione Internazionale Contro il Cancro).
Ka Cu:	Riga di riferimento dell' Anticadoto di Rame.

0:	Angolo di diffrazione.
I_p	Intensità del Picco Totale.
I_{f1}	Intensità del primo fondo.
I_{f2}	Intensità del secondo fondo.
I_n	Intensità del picco netto.
I_{O}^{Ag}	Intensità del picco dell'argento nel filtro vergine.
I_{corr}^a	Intensità corretta del picco netto.
G	Fattore di correzione.
T_n	Trasmittanza del campione.
R	Rapporto tra il seno dell'angolo di diffrazione dell'argento e il seno dell'angolo di diffrazione dell'analita.
Cps	Colpi per secondo (unità di misura dell'intensità di un picco di diffrazione)
X	Peso dell'amianto contenuto nella polvere depositata sul filtro d'argento.
W	Peso totale della polvere depositata sul filtro d'argento.
Aggregato di amianto:	particella costituita da più fibre aggregate a formare fasci o oggetti di forma complessiva non fibrosa.
SEM:	microscopio elettronico a scansione.
ppm:	parti per milione
crocidolite:	amianto costituito dalla varietà fibrosa della riebkite (anfibolo costituito da silicato di Na e Fe).
crisotilo:	amianto costituito dalla varietà fibrosa del serpentino (fillosilicato costituito da silicato di Mg).
amosite:	amianto costituito dalla varietà fibrosa della cummingtonite (anfibolo costituito da silicato di Mg e Fe).
tremolite:	anfibolo costituito da silicato di Mg e Ca.

Tabella 1a - Limiti inferiori di rivelabilità delle varie forme di amianto puro e inoltre della crocidolite in differenti matrici

Componente	LLD (μg)
Crisotilo	7.4
Amosite	6.3
Crocidolite	4.2
Crocidolite in Talco	5.3
Crocidolite in Cemento Portland	5.0
Crocidolite in SiO_2	5.0

Tempo di integrazione del picco analitico principale: 400 secondi.

Area di deposizione sul filtro d'argento: 1.0 cm^2

Peso totale dei campioni in matrice: 0.5 mg.

Tabella 1b - Limiti inferiori di rivelabilità del crisotilo puro e in differenti matrici

Componente	LLD (μg)
Crisotilo puro	2.2
in Talco	2.7
in Cemento Portland	2.7
in SiO_2	3.1
in TiO_2	3.5

Tempo di integrazione del picco analitico principale: 1.000 secondi.

Area di deposizione sul filtro d'argento: 1.0 cm^2

Peso totale dei campioni in matrice: 0.5 mg.

Tabella 2 - Risposta diffrattometrica e granulometrica dei campioni.

Tempo di macinazione	cps per 400		lunghezza		diametro		volume	
	μg	ma (s)	μm	mg (sg)	μm	mg (sg)	μm^3	mg (sg)
0'	11.5	(2.1)	37	(2.8)	4.3	(2.2)	666	(770)
5'	16.6	(1.1)	27	(2.1)	2.4	(1.8)	155	(233)
15'	4.5	(0.8)	17	(0.9)	1.4	(2.2)	37	(104)
30'	3.8	(1.0)	16	(2.1)	1.2	(2.1)	24	(80)
45'	3.2	(0.8)	16	(2.1)	0.8	(2.1)	12	(53)

mg: media geometrica sg: deviazione standard geometrica
ma: media aritmetrica s: standard

Tabella 3 - Condizioni operative e parametri di misura al diffrattometro.

Condizioni operative

Tubo di rame. Eccitazione: 40 KV - 45 mA.
Finestra di Nichel.
Slit in entrata: 1° - Receiving slit: 0,2 mm - Scatter slit: 1°.
Campionatore rotante. Velocità di rotazione: 100 giri/min.
Velocità di scansione: (1/4)°/min
Tempo di integrazione: 400 sec.

=====
Parametri di Misura
Componente Picco analitico* (2 0) Intervallo Scansione* (2 0)
=====
Crisotilo 12,04 11,20 - 12,87
Crocidolite 10,49 9,65 - 11,32
Amosite 10,28 9,44 - 11,11
Argento 38,05 37,22 - 38,89
=====

(*) 1

Tabella 4 - Pendenze delle curve di calibrazione del crisotilo e della crocidolite in matrice prima e dopo la correzione per l'assorbimento.

=====
Pendenza (cps/ μg)
Componente non corretta corretta
=====
Crisotilo puro 0.66 -
in Talco 0.50 0.57
in Cemento
Portland 0.56 0.64
in SiO₂ 0.47 0.56
in TiO₂ 0.44 0.55
Crocidolite pura 0.92 -
in Talco 0.71 0.94
in Cemento
Portland 0.73 0.89
in SiO₂ 0.63 0.88
=====

Tabella 5

N		4	8	16	32	64	100	400
DN / N	0.5	0.35	0.25	0.18	0.13	0.10	0.05	
$e_s / \left[\begin{array}{ c } \hline \square \\ \hline \times \end{array} \right]$	0.3	0.3	0.3	0.3				
DC / C		0.48	0.46	0.40	0.35			
C (ppm) (a)		120	250	500	1000	2000	3000	> 1%

(a) I valori di concentrazione in ppm riportati sono stati calcolati mediante lo stesso fattore di conversione da numero di fibre a peso usato nel punto precedente.

RISPOSTE DIFFRATTOMETRICHE DI 8 SOSPENSIONI DI CRISOSTILO

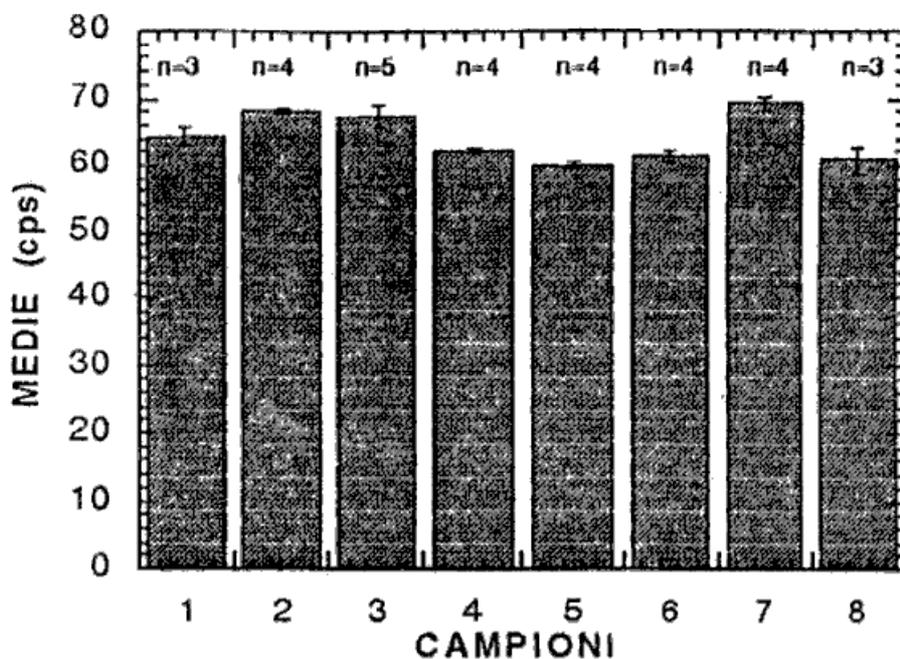


Figura 1

Risposte diffrattometriche di 31 campioni di crisotilo puro (100 µg) provenienti da 8 diverse sospensioni; n indica il numero di campioni preparati da ciascuna sospensione mentre il trattino verticale è una misura nella stessa scala dell'asse delle ordinate, dell' errore standard associato alla media.

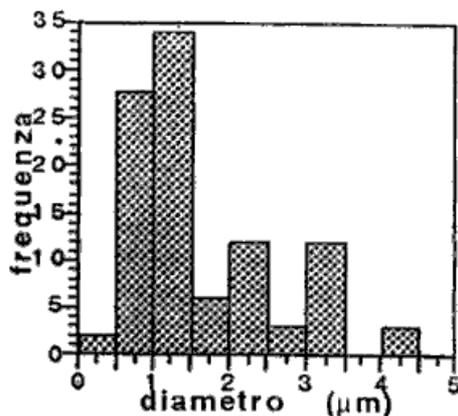


Figura 2
Distribuzione dei diametri delle fibre di crisotilo dopo 30 minuti di macinazione.

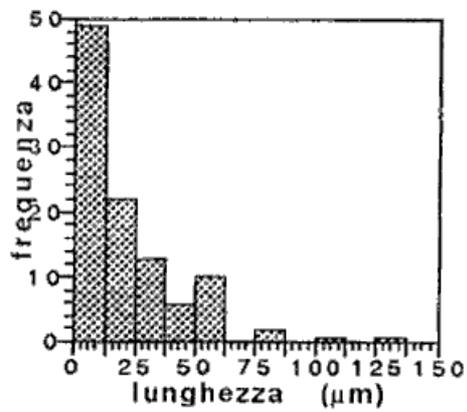


Figura 3
Distribuzione delle lunghezze delle fibre di crisotilo dopo 30 minuti di macinazione.

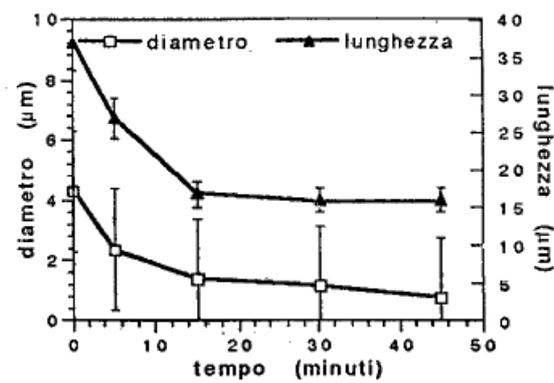


Figura 4
Cinetica delle fibre di crisotilo.

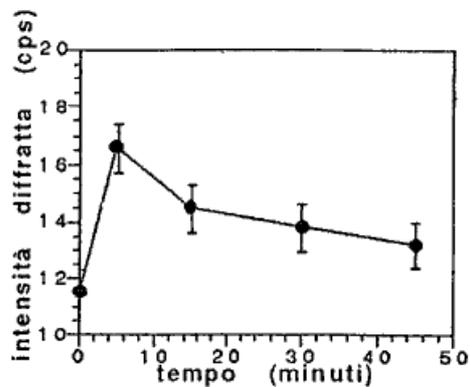


Figura 5
Risposte diffrattometriche del crisotilo in funzione del tempo di macinazione.
I dati si riferiscono a campioni di 400 μg di amianto-cemento

ALLEGATO 2. - DETERMINAZIONE QUANTITATIVA DELLE CONCENTRAZIONI DI FIBRE DI AMIANTO AERODISPERSE IN AMBIENTI INDOOR.

A) Microscopia ottica in contrasto di fase (MCF).

1A) Procedura per campionamento e analisi:

- a) Filtri di prelievo: esteri misti di cellulosa, da 25 mm di diametro grigliati, con porosità tra 0,8 e 1,2 μm .
- b) Portafiltri: metallici con estensione metallica oppure in materiale plastico conduttore.
- c) Supporto cellulosico: su di esso deve essere posto il filtro di campionamento (pad).
- d) Flusso di prelievo: il flusso può variare fra 1 l/min e 12 l/min, deve essere costante durante tutto il tempo di campionamento, controllato all'inizio e alla fine di ogni prelievo e mantenuto entro $\pm 10\%$. Per ridurre i tempi di campionamento, controllato all'inizio e alla fine di ogni prelievo e mantenuto entro $\pm 10\%$. Per ridurre i tempi di campionamento, può essere utilizzato un flusso più alto senza per altro inficiare l'efficienza di campionamento.
- e) Volume da prelevare: deve essere di almeno 480 litri o maggiore. Il campionamento dovrebbe assicurare almeno una densità di fibre sul filtro vicina alle 20 ff/mm² (vedi punto m). Nel caso in cui il filtro di campionamento sia troppo carico di particolato si possono prelevare, in parallelo o in sequenza, due campioni da almeno 240 litri ciascuno.
- f) Preparazione del campione (vetrini): la procedura è descritta nel metodo indicato dalla Dir. CEE 83/447; (vapori di acetone e triacetina). Per diminuire il tempo necessario alla completa diafanizzazione, dopo la applicazione della triacetina (normalmente di ca. 24 ore), si può scaldare il preparato (vetrino più coprioggetto) per 15 minuti a circa 50 C su una piastra riscaldante.
- g) Campi microscopici da esaminare: devono essere 200 per un campione di 480 litri (nel caso di due campioni da 240 litri ciascuno posti a ca. 4 metri di distanza, si esaminano 200 campi ciascuno ed il risultato si riporta a 480 litri e 200 campi). Quando si è potuto prelevare un volume d'aria maggiore di 480 litri (fino ad un massimo di 2000 litri) può essere ridotto il numero di campi da esaminare.
Un campo microscopico corrisponde all'area reticolo di Walton-Beckett (a 500 x è 0.00785 mm²).
- h) Criteri di conteggio per la MICROSCOPIA OTTICA IN CONTRASTO DI FASE: criteri descritti nella Dir. CEE 83/477 (1).

(Nota: Questi criteri impongono di considerare qualunque particella di forma allungata avente lunghezza > 5 μm , diametro 1 < 3 μm e rapporto lunghezza/diametro > 3:1; tuttavia in molti casi un analista esperto può distinguere, sulla base di caratteristiche morfologiche specifiche, o usando filtri polarizzatori incrociati, particelle allungate non di amianto. In tal caso occorre riportare in dettaglio sia il numero di fibre totali conteggiate, sia il numero di fibre non ritenute di amianto, indicando i criteri distintivi impiegati).

l) Filtri bianchi: uno ogni 25 filtri usati (batch) oppure almeno il 10% del totale dei filtri usati per l'insieme dei campionamenti. Il valore del numero di fibre riscontrate in un numero di campi eguali a quello esaminato nei campioni non deve mai superare 3 fibre, in caso contrario si deve presumere una sorgente di contaminazione che occorrerà individuare ed eventualmente scartare l'intero set di filtri.

m) Variabilità del metodo: Nell'ambito di un laboratorio che esegue continuamente analisi di campioni applicando il metodo del filtro a membrana per le fibre di amianto, è stato sperimentalmente riscontrato un coefficiente di variazione (CV) intralaboratorio che può essere rappresentato dalla relazione:

$$CV = \sqrt{[N + (0,2 \cdot N)^2] / N}$$

l dove

N = numero fibre trovate nel numero di campi ispezionati. Il limite fiduciario superiore (LFS) e inferiore (LFI) nel caso di campioni con densità di fibre inferiore a ca. 20 ff/mm² possono essere calcolati dalle seguenti relazioni:

$$LFI = N - 1,3 \cdot CV \cdot N$$

$$LFS = N + 2,3 \cdot CV \cdot N$$

n) Calcolo della concentrazione C:

$$C \text{ (ff/litro)} = [10^6 \cdot N \cdot D^2] / [V \cdot n \cdot d^2]$$

l dove:

N = n. di fibre contate in totale (su un solo filtro o su 2 filtri);

n = n. di campi del reticolo esaminati su un solo filtro (200 o meno in funzione del volume totale prelevato);
D = in mm, diametro effettivo del filtro (filtro da 25 mm di diametro);
d = in micron, è il diametro del reticolo di Walton Beckett (100 micrometri);
V = in litri, il volume di aria prelevato (su un solo filtro o su due filtri).

o) Presentazione dei risultati: In aggiunta al dato di concentrazione, per ogni campione deve essere allegato il rispettivo modulo di conteggio rigorosamente completo in ogni sua parte, e sottoscritto dall'analista.

2A) Direttiva 83/447/CEE (1) Metodo di riferimento per le misurazioni del tenore dell'amianto nell'aria nel luogo di lavoro:

- a) I campioni sono prelevati nella zona di respirazione dei singoli lavoratori: cioè entro una semisfera di 300 mm di raggio che si estende dinanzi alla faccia del lavoratore e misurata a partire dal punto di mezzo di una linea congiungente le sue orecchie.
- b) Si usano filtri a membrana (esteri misti di cellulosa o nitrato di cellulosa) di porosità tra 0,8 e 1,2 μm con reticolo stampato e con diametro di 25 mm.
- c) Si usa un portafiltro a faccia aperta provvisto di cappuccio metallico cilindrico, estendentesi tra 33 mm e 44 mm davanti al filtro e che permetta l'esposizione di un'area circolare di almeno 20 mm di diametro. Durante l'uso il cappuccio è rivolto verso il basso.
- d) Si usa una pompa portatile a batteria, portata sulla cintura o in una tasca del lavoratore. Il flusso deve essere esente da pulsazioni e la portata regolata inizialmente a 1 l/min \pm 5%. Durante il periodo di campionamento la portata è mantenuta entro \pm 10% della portata iniziale.
- e) Il tempo di campionamento è misurato con una tolleranza del 2%.
- f) Il carico di fibre ottimale sui filtri è compreso tra 100 e 400 fibre/mm².
- g) In ordine di preferenza l'intero filtro, o un suo segmento, posto su un vetrino da microscopio, è reso trasparente mediante il metodo acetone-triacetina e coperto con vetrino coprioggetti.
- h) Per il conteggio è usato un microscopio binoculare con le seguenti caratteristiche:
Illuminazione Koehler.
Un condensatore ABBE o acromatico a contrasto di fase incorporato nel complesso posto sotto al piatto portaoggetti e montato con possibilità di centraggio e messa a fuoco.
L'aggiustamento del centraggio per il contrasto di fase è indipendente dal meccanismo di centraggio del condensatore.
Un obiettivo acromatico a contrasto di fase positivo parafocale, a 40 ingrandimenti, con un'apertura numerica compresa tra 0,65 e 0,70 e con assorbimento dell'anello di fase compreso tra 65 e 85%.
Oculari a compensazione a 12,5 ingrandimenti. Almeno un oculare deve permettere l'inserimento di un reticolo ed essere del tipo con messa a fuoco.
Un reticolo oculare circolare Walton-Beckett che abbia un diametro apparente sul piano oggetto di 100 $\mu\text{m} \pm 2 \mu\text{m}$ quando si usano l'obiettivo e l'oculare indicati, e che sia controllato con un micrometro dell'oggetto.
- i) Il microscopio è montato secondo le istruzioni del fabbricante e il limite di rivelabilità controllato mediante un "vetrino di prova per contrasto di fase". Quando siano usati nel modo specificato dal fabbricante si deve poter vedere fino al codice 5 sui vetrini di prova AIA e sino al blocco 5 sul vetrino di prova HSE/NPL Mark 2. Tale procedura deve essere effettuata all'inizio della giornata di lavoro.
- l) Il conteggio dei campioni è effettuato secondo le seguenti regole:
Per fibra da contare si intende qualunque particella di lunghezza $> 5 \mu\text{m}$, diametro $< 3 \mu\text{m}$ e rapporto lunghezza/diametro $> 3:1$ che non sia in contatto con una particella con diametro massimo maggiore di 3 μm .
Le fibre da contare che hanno le sue estremità entro l'area del reticolo devono essere contate come un'unica fibra; una fibra avente una sola estremità all'interno di tale area deve essere contata come mezza fibra.
Le aree del reticolo per il conteggio devono essere scelte a caso all'interno della superficie esposta al filtro.
Un agglomerato di fibre che appaia compatto e intero in uno o più punti della sua lunghezza, ma appaia diviso in trefoli (fibra ramificata) in altri, deve essere contato come fibra se è conforme al primo trattino del presente punto; il diametro è misurato attraverso la parte intera e non quella ramificata.
In qualsiasi altro agglomerato di fibre in cui le singole fibre si tocchino o si incrocino (fascio), queste devono essere contate individualmente ogniqualvolta possano essere distinte sufficientemente per stabilire che sono conformi al primo trattino del presente punto. Se non è possibile distinguere nessuna singola fibra rispondente a tale definizione, il fascio deve essere contato come un'unica fibra, sempre che si conformi nel suo complesso al primo trattino del presente punto. Se più di un ottavo di un'area del reticolo è coperto da un agglomerato di fibre e/o particelle, tale area del reticolo deve essere scartata ed un'altra area deve essere esaminata per il conteggio.
Si devono contare 100 fibre con un minimo di 20 aree di reticolo o esaminare 100 aree di reticolo.
- m) Il numero medio di fibre per reticolo deve essere calcolato dividendo il numero delle fibre contate per il numero delle aree di reticolo esaminate. Il contributo al risultato finale del conteggio dovuto a segni del filtro o a contaminazione deve essere inferiore a 3 fibre per 100 aree di reticolo ed essere determinato con filtri "bianchi".

B) Microscopia elettronica a scansione (SEM).

1B) Procedura per campionamento e analisi:

a) Filtri di prelievo: membrana in policarbonato (NPF) da 0.8 µm di porosità, 25 mm di diametro (per il deposito usare la faccia più lucida).

(Nota: Per ridurre la carica elettrostatica presente nelle membrane NPF, può essere utile ricoprirle preventivamente con uno strato di carbone, sotto vuoto, da ambedue le parti. Tale strato dovrebbe avere uno spessore non superiore a circa 100 nm.).

b) Supporto celluloso: membrane in esteri misti di cellulosa (o nitrato) da 3-8 µm di porosità, 25 mm di diametro.

c) Portafiltri: metallici con estensione metallica in materiale conduttivo o costruiti interamente in materiali conduttivi.

d) Flusso di prelievo: il flusso deve essere tale da assicurare una velocità lineare sulla faccia esposta della membrana pari a 0.35 m/sec ± 10%. La velocità lineare minima di 0.35 m/sec è necessaria per campionamenti che avvengono in presenza di elevata velocità dell'aria circostante il punto di prelievo (es. aria aperta o forti correnti d'aria).

Non è indispensabile in luoghi chiusi dove la velocità dell'aria è molto ridotta. In tal caso i parametri condizionanti sono il tempo di prelievo e l'intasamento del filtro, restando fisso il volume totale di ca. 3000 l.

Con filtri (o membrane) aventi diametro 25 mm e diametro effettivo di prelievo compreso tra 20 e 22 mm, il flusso di prelievo deve essere compreso tra 6 e 9 l/min ± 10% e mantenuto costante durante il tempo di prelievo. Il flusso di prelievo può essere superiore per ridurre i tempi di campionamento, compatibilmente con l'effetto di intasamento della membrana. Quando tale effetto faccia abbassare il flusso al di sotto di circa 6 l/min, è opportuno interrompere il campionamento, annotando il volume di aria campionato (vedi il successivo punto).

e) Volume di aria da prelevare: il metodo prevede un volume minimo di campionamento pari a circa 3000 litri su di un'area effettiva di circa 315 mm² (diametro effettivo di ca. 20 mm).

Se la portata di prelievo è di circa 8 l/min, il tempo necessario sarà di circa 6 ore. Usando portate maggiori si può ridurre il tempo di campionamento (vedi punto d).

Se non è possibile prelevare 3000 litri su di una stessa membrana, a causa dell'eccessiva perdita di carico o dell'eccessivo deposito di particelle, si possono prelevare 2 campioni da circa 1500 litri ciascuno e quindi considerare i risultati analitici di questi sommandoli come se fossero riferiti ad un unico campione di ca. 3000 litri. Tale procedura può essere applicata anche a campioni prelevati con flussi di campionamento più elevati

f) Preparazione dei campioni: si prepara una basetta sul portacampioni o stub (normalmente di Alluminio) spalmando strati successivi di sospensione di grafite. Quando l'ultimo strato è ancora umido, si stende una porzione del filtro di prelievo (NPF), ritagliata con attenzione, evitando la caduta della polvere ivi depositata (per un portacampioni tipo Cambridge o Philips in Al è sufficiente ritagliare un quarto del filtro di prelievo). Durante la deposizione della porzione di filtro sulla grafite occorre evitare quanto più possibile la formazione di bolle d'aria. La preparazione si completa saldando, ove necessario, alcuni punti dei bordi della porzione di filtro con grafite, usando una punta sottile (ad esempio bastoncini di legno appuntiti). Successivamente a questa fase il campione sullo stub viene ricoperto con uno strato di oro di circa 25-50 nm, in uno "sputter coater". In caso di necessità di eseguire la microanalisi a dispersione in energia (EDXA) con maggiore accuratezza è opportuno eseguire il ricoprimento con carbone per uno strato di ca. 100 nm.

g) Condizioni strumentali: le condizioni di lavoro al SEM possono essere diverse per le differenti marche di microscopi, tuttavia esse devono essere tali da permettere la individuazione di fibre aventi almeno 0.2 micrometri di diametro.

I parametri che influenzano la visibilità o la microanalisi per l'identificazione delle fibre sono:

il voltaggio di accelerazione (VA): risulta soddisfacente un VA compreso tra 20 e 30 KV.

l'angolo di tilt: quando viene usato un angolo elevato è necessario operare una correzione per la determinazione della lunghezza delle fibre, inoltre, in questo caso si possono avere problemi di messa a fuoco.

Come raccomandazione generale occorre aggiustare l'angolo di tilt in modo da avere una buona resa microanalitica

$$[S \geq 3 \sqrt{B} , \text{ dove: } S(\text{segnale}) = P(\text{altezza del Picco}) - B(\text{altezza del fondo})]$$

e una buona visibilità per le fibre più sottili (intorno a 0.2 microns).

La distanza di lavoro: essa influenza sia la resa microanalitica, che la visibilità. In genere i SEM sono già ottimizzati rispetto a questo parametro.

Diametro del raggio elettronico: un diametro più elevato determina un conteggio di raggi X maggiore, una buona intensità del segnale, una risoluzione dell'immagine scarsa. Occorre scegliere le condizioni di compromesso più soddisfacenti.

L'allineamento del raggio, l'astigmatismo, la apertura, il contrasto e la luminosità dello schermo, devono essere impostate sperimentalmente per assicurare una adeguata visibilità.

Da notare che le dimensioni dello schermo, ovvero del campo di osservazione, possono essere diverse usando il modo "RASTER" oppure "TV".

h) Campi microscopici da esaminare: poiché la superficie corrispondente ad un campo di lettura (modo "TV") a 2000x

circa, corrisponde a circa $2540 \mu\text{m}^2$, per esplorare approssimativamente 1 mm^2 di superficie del filtro occorre osservare 400-450 campi. Nel caso in cui per raggiungere i 3000 litri siano stati prelevati 2 campioni da circa 1500 litri, su ciascun filtro si devono esplorare 400-450 campi e quindi si esprimeranno i risultati come indicato al punto 13.

i) Criteri di conteggio: vengono contate le fibre di lunghezza $> 5 \mu\text{m}$, diametro $< 3 \mu\text{m}$ e rapporto lunghezza/diametro $> 3:1$.

Tutte le fibre che giacciono completamente entro l'area di conteggio (area del campo a $2000 \times$ corrispondente allo schermo posto nella posizione TV) vengono contate come una fibra.

Le fibre che sono a cavallo dei bordi dello schermo vengono contate come $1/2$ fibra.

I campi di lettura devono essere scelti in modo da esplorare tutta la superficie del campione, evitando la sovrapposizione dei campi (è consigliabile stabilire un percorso sistematico a forma di "greca" operando sulle manopole degli assi x e y).

Un fascetto (fibra splittata) viene considerato come una fibra, se è conforme alle definizioni, il diametro deve essere misurato nella zona non separata di esso.

Le fibre in un agglomerato vengono contate singolarmente se vengono sufficientemente distinte (anche ad alto ingrandimento) purché soddisfino le dimensioni indicate nelle definizioni (in ogni caso si deve indicare il numero di agglomerati trovati).

Se più di $1/8$ dell'area di conteggio (campo) è occupata da agglomerati di fibre o particelle, il campo viene respinto.

l) Filtri bianchi: almeno 2 membrane per ogni scatola di filtri, o il 10% dei campioni prelevati. Per filtro bianco si intende una membrana che abbia seguito tutte le varie fasi del campionamento (montata nel portafiltro, portata sul luogo di prelievo, aperta per il tempo necessario al prelievo, ma senza fare passare aria attraverso di essa) e quindi riportata, chiusa nel portafiltri, in laboratorio. I valori ottenuti dall'analisi dei bianchi non hanno influenza sul limite di rilevabilità del metodo, ma servono per il controllo della eventuale contaminazione delle membrane vergini.

m) Identificazione delle fibre: l'analisi elementare viene realizzata tramite lo spettrometro a raggi X a dispersione di energia (EDXS).

Le condizioni strumentali del SEM (distanza di lavoro, angolo di tilt, diametro del raggio elettronico, voltaggio di accelerazione, apertura dei condensatori, ampiezza del canale - generalmente è preferibile una ampiezza di 10 eV/canale, ma possono essere utilizzate ampiezze diverse comprese tra 10 e 50 eV/canale -, tempo di integrazione) devono essere aggiustate in modo tale da fornire uno spettro sufficientemente chiaro su una fibra di crisotilo standard di $0.2 \mu\text{m}$ di diametro.

Ciò significa che per i picchi del Mg e del Si devono essere contemporaneamente soddisfatte le relazioni:

$$S > 3 \sqrt{B}, (S + B) / B > 2:1$$

dove: S (segnale) + B (fondo) = altezza del picco (P).

In termini pratici è soddisfacente che i picchi di Mg e Si (crisotilo), Si e Fe (crocidolite e amosite), Mg, Si, Ca (tremolite), siano sufficientemente evidenziabili al di sopra del fondo in un tempo di integrazione compreso tra 30 e 100 secondi.

n) Variabilità del metodo: se si assume una distribuzione casuale di tipo Poissoniano delle fibre sulla membrana di prelievo, per un volume campionato di ca. 3000 litri (su un solo filtro o su due da 1500 litri ciascuno) e per una superficie del filtro esaminata pari a ca. 1 mm^2 il ritrovamento di 1 fibra corrisponde a ca. 100 F/m^3 .

Assumendo valida una distribuzione Poissoniana, con il 95% di probabilità il numero medio di fibre per mm^2 sul filtro sarà compreso tra 0.025 F/mm^2 (limite fiduciario inferiore o LFI) e 5.6 F/mm^2 (limite fiduciario superiore o LFS) e cioè tra 2.5 e 560 F/m^3 (vedi tabelle della distribuzione di Poisson). Per 0 fibre trovate in ca. 1 mm^2 , le tabelle indicano che il valore superiore della distribuzione Poissoniana è pari a ca. 4 fibre/mm^2 e cioè una concentrazione pari a ca. 400 F/m^3 .

o) Espressione dei risultati:

$$C = (n \cdot \pi \cdot d^2) / (4 \cdot N \cdot A \cdot V)$$

$C = \text{Fibre/m}^3$;

$n = n$ di fibre conteggiate su un solo filtro da 3000 litri, oppure su due filtri da circa 1500 litri ciascuno. Nel caso che sia disponibile un solo filtro (con meno di 3000 litri) ci si riferirà solo a questo, tenendo conto che il LAA sarà diverso;

$N = n$ di campi esaminati su ogni filtro;

$d =$ diametro effettivo del filtro di prelievo in metri;

$A =$ area di un campo a $2000 \times$ circa, in m^2 ;

$V =$ volume prelevato in m^3 .

ALLEGATO 3. - IDENTIFICAZIONE QUALITATIVA DELLE FIBRE DI AMIANTO MEDIANTE LA

TECNICA DELLA DISPERSIONE CROMATICA IN MICROSCOPIA OTTICA

La tecnica della dispersione cromatica in microscopia ottica è particolarmente utile nell'identificazione delle particelle minerali.

Il principio ottico su cui si fonda è la variazione dell'indice di rifrazione dei minerali in funzione della lunghezza d'onda della luce che li attraversa; con l'aumentare di questa generalmente - pag. 48 - l'indice di rifrazione diminuisce. Sperimentalmente si osserva che la maggior parte dei liquidi ha una dispersione cromatica maggiore dei solidi.

Quando gli indici di rifrazione del minerale e del liquido in cui questo viene immerso, sono prossimi, in luce bianca, si producono fenomeni cromatici tanto più evidenti quanto più grande è la variazione dell'indice di rifrazione del liquido rispetto a quella del minerale.

Se consideriamo il punto in cui si intersecano le curve di dispersione del minerale e del liquido, in quel punto (a quella stessa lunghezza d'onda) liquido e solido hanno lo stesso indice di rifrazione.

La luce di quella lunghezza d'onda attraverserà indeviata il sistema solido-liquido mentre la luce di altre lunghezze d'onda passando dal solido al liquido devierà verso la normale al bordo in maniera diversa a seconda che sia minore o maggiore l'indice di rifrazione. Tali deviazioni dipendono infatti dalla differenza tra gli indici del solido e del liquido per le varie lunghezze d'onda.

Nel caso di sostanze isotrope e minerali monorifrangenti, che possiedono cioè un solo indice di rifrazione, l'unica colorazione che questo tipo di particelle assumono in un determinato liquido, serve come mezzo di identificazione.

I minerali di amianto, ad eccezione dell'antofillite che cristallizza nel sistema ortorombico, cristallizzano nel sistema monoclinico e sono quindi birifrangenti. Generalmente le fibre di amianto hanno l'indice di rifrazione maggiore n_γ parallelo alla direzione allungata della fibra mentre l'indice di rifrazione inferiore n_α si trova nella direzione perpendicolare. Per la sola crocidolite, che ha una orientazione ottica negativa, avviene il contrario.

Considerando i due indici di rifrazione principali, n_γ ed n_α , a ciascuno di essi corrisponderà quindi una curva di dispersione cromatica distinta.

Di conseguenza durante l'osservazione del minerale in un liquido ad indice di rifrazione intermedio, che interseca con la sua curva quelle dei due indici di rifrazione principali, si avrà una sovrapposizione degli effetti cromatici. Ciò viene superato con l'illuminazione del preparato tramite luce polarizzata piana. Ogni particella, in tal modo, presenterà gli effetti cromatici caratteristici di ogni singolo indice di rifrazione quando la loro direzione di vibrazione coincide con quella della luce polarizzata.

Per evidenziare tali colorazioni relative agli indici di rifrazione n_γ ed n_α , bisognerà porre la direzione allungata della fibra prima parallelamente e poi perpendicolarmente alla direzione di vibrazione del polarizzatore.

LIQUIDI AD ALTA DISPERSIONE.

Per identificare i diversi tipi di fibre di amianto, per mezzo di tale tecnica, sono necessari liquidi ad alta dispersione dell'indice di rifrazione.

Miscele con le caratteristiche richieste si possono preparare partendo da alcuni liquidi organici come cianato di etile, ioduro di metilene, iodomercurato di potassio e nitrotoluolo.

In commercio esistono liquidi con le caratteristiche ottiche necessarie, con indice di rifrazione nell'intervallo di 1,50 e 1,80. Risultano particolarmente utili i liquidi ad indice di rifrazione uguale a 1,55, 1,58, 1,67, 1,70. Necessario per l'impiego della tecnica di dispersione è innanzitutto l'allineamento del sistema ottico e la necessità di una sorgente luminosa ad alta intensità (12 V, 50 W) e la realizzazione del campo scuro inserendo sotto il condensatore un diaframma circolare di diametro adeguato. È infatti indispensabile che l'apertura del fascio luminoso sia maggiore dell'apertura dell'obiettivo; poiché l'apertura dei normali condensatori per contrasto di fase è di 0,80, per questo tipo di osservazioni saranno necessari obiettivi di apertura inferiore a 0,80. Con i normali microscopi Leitz Ortoluz attrezzati per il contrasto di fase con condensatore ed obiettivi 10X, 25X e 4X occorre impostare i diaframmi del condensatore in posizione 3 per i primi due e in posizione 5 per il terzo obiettivo. Infine per l'osservazione a luce polarizzata sarà sufficiente utilizzare un filtro polarizzatore ruotante all'uscita della sorgente luminosa.

Vengono comunque indicati dal costruttore, per altri tipi di microscopio oggi comunemente in commercio, tutti i

parametri necessari per tale tipo di osservazione. In tabella 1 si riportano i colori di dispersione che si ottengono per ogni singola varietà di amianto usando liquidi ad indice di rifrazione 1,55, 1,58, 1,67, 1,70, in campo scuro, in contrasto di fase e luce polarizzata.

Tale metodo permette un riconoscimento ottimale delle fibre di amianto aventi diametro superiore a 0,4 µm. La sensibilità del metodo permette di valutare le parti per milione sia su un campione in massa che su campioni su filtro dopo aver separato naturalmente la matrice filtrante. Con tale tecnica è infine possibile passare all'osservazione in fase dello stesso campo visivo microscopico, il che ovviamente permette di ottenere ulteriori elementi di valutazione per l'identificazione delle fibre di amianto.

Per arrivare ad una valutazione della concentrazione dell'amianto in termini di peso è necessario trasformare il numero delle fibre osservate e la loro granulometria in un valore ponderale; ciò è possibile valutando in base alla dimensione delle fibre il loro volume. Macinando opportunamente il campione in laboratorio sino ad ottenere diametri delle fibre inferiori a 10 µm è possibile affermare, come dimostrato in via sperimentale, che il numero delle fibre osservate con la tecnica descritta corrisponde in buona approssimazione al volume dell'amianto nel campione. Conoscendo il peso specifico delle singole varietà di amianto e delle matrici in cui queste si trovano è pertanto possibile risalire alla percentuale in peso dell'amianto presente nel campione.

Il limitato potere risolutivo, circa 0,25 µm, di tale tecnica microscopica rende difficoltosa la valutazione delle fibre di diametro inferiore a 0,5 µm; inoltre la sua limitata profondità di campo non permette di ben focalizzare fibre che non si trovino perfettamente sul piano immagine del microscopio.

Tabella 1. - Colori di dispersione per le fibre di asbesto.

Tipo di asbesto	Indici di rifrazione n _D 25°C															
	1.550				1.580				1.670				1.700			
	Campo scuro // (1) ⊥ (2)		Contr. fase // ⊥		Campo scuro // ⊥		Contr. fase // ⊥		Campo scuro // ⊥		Contr. fase // ⊥		Campo scuro // ⊥		Contr. fase // ⊥	
Amosite	(BIANCO)		colore scuro alone chiaro		(BIANCO)		grigio scuro nero (piccole)		giallo arancio	blu viola	grigio blu alone arancio	blu chiaro alone arancio	indaco blu	celest blu	celest alone senape	bianco alone violaceo giallo
Antofillite	—	—	—	—	giallo	giallo arancio	grigio scuro nero (piccole) (alone chiaro)	—	blu	blu chiaro	—	—	—	—	—	—
Crocidolite	(BIANCO)		Colore scuro nero (piccole) (alone chiaro)		(BIANCO)		grigio scuro nero (piccole)		giallo arancio	giallo	blu grigio	blu violetto	viola rosa	rosa porpora	blu (alone arancio)	blu viola (alone arancio)
Crisotilo	viola porpora	blu	celest scuro (alone arancio)	celest chiaro (alone arancio)	blu chiaro	blu chiaro	(BIANCO) (alone scuro)	—	(BIANCO) (riflessi celesti)	—	(bruno) (chiaro)	—	(BIANCO) riflessi celesti	—	(BIANCO)	(BIANCO)
Tremolite	—	—	—	—	giallo	giallo arancio	grigio scuro nero (piccole) (alone chiaro)	—	blu	blu chiaro	—	—	—	—	—	—

(1) Polarizzatore parallelo all'asse della fibra: //
(2) Polarizzatore perpendicolare all'asse della fibra: ⊥

ALLEGATO 4. - CRITERI PER UNA CORRETTA SCELTA DEI MEZZI DI PROTEZIONE INDIVIDUALI DELLE VIE RESPIRATORIE

In tutte le lavorazioni durante le quali i rischi inerenti l'esposizione a polveri e fibre di amianto non possono essere evitati o sufficientemente limitati da misure tecniche di prevenzione o da mezzi di protezione collettiva, il datore di lavoro mette a disposizione dei lavoratori idonei dispositivi di protezione individuale delle vie respiratorie (respiratori). I respiratori contro il materiale particolato e fibroso possono essere di vario tipo a seconda del grado di protezione che si intende ottenere; questo va valutato in rapporto al grado di inquinamento ambientale.

Con riferimento alle indicazioni del CEN (CEN/TC 79: Guidelines for selection and use of respiratory protective devices. Draft information report) i filtri dei respiratori possono essere di classe P1, P2 e P3 rispettivamente di bassa, media ed alta efficienza.

Ad ogni combinazione facciale/filtro corrisponde un valore del fattore di protezione nominale che indica il rapporto fra le concentrazioni dell'inquinante nell'atmosfera ambiente e nell'aria inspirata dall'operatore.

Per una valutazione dell' idoneo respiratore che si intende adottare si forniscono di seguito i valori dei fattori di protezione nominale per le diverse combinazioni facciale/filtro.

Nei casi in cui la protezione offerta dai respiratori a filtro non risultasse sufficiente, il ricorso a respiratori isolanti consente di raggiungere valori del fattore di protezione nominale sino a 10.000.

Con l'adozione di tali dispositivi le vie respiratorie dell'operatore sono isolate rispetto all'ambiente di lavoro in quanto l'aria per l'inspirazione proviene da una sorgente esterna all'ambiente stesso.

Nell'ambito dei lavori dello stesso CEN/TC 79, in linea cautelativa, l'attuale tendenza è di considerare accanto al fattore di protezione nominale, un fattore di protezione "reale" di valore pari alla metà di quello nominale. Ciò per tenere conto delle effettive situazioni "reali" che si possono verificare nei posti di lavoro in relazione all'imprecisione nell'indossamento del mezzo di protezione, ad una eventuale carenza di manutenzione dello stesso, ecc.

Poiché sappiamo che il limite massimo di esposizione, relativo ad una determinata sostanza, è dato dalla relazione: Limite massimo di esposizione = FP x TLV in cui FP è il fattore di protezione, si possono presentare le seguenti situazioni.

Se prendiamo in considerazione ad esempio la crocidolite (TLV 0,2 fibre/cm³) una semimaschera con filtro P3 offrirà una garanzia di protezione (per il lavoratore) sino alla concentrazione di 10 fibre/cm³, se ci riferiamo al fattore di protezione nominale, sino a 5 fibre/cm³ nel caso che il fattore di protezione sia "reale".

Per i lavori di bonifica, durante i quali vengono raggiunte solitamente concentrazioni elevate di fibre di amianto, vengono normalmente preferiti, in relazione alle condizioni microclimatiche favorevoli per l'indossatore, gli elettrorespiratori THP3 e TMP3. Se questi risultassero insufficienti per la garanzia di protezione che si deve raggiungere, possono essere utilizzati respiratori isolati.

In questo caso solo quelli autonomi con bombole di aria o di ossigeno compressi (autorespiratori) essendo difficile, soprattutto in relazione alle esigenze di mobilità degli operatori, l'utilizzo di respiratori isolati non autonomi (a presa d'aria esterna o ad adduzione di aria compressa).

Per una più completa descrizione della casistica degli apparecchi di protezione delle vie respiratorie si rimanda alle norme UNI EN 133 e UNI E 134 (1991).

Lavorazioni saltuarie.

Per i lavori saltuari (manutenzioni di controsoffittature, di impianti elettrici, ecc.) durante i quali sia possibile venire a contatto con materiali contenenti amianto non "friabile" e non sia evidente un rilascio di fibre nell'ambiente, l'uso di una semimaschera con filtro P3 si ritiene possa offrire sufficienti garanzie in relazione ad eventuali imprevisti che possono provocare concentrazioni di fibre di amianto momentaneamente elevate; tale respiratore non risulta inoltre inutilmente sovradimensionato in relazione proprio alla saltuarietà delle lavorazioni.

Se invece, per necessità operative, il materiale contenente amianto deve o può essere manomesso, la zona di manutenzione andrà ovviamente circoscritta; andrà quindi effettuata una valutazione ambientale, avvalendosi anche di dati riscontrati in situazioni analoghe, al fine di scegliere l' idoneo mezzo di protezione delle vie respiratorie.

Le successive fasi operative seguiranno l'iter previsto nei cantieri ove si effettua la bonifica dell'amianto.

Si fa infine presente che in base al decreto legislativo n. 475 del 4/12/92, i dispositivi di protezione individuale (DPI) commercializzati a partire dal 1/1/95 dovranno essere accompagnati dalla dichiarazione di conformità CE (il fabbricante dichiara che il DPI è conforme ai requisiti essenziali indicati dalla direttiva) e muniti del marchio CE.

Sino al 31/12/94 possono essere commercializzati i DPI prodotti entro il 1992 in base alle normative vigenti nazionali o di altri Paesi della Comunità europea.

Combinazione	Fatt. prot. nom.
Facciale filtrante P1 (FFP1) o semimaschera con filtro P1. . .	4
Facciale filtrante P2 (FFP2) o semimaschera con filtro P2. . .	12
Facciale filtrante P3 (FFP3) o semimaschera con filtro P3. . .	50
Maschera intera con filtro P1.	5
Maschera intera con filtro P2.	20
Maschera intera con filtro P3.	1000
Elettrorespiratore con maschera e filtro P1 (TMP1)	20
Elettrorespiratore con maschera e filtro P2 (TMP2)	100
Elettrorespiratore con maschera e filtro P3 (TMP3)	2000
Elettrorespiratore con cappuccio o casco e filtro P1 (THP1). . .	10
Elettrorespiratore con cappuccio o casco e filtro P2 (THP2). . .	20
Elettrorespiratore con cappuccio o casco e filtro P3 (THP3). . .	500

ALLEGATO 5. - SCHEDA PER L'ACCERTAMENTO DELLA PRESENZA DI MATERIALI CONTENENTI AMIANTO NEGLI EDIFICI

II - DATI ARTICOLARI
A - DATI SUL LOCALE ESAMINATO

Locale esaminato: _____

Piano: _____

Attività svolta nel locale: _____

Accesso al pubblico: SI NO

Orari e modalità di accesso del pubblico: _____

N. Occupanti: _____

Attività svolta nella stanza superiore: _____

Note:

Scheda per l'accertamento della presenza di materiali contenenti
amianto negli edifici

II - DATI PARTICOLARI
B - MATERIALI CHE RIVESTONO SUPERFICI APPLICATI A SPRUZZO
1 - Descrizione dell'installazione

Zona rivestita: soffitto pareti canalizzazioni

elementi strutturali al di sopra di
controsoffitti sospesi

altro: _____

Totale superficie rivestita mq: _____

- In caso di rivestimento del soffitto:

Tipo di soffitto: calcestruzzo pannellature

rivestito in metallo

Forma del soffitto: piatto a cupola a barile a shed

altro: _____

Altezza del soffitto mt: _____

Apparecchi di illuminazione: montati sulla superficie

sospesi incassati

- In caso di rivestimento delle pareti:

Tipo di pareti: calcestruzzo liscio calcestruzzo ruvido

muratura tavole d'intonaco

altro: _____

Friabilità: Friabile Compatto

Spessore medio cm: _____ Spessore uniforme: SI NO

Trattamenti superficiali: verniciatura incapsulamento

altro: _____

Sistema di riscald./ventilaz.: radiatori termoventilazione

altro: _____

Tipo di pavimento: cemento piastrelle legno moquette

altro: _____

Presenza di pannelli o tende che scorrono nel rivestimento: _____

Scheda per l'accertamento della presenza di materiali contenenti
amianto negli edifici

II - DATI PARTICOLARI

B - MATERIALI CHE RIVESTONO SUPERFICI APPLICATI A SPRUZZO

2 - Condizioni del materiale

2.1 - Qualità dell'installazione

Ridotta coesione interna: il materiale tende a separarsi in
strati

il materiale libera polvere se
lievemente strofinato

Ridotta aderenza al supporto: segni evidenti di distacco del
supporto

il materiale si muove su e giù
sotto la pressione manuale

2.2. - Integrità della superficie

Presenza di rotture e/o erosioni superficiali
(estensione superficie danneggiata (*): _____)

Presenza di frammenti pendenti

Presenza di detriti caduti sulle superfici orizzontali
sottostanti

2.3 - Cause presumibili del danneggiamento

- Degrado spontaneo
- Cause accidentali o vandaliche
- Interventi di manutenzione sugli impianti
- Interventi sulle strutture
- altre: _____

2.4 - Infiltrazioni d'acqua

- segni evidenti di infiltrazioni d'acqua
(estensione superficie danneggiata (*): _____)

Cause dell'infiltrazione: _____

3 - Cause potenziali di danneggiamento

3.1 - Correnti d'aria

- Presenza di bocchette di immissione rivolte contro il rivestimento
- Circolazione di aria forzata in spazi chiusi compresi tra il rivestimento e un controsoffitto o altra struttura

3.2 - Vibrazioni

- Macchine o attrezzature meccaniche: _____
- Fonti sonore: _____
- Autostrade
- Aeroporti

3.3. - Accessibilità

- Il materiale è interamente a vista
- Presenza di una barriera incompleta
(estensione della superficie a vista (*): _____)
- Presenza di una barriera completa
- Il materiale è accessibile solo per rari interventi di manutenzione
- Il materiale è accessibile per l'ordinaria manutenzione

((*) In percentuale della superficie rivestita)

Scheda per l'accertamento della presenza di materiali contenenti
amianto negli edifici

1 - Descrizione dell'installazione

Tipo di rivestimento:	Tubazioni	Caldaie, Serbatoi, ec
- Impasti di tipo gessoso	[]	[]
- Cartoni, feltri, ecc.	[]	[]
- Corde, tele, nastri, ecc.	[]	[]

Rivestimenti o trattamenti superficiali: _____

Friabilità: [] Friabile [] Compatto
Estensione della superficie rivestita: _____

2 - Condizioni del materiale

Presenza di rotture superficiali: _____

Estensione della superficie danneggiata: _____

Cause presumibili del danneggiamento: _____

3 - Accessibilità

Altezza delle strutture rivestite: _____

Presenza di una barriera: _____

Note:

Scheda per l'accertamento della presenza di materiali contenenti
amianto negli edifici

II - DATI PARTICOLARI

D - PANNELLI E ALTRI MATERIALI

1 - Descrizione dell'installazione

Tipo di materiale:	Pareti	Soffitto
- Pareti o soffitto in cemento/amianto	[]	[]
- Rivestimento con pannelli in cemento/amianto	[]	[]
- Rivestimento con cartoni o altri materiali a bassa densità	[]	[]

Rivestimenti o trattamenti superficiali: _____

Friabilità: [] Friabile [] Compatto

Estensione della superficie rivestita: _____

2 - Condizioni del materiale

Presenza di rotture superficiali: _____

Estensione della superficie danneggiata: _____

Cause presumibili del danneggiamento: _____

3 - Accessibilità

Altezza del materiale: _____

Presenza di una barriera: _____

Note:

Scheda per l'accertamento della presenza di materiali contenenti
amianto negli edifici

II - DATI PARTICOLARI
E - COPERTURE IN CEMENTO-AMIANTO

1 - Descrizione dell'installazione

Tipo di materiale: [] lastre ondulate [] lastre piene

[] altro:

Rivestimenti o trattamenti superficiali: _____

Friabilità: [] Friabile [] Compatto

Estensione della superficie della copertura: _____

Accessibilità dall'interno dell'edificio:

[] materiale confinato non accessibile

[] materiale non confinato accessibile dal sottotetto

[] materiale a vista

- se a vista: - altezza del materiale: _____

2 - Condizioni del materiale: superficie esterna

- Presenza di rotture evidenti con asportazione di materiale
- Presenza di sfaldamenti, crepe, rotture superficiali
- Presenza di detriti friabili negli scoli d'acqua e/o nei canali di gronda
- Fibre affioranti che si liberano strofinando manualmente la superficie

3 - Condizioni del materiale: superficie interna (se a vista)

- Presenza di rotture evidenti con asportazione di materiale
- Presenza di sfaldamenti, crepe, rotture superficiali
- Presenza di impianti o altre installazioni ancorati direttamente nel cemento-amianto
- Fibre affioranti che si liberano strofinando manualmente la superficie

Cause presumibili del danneggiamento:

- Degrado del materiale
- Interventi sulle strutture o sugli impianti
- Cause accidentali o vandaliche
- Altre: _____

Note:

NOTE AL DM 6/9/1994

Relativamente al presente D.M. si veda anche la Circolare esplicativa n. 7 del 12/04/1995.