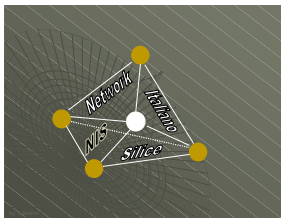


Gruppo di lavoro "Igiene Industriale " del Network Italiano Silice (NIS)

VALUTAZIONE DEL RISCHIO

DOCUMENTO DI LINEE GUIDA PER LA VALUTAZIONE DELL'ESPOSIZIONE PROFESSIONALE A "SILICE LIBERA CRISTALLINA".

Componenti:

Stesura e redazione del documento a cura di: Antonella Campopiano, Stefano Casciardi, Fulvio Cavariani, Marcello De Rossi, Carla Fanizza, Emma Incocciati, Piero La Pegna, Achille Marconi, Stefano Massera, Antonio Massola, Diego Rughi, Giuseppina Scancarello, Marco Vincentini.

Composizione del Gruppo Igiene Industriale del NIS: Piero Altarocca, Claudio Arcari, Antonella Campopiano, Stefano Casciardi, Fulvio Cavariani, Paolo Clerici, Marcello De Rossi, Carla Fanizza, Marcello Ferdinandi, Gabriele Fornaciai, Walter Gaiani, Emma Incocciati, Piero La Pegna, Massimo Magnani, Achille Marconi, Stefano Massera, Antonio Massola, Giovanni Pecchini, Diego Rughi, Giuseppina Scancarello, Giuseppe Spagnoli, Pieralberto Trentini, Uberto Verdel, Marco Vincentini, Carlo Zecchi, Angelo Giovannazzi.

INDICE

1 INTRODUZIONE 4
1.1 Premessa 4
1.2 Scopo delle Linee Guida NIS 4
1.3 Riferimenti 4
1.3.1 Leggi, Decreti 5
1.3.2 Normative 5
1.4 Terminologia 5
1.4.1 Definizioni 5
1.4.2 Abbreviazioni 7

2 CONSIDERAZIONI PRELIMINARI SUL CAMPIONAMENTO 9

3 PROCEDURA PER ESEGUIRE IL CAMPIONAMENTO 11
3.1 Strumentazione e modalità operative 11
3.1.1 Pompe aspiranti 11
3.1.2 Selettori per il prelievo della frazione respirabile 11
3.1.3 Orientamenti per l'uso dei filtri a membrana per il monitoraggio ambientale 11
3.1.4 Pesatura dei filtri 16
3.1.5 Attrezzature di corredo 16
3.1.6 Predisposizione della linea di campionamento 17
3.1.7 Controllo della portata 17
3.1.8 Posizionamento sul lavoratore 18
3.1.9 Inizio del campionamento 18
3.1.10 Termine del campionamento 18
3.1.11 Annotazioni ed operazioni successive al campionamento 19
3.1.12 Trasmissione dei campioni al Laboratorio 19

4 ANALISI PER LA DETERMINAZIONE DELLA SLC SU FILTRO 20
4.1 Tecniche analitiche per il dosaggio della SLC su filtro 20
4.1.1 IRTF e DRX: principi e metodi di riferimento 20
4.1.2 IRTF e DRX: interferenze 21
4.1.3 Preparazione delle curve di taratura 23
4.1.4 Strategie di campionamento in relazione alle modalità di analisi adottate 23
4.2 Approccio metodologico alla pianificazione di un'indagine 28
4.3 Validazione di un metodo e calcolo dell'incertezza di misura 30

5 VALUTAZIONE DEI RISULTATI 31
5.1 Calcolo della concentrazione mediata nel tempo (Time Weighted Average - TWA) 31
5.2 Calcolo dell'indice di rischio (Ir) 32
5.3 Calcolo di Ir per esposizione multifattoriale 32
5.4 Confronto dei valori sperimentali con i VLE 32
5.4.1 Appendice C 33
5.4.2 Appendice D 33
5.5 Considerazioni finali 34

INTRODUZIONE AGLI ALLEGATI A-E 36

ALLEGATO A - ANALISI DELLA SLC: ILLUSTRAZIONE DEI POSSIBILI APPROCCI AL CALCOLO DELL'INCERTEZZA DI MISURA 37
A.1 Calcolo dell'incertezza di misura secondo l'approccio metrologico 37
A.2 Calcolo dell'incertezza di misura secondo l'approccio olistico 37
A.3 Calcolo dell'incertezza di misura secondo l'approccio empirico (relazione di horwitz) 37
A.4 La norma UNI EN 482: incertezza globale e requisiti di prestazione dei metodi di prova 38
A.5 Misura della ripetibilità 38
A.6 Analisi della SLC aerodispersa 38

ALLEGATO B - APPROCCI POSSIBILI PER CONFRONTARE I VALORI DI ESPOSIZIONE MISURATI CON I VLE. 43
B.1 Condizioni per le quali il VLE si può considerare superato o rispettato 43
B.2 Distribuzione dei dati di concentrazione degli agenti chimici 44
B.2.1 Considerazioni preliminari sui criteri statistici 44
B.3 Valutazione dell'esposizione professionale secondo il NIOSH (1977) 44
B.4 Confronto dei dati secondo il Test One-Sided Tolerance Level (Tuggle, 1982) 47
B.5 Accortezze nell'uso delle procedure statistiche 49
B.5.1 Rappresentatività dei valori di esposizione misurati. 49
B.5.2 Persone da sottoporre a campionamento. 49
B.5.3 Valutazione dei risultati per attività particolari 50
B.5.4 Scelta della procedura statistica 50
B.5.5 Ulteriori considerazioni sulla possibilità di fare asserzioni errate 50

ALLEGATO C - PROPOSTA DI APPROCCIO METODOLOGICO PER LA DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI SLC IN CAMPIONI MASSIVI 52
C.1 Procedure per il campionamento e l'analisi 52
C.1.1 Campionamento 52
C.1.2 Preparazione del campione 53
C.1.2.1 Macinazione 53
C.1.2.2 Setacciatura 54
C.1.2.3 Determinazione della distribuzione dimensionale 55
C.2 Interferenze 56
C.3 Preparazione dei campioni di riferimento e di lavoro. 57
C.4 Rette di calibrazione 57
C.5 Limite di determinabilità, precisione e accuratezza 58

ALLEGATO D - PROPOSTA DI MODULISTICA PER LA RACCOLTA DEI DATI DI CAMPIONAMENTO DELLA SLC 59
D.1 Modulo raccolta dei dati relativi allo stabilimento e al rilievo 60
D.1.1 Descrizione del modulo raccolta dei dati relativi allo stabilimento e al rilievo 61
D.2 Modulo di Raccolta dei dati di taratura - campionamento 62
D.2.1 Descrizione del modulo raccolta dei dati di taratura - campionamento 63
D.3 Promemoria dei materiali e delle fasi lavorative 65

ALLEGATO E - DETERMINAZIONE DELLA SILICE LIBERA CRISTALLINA AERODISPERSA: RAPPORTO DI PROVA 66
E.1 Rapporto di trasmissione dati di campionamento 67
E.2 Rapporto di prova 68
E.3 Elenco delle indicazioni contenute nei rapporti di prova 70
E.3.1 Premessa 70
E.3.2 Informazioni generali 70
E.3.3 Dati su prelievo e campione 70
E.3.4 Dati sulla procedura di prova 71
E.3.5 Risultati della prova 71
E.3.6 Firmatari 71

BIBLIOGRAFIA 72
Citazioni riferite al testo 72
Citazioni riferite agli allegati 78

1 INTRODUZIONE

1.1 *Premessa*

Il problema dell'esposizione a Silice Libera Cristallina (SLC) nei luoghi di lavoro è particolarmente rilevante, essendo questo agente di rischio presente in numerose attività lavorative. La SLC è infatti estremamente comune in natura e utilizzata in una vasta gamma di prodotti a uso civile e industriale.
La pericolosità di tale agente, già nota da tempo, è stata recentemente rivalutata dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC 1997), che ha classificato quarzo e cristobalite nel gruppo 1 (*l'agente è cancerogeno per l'uomo*) nel caso dell'esposizione negli ambienti di lavoro.
Nonostante l'Unione Europea non abbia ancora preso in considerazione la classificazione di cancerogenicità della SLC, alcuni paesi l'hanno già introdotta nella lista nazionale dei cancerogeni, applicando in tal modo a questa sostanza i principi della specifica Direttiva europea e stabilendo un Valore Limite di soglia (VLE). La classificazione di cancerogenicità della IARC è stata adottata dalla Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale (CCTN), ma tale decisione ancora non è stata pubblicata formalmente. La classificazione IARC ed il dettato normativo, a livello comunitario e nazionale, inducono comunque a raccomandare che tale sostanza sia trattata e valutata, all'interno degli ambienti di lavoro, con la massima attenzione e scrupolosità.
D'altro canto, la valutazione del rischio da esposizione a SLC presenta molteplici difficoltà, dovute sia ad evidenti problematiche tecnico-operative, sia ad aspetti normativi ed organizzativi da troppo tempo lasciati irrisolti. A titolo di esempio possiamo ricordare:

- ✓ la mancanza di Valori Limite di Esposizione Professionale (VLE) nazionali per le diverse forme di SLC;
- ✓ l'assenza di orientamenti istituzionali riguardo alla conformità alle nuove definizioni ISO/CEN/ACGIH dei sistemi di campionamento per la frazione respirabile delle polveri aerodisperse;
- ✓ la mancanza di raccomandazioni sulle tecniche analitiche per la determinazione quali-quantitativa della SLC nei campioni aerei e nei campioni massivi;
- ✓ l'inesistenza di programmi di controllo di qualità per le valutazione delle prestazioni dei laboratori.

Per affrontare in particolare gli aspetti della valutazione del rischio da inalazione a SLC si è costituto nell'ambito del Network Italiano Silice (NIS) un gruppo di lavoro con lo specifico compito di proporre le seguenti linee guida.

1.2 *Scopo delle Linee Guida NIS*

Il presente elaborato propone delle Linee Guida operative contenenti il punto di vista del Gruppo "Igiene Industriale" del NIS sul problema dell'accertamento del rischio da esposizione a SLC: l'auspicio è che il lavoro svolto possa fornire utili indicazioni a tutti gli operatori pubblici e privati impegnati in tale attività.
Seguendo per quanto possibile le indicazioni delle norme europee e nazionali vigenti, tali Linee Guida forniscono suggerimenti pratici sui temi della strategia di campionamento, sui sistemi di prelievo delle frazioni dimensionali delle polveri aerodisperse, sulle tecniche analitiche applicabili e sui loro vantaggi e svantaggi, sulla trattazione statistica dei dati, e sui sistemi di valutazione della conformità con il VLE.

1.3 *Riferimenti*

Di particolare rilievo ai fini della redazione delle Linee Guida NIS sono i riferimenti legislativi e normativi di seguito elencati.

1.3.1 Leggi, Decreti

- ✓ D. Lgs. 19 settembre 1994, n. 626 - Attuazione delle direttive comunitarie 89/391/CEE, 89/654/CEE, 89/655/CEE, 89/656/CEE, 90/269/CEE, 90/270/CEE, 90/394/CEE, 90/679/CEE riguardanti il miglioramento della sicurezza e della salute dei lavoratori durante il lavoro. G.U. n.265, s.o. n. 141 del 12 novembre 1994.
- ✓ D. Lgs. 2 febbraio 2002, n. 25, - Attuazione della direttiva 98/24/CE sulla protezione della salute e della sicurezza dei lavoratori contro i rischi derivanti da agenti chimici durante il lavoro. G.U. n. 57 del 8 marzo 2002.

1.3.2 Normative

- ✓ Comitato Europeo di Normazione (CEN). EN 13205 - Workplace Atmospheres - Assessment of Performance of Instruments for Measurement of Airborne Particle Concentrations. CEN, Brussels, April 1998.
- ✓ ISO/DIS 15767/2000: Workplace Atmospheres – Controlling and characterizing errors in weighing collected aerosols.
- ✓ UNI CEI ENV 13005:2000, "Guida all'espressione dell'incertezza di misura"
- ✓ Norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025: Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e taratura. 2000.
- ✓ UNI EN 1232:1999 - Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Pompe per il campionamento personale di agenti chimici. Requisiti e metodi di prova.
- ✓ UNI EN 12919:2001 - Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Pompe per il campionamento di agenti chimici con portate maggiori di 5 l/min. Requisiti e metodi di prova.
- ✓ UNI EN 12919:2001 - Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Terminologia.
- ✓ UNI EN 481:1994 - Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Definizione delle frazioni granulometriche per la misurazione delle particelle aerodisperse.
- ✓ UNI EN 482:1998 - Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Requisiti generali per le prestazioni dei procedimenti di misurazione degli agenti chimici.
- ✓ UNI EN 689:1997 - Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Guida alla valutazione dell'esposizione per inalazione a composti chimici ai fini del confronto con i valori limite e strategia di misurazione.
- ✓ UNICHIM. Ambienti di lavoro-Determinazione della frazione respirabile delle polveri atmosferiche Metodo N. 285, Ed. 2003

1.4 *Terminologia*

1.4.1 Definizioni

Ai fini della presente linea guida si applicano le seguenti definizioni, tratte dalle norme indicate in parentesi quadre ed elencate nella nota[1]

Analita: componente del campione d'aria che alla fine viene direttamente o indirettamente determinato [1].

Campione d'aria: prodotto di un procedimento di campionamento dell'aria [1].

---

[1] Le norme da cui sono tratte le definizioni sono:

[1] **UNI EN 1540**. Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Terminologia. Ente Nazionale Italiano di Unificazione, Milano, 2001.

[2] **UNI EN 481**. Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Definizione delle frazioni granulometriche per la misurazione delle particelle aerodisperse. Ente Nazionale Italiano di Unificazione, Milano, 1994.

[3] **UNICHIM, Manuale n. 151**. Campionamenti e analisi di flussi gassosi convogliati. Terminilogia. Associazione per l'Unificazione nel Settore dell'Industria Chimica, Milano, 1988.

Campionamento dell'aria: operazione consistente nella raccolta, rimozione o isolamento di una quota parte di un volume d'aria di notevoli dimensioni. Può includere il simultaneo isolamento di componenti selezionati [1].

Campione personale: prodotto dell'operazione di campionamento personale [1].

Campionatore personale: dispositivo fissato su di un operatore che campiona aria nella zona di respirazione [1].

Campionamento personale: operazione consistente nel campionare aria, effettuata utilizzando un campionatore personale [1].

Campione statico: prodotto di un'operazione di campionamento statico [1].

Campionatore statico: dispositivo, non fissato all'operatore, che campiona aria in una particolare posizione [1].

Campionamento statico: operazione di campionamento dell'aria, effettuata impiegando un campionatore statico [1].

Ciclone: dispositivo atto a separare le particelle contenute in un fluido per effetto della forza centrifuga [3].

Determinazione gravimetrica: misurazione a mezzo di pesata [3].

Diametro aerodinamico di particella: diametro di una sfera di massa volumica 1 g/cm^3, con la stessa velocità terminale della particella sotto l'azione della forza gravitazionale in aria calma nelle stesse condizioni di temperatura, pressione e umidità relativa [2].

Distribuzione granulometrica: percentuale relativa in peso o numero di particelle di ciascuna frazione a differente dimensione [3].

Esposizione (per inalazione): situazione nella quale un agente chimico o biologico è presente nell'aria che viene inalata da una persona [1].

Filtro micropori: membrana da circa 150 μm di spessore con pori o fori di dimensioni precise, per rimuovere le particelle solide da un gas o da un liquido [3].

Flussimetro (o flussometro): apparecchio per la misura della portata di un fluido, espressa comunemente in unità di volume per unità di tempo [3].

Frazione inalabile: la frazione in massa delle particelle aerodisperse totali che viene inalata attraverso il naso e la bocca [2].

Frazione respirabile: la frazione in massa delle particelle inalate che penetra nelle vie respiratorie non ciliate [2].

Goniometro: strumento per la misurazione degli angoli; usato in diffrattometria [3].

Grafico di taratura: rappresentazione grafica di una funzione riferita ad un sistema di coordinate (per lo più coordinate cartesiane). Il grafico di taratura è ottenuto eseguendo una serie di misure e riportando in ascisse quantità note del composto in esame e in ordinate i valori indicati dalle apparecchiature di misura [3].

Granulometria: misura delle dimensioni dei granuli che costituiscono un aggregato. È eseguita generalmente per setacciatura o sedimentazione. È anche sinonimo di distribuzione granulometrica [3].

Interferente: ogni componente del campione d'aria, escluso/i il/i costituente/i da determinare, che influenzi la lettura dello strumento [1].

Limite di rivelabilità: minima quantità della grandezza da misurare che è possibile determinare con l'apparecchio o con il metodo di misura adottato [3].

Linea di prelevamento: insieme delle apparecchiature necessarie per il campionamento delle emissioni [3].

Materiale disperso: sostanza distribuita in particelle, di solito di dimensioni abbastanza piccole in un mezzo continuo, in modo da costituire un sistema eterogeneo [3].

Materiale particellare: qualsiasi sostanza dispersa, solida o liquida, nella quale i singoli componenti sono più grandi delle singole piccole molecole (circa 0,0002 μm di diametro) ma più piccole di 500 μm. Queste particelle in questo campo di grandezze hanno un tempo di vita allo stato di sospensione nell'aria da alcuni secondi ad alcuni mesi. Altri termini per definire il materiale particellare sono: polvere, fumo, fuliggine, aerosol, bruma, nebbia [3].

Matrice: natura del materiale particellare [3].

Mezzo filtrante: materiale poroso usato per rimuovere le particelle solide da un liquido o gas [3].

Particelle aerodisperse totali: tutte le particelle circondate dall'aria in un dato volume di aria [2].

Soluzione: miscela omogenea di due o più componenti, chimicamente ben definiti uno dei quali (solvente) è di solito in quantità preponderante rispetto agli altri (soluti) [3].

Soluzione madre: soluzione concentrata considerata stabile nel tempo, dalla quale se ne preleva una parte che viene diluita al momento di effettuare l'analisi, perché instabile alla concentrazione richiesta dal metodo [3].

Valore limite: valore numerico di riferimento per la concentrazione di un agente chimico o biologico nell'aria [1].

Zona respiratoria: spazio attorno al viso dell'operatore, nel quale respira. Ai fini tecnici una definizione più precisa è la seguente: emisfero (generalmente del raggio di 0,3 m), che si estende davanti al viso della persona, centrato sulla metà del segmento che unisce le due orecchie; la base dell'emisfero è il piano che passa attraverso questo segmento, la parte superiore della testa e la laringe [1].

1.4.2 Abbreviazioni

ACGIH: American Conference of Governmental Industrial Hygienists

AEC: U. S. Atomic Energy Commission

BMRC: British Medical Research Council

CCTN: Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale

CEN: Comitato Europeo di Normazione (Comité Européen de Normalisation)

D. Lgs.: Decreto Legislativo

DC Dispersione cromatica

DRX: Diffrattometria dei raggi X

DSG: Deviazione Standard Geometrica

GOE: Gruppo Omogeneo di Esposizione

HEG: Homogeneous Exposure Group

IARC: Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (International Agency for Research on Cancer)

I_r: Indice di rischio corrispondente all'indice indicato nella norma UNI 689

IR: Infrarossa (di spettroscopia)

IRTF: Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier

ISO: International Standardization Organization

LASL: Los Alamos Scientific Laboratory

LDR Limite di rivelabilità

LDQ Limite di quantificabilità

MG: Media Geometrica

ν: Media Aritmetica

NIOSH: National Institute for Occupational Safety and Health

NIS: Network Italiano Silice

OEA: Occupational Exposure Assessement

OEC: Occupational Exposure Concentration

OSHA: Occupational Safety and Health Administration

SLC: Silice libera cristallina

TLV®: Threshold Limit Value

TWA: Time Weighted Average

VLE: Valore Limite di Esposizione

2 CONSIDERAZIONI PRELIMINARI SUL CAMPIONAMENTO

I fattori che influenzano l'esposizione lavorativa includono: il tipo di lavorazione, la sua ubicazione, la durata, la frequenza, i materiali usati, l'ubicazione, i sistemi di controllo/abbattimento degli agenti inquinanti.
Mentre per una buona parte delle attività produttive è ragionevole ritenere che le condizioni di esposizione siano abbastanza ripetitive ed omogenee, in alcuni specifici cicli tecnologici, quali ad esempio quello delle costruzioni edilizie, esistono oggettive difficoltà per l'impostazione di una strategia di campionamento e per la stessa esecuzione dei campionamenti.
Avendo quale punto di riferimento la norma UNI EN 689, per i casi che maggiormente si discostano dalla normalità, l'esperienza professionale può rendere più agevole la scelta della corretta strategia di indagine. In ogni caso qualsiasi decisione deve rispettare i principi della rappresentatività degli effettivi livelli di esposizione, anche dal punto di vista statistico e della analizzabilità dei campioni con appropriato livello di affidabilità. Nel caso della SLC la procedura di valutazione del rischio può essere articolata secondo lo schema di figura 1.

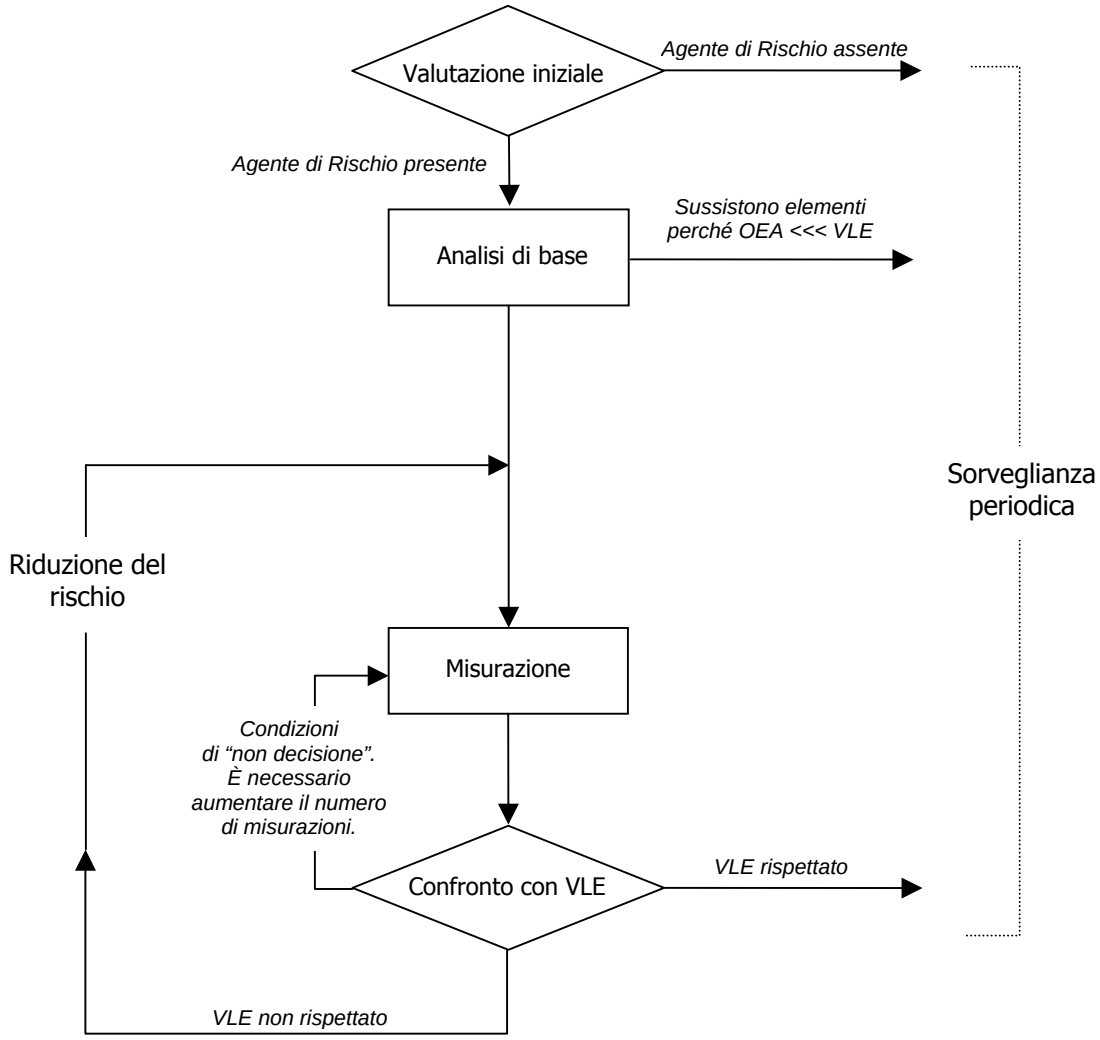


Figura 1 –valutazione del rischio

Per quanto riguarda la strategia di approccio la prima considerazione è che il tipo di rilievi dipende anche dalla prossimità stimata al VLE. Nell'analisi di base potranno, ad esempio, essere utilizzati rilievi spot con metodi analitici più speditivi per la rapida verifica dell'esposizione. Altre possibilità

possono prevedere l'effettuazione di misure limitatamente ai "casi peggiori", oppure in prossimità della fonte di emissione. In linea teorica più prossimi siamo al VLE e maggiore sarà l'accuratezza da osservare. Nella progettazione della strategia, in funzione della finalità prefissa, possiamo eseguire tipologie di misura anche assai diverse tra loro:

- Valutazione della esposizione professionale (OEA)
- Misurazioni periodiche per controllare regolarmente se le condizioni di esposizione siano cambiate e che le misure di controllo restino efficaci

Le misure periodiche sono sostanzialmente dirette ad obiettivi di lungo termine, con programmi di monitoraggio adattati alle singole realtà, al fine di avere le informazioni necessarie per un efficace controllo. Pur se la norma UNI 689 prevede la possibilità di misurazioni in punti fissi[2], va comunque detto che i campioni prelevati per quanto possibile all'altezza delle vie respiratorie[3] con dispositivi di campionamento applicati al corpo degli addetti[4], permettono di ottenere risultati maggiormente rappresentativi dell'esposizione. Per questo motivo si ritiene che la verifica del livello di esposizione debba essere effettuata impiegando sistemi di misurazione di tipo personale.

Per quanto riguarda i criteri di scelta dei lavoratori da sottoporre a campionamento, si rimanda a guide e manuali noti facilmente accessibili nella letteratura specifica. Tuttavia è conveniente riferirsi alla norma UNI 689[5] anche per questo aspetto. Da questo punto di vista gli specifici indirizzi di campionamento sono intrinsecamente connessi ai criteri di valutazione, in particolare per quanto riguarda i criteri delle appendici C e D proposti dalla norma e ripresi in queste linee guida al capitolo 5, al quale pertanto si rimanda. Ai fini dell'individuazione degli addetti per le misurazioni di esposizione, l'approccio consigliato è quello di suddividere l'insieme del personale esposto in gruppi omogenei rispetto all'esposizione (GOE). Di norma, a partire da mansioni simili e dalla conoscenza del ciclo produttivo, si individua un gruppo di persone all'interno del quale si effettuano campionamenti rappresentativi dell'intero gruppo. Il vantaggio di questo approccio è la possibilità di selezionare sottogruppi contraddistinti da una valore di esposizione simile e contemporaneamente di ricondurre i campionamenti ad un numero accettabile. Resta quindi di fondamentale importanza la valutazione della effettiva omogeneità del gruppo prescelto, che si verifica sulla base del valore assunto da un parametro statistico che è la deviazione standard geometrica (DSG) dell'insieme dei dati del gruppo. Il numero di persone selezionate per le misure ed il numero di misure stesse sarà quindi commisurato ai parametri della distribuzione (normalmente media geometrica e deviazione standard geometrica) in rapporto al VLE di riferimento. Si conviene che un valore di riferimento verosimile per la DSG non debba essere superiore a 2, anche se non è infrequente trovare nei luoghi di lavoro anche DSG>2. Comunque sia, tale parametro ci consente di stimare il grado di variabilità di un gruppo omogeneo e quindi di trarre delle considerazioni anche sulla scelta operata. Nei casi in cui le caratteristiche delle attività lavorative non consentano di individuare raggruppamenti omogenei di addetti ai fini della valutazione del livello si esposizione, dovrà essere adottata un'appropriata strategia di misurazioni, la quale dovrà in ogni caso attenersi ai principi generali illustrati nella norma EN 689, facendo particolare attenzione alle raccomandazioni riportate nel capitolo 5.

[2] norma UNI 689 par. 5.2.2

[3] norma UNI 689 par. 5.2.2

[4] norma UNI 689 par. 5.3

[5] Il rispetto dei criteri indicati dalla norma UNI 689 in proposito va considerato come condizione "requisiti minimi" per eseguire la valutazione; in condizioni ottimali ci si può riferire ai criteri adottati dal NIOSH in merito alla strategia di campionamento

3 PROCEDURA PER ESEGUIRE IL CAMPIONAMENTO

3.1 *Strumentazione[6] e modalità operative*

Quanto di seguito riportato si riferisce alle caratteristiche e alle modalità di impiego della strumentazione da usare ai fini del campionamento.

3.1.1 Pompe aspiranti

Le pompe da usare per il campionamento personale devono possedere le caratteristiche indicate nella norma UNI EN 1232 (1999) e in particolare:

- un sistema automatico per il controllo della portata in grado di mantenere la portata volumetrica costante, con una variazione massima del $\pm$ 5%;
- un indicatore di malfunzionamento, il quale al termine del campionamento indichi l'interruzione o la riduzione del flusso d'aria, oppure un interruttore automatico che blocchi l'aspirazione quando il flusso della pompa si riduce o si interrompe;
- un sistema per la regolazione della portata che possa essere azionato solo con l'aiuto di un dispositivo (per esempio con un cacciavite) o di un programma elettronico, in modo che sia impedita una involontaria variazione della portata durante l'impiego;
- un sistema di attenuazione delle pulsazioni, che non devono essere maggiori del 10% della portata;
- un motore elettrico alimentato da batteria in grado di funzionare continuativamente per almeno 8 ore, con substrato filtrante inserito nella linea di campionamento;
- una massa complessiva che, includendo batterie e sistemi di fissaggio integrati, sia di circa 1 kg.

Se si sospetta che le batterie dei campionatori personali non siano al pieno dell'efficienza, onde evitare spiacevoli inconvenienti in sede di sopralluogo, si consiglia di effettuare una prova di funzionamento adottando le stesse condizioni (tempi, flussi e selettori provvisti di filtro) che verranno impiegate durante il campionamento. Se alla fine del periodo di prova il flusso impostato è variato meno del 5%, ricaricare ed utilizzare la batteria, altrimenti sostituirla.

3.1.2 Selettori per il prelievo della frazione respirabile

L'idea di polvere respirabile fu originalmente formulata dal British Medical Research Council (BMRC) che, nel 1952, elaborò una definizione di polvere respirabile identificandola come la concentrazione in massa delle particelle che passavano oltre un elutriatore orizzontale con un taglio o *cut-off* (diametro a cui si ha il 50% di penetrazione o d_{50}) approssimativamente eguale alla dimensione di taglio operato dalla regione di scambio gassoso. Lo stesso riferimento fu adottato dalla Conferenza Internazionale sulle Pneumoconiosi di Johannesburg nel 1959. Nel 1961 la U.S. Atomic Energy Commission (AEC) ed il Los Alamos Scientific Laboratory (LASL) formularono la loro versione di polvere respirabile, conosciuta come la curva AEC-LASL che rappresentava un modello di penetrazione delle particelle nella regione alveolare migliore di quello proposto dalla BMRC. Nel 1968 la convenzione di campionamento

Convenzione	*cut-off* (50%)	*Anno di riferimento*
BRMC	5,0 μm	1952
AEC-LASL	3,5 μm	1961
ISO-CEN-ACGIH	4,0 μm	1984

Tabella 1 – *dimensione del cut-off aerodinamico per le tre definizioni di curva respirabile*

[6] L'impiego di riferimenti a prodotti e marche specifici non implica alcuna associazione, affiliazione, cooperazione o sponsorizzazione da parte del Network Italiano Silice ed è finalizzato unicamente a scopo illustrativo, in relazione ai loro requisiti di prestazione.

dell'AEC fu adottata dall'ACGIH. Sulla base di questi riferimenti sono stati sviluppati nella pratica essenzialmente due tipi di campionatori per la frazione respirabile, aventi una diversa dimensione di cut-off, ma basati ambedue sul principio di separazione ciclonica: il ciclone di tipo Casella o SIMPEDS (BMRC) avente la dimensione di taglio a 5 μm e il ciclone di nylon (ACGIH) con una dimensione di taglio a 3,5 μm. Successivamente, in questi ultimi anni, da parte dell'International Standardization Organization (ISO), del Comité Européen de Normalization (CEN) e della stessa ACGIH, é stata effettuata una revisione generale dei precedenti criteri e sono state concordemente elaborate nuove definizioni delle frazioni di aerosol di interesse sanitario, nonché dei requisiti necessari per il loro campionamento. Per il campionamento della frazione respirabile la dimensione di cut-off è stata posta a 4,0 μm. Tali criteri sono stati adottati e pubblicati dall'UNI nel 1994. Le caratteristiche dei campionatori utilizzati per il prelievo della frazione respirabile di un aerosol sono definite in termini di efficienza di campionamento, espressa in funzione del diametro aerodinamico delle particelle. La differenza principale tra le tre convenzioni è nel valore del taglio particellare al 50% (tabella 1), che corrisponde alla dimensione delle particelle che il supporto campionatore raccoglie con una efficienza del 50%. Tale valore costituisce uno dei parametri più importanti nella caratterizzazione dei cicloni usati per la captazione della frazione respirabile.

I campionatori per la frazione respirabile sono generalmente composti di due stadi. Il primo (preselettore) simula le vie respiratorie superiori a seconda della curva di penetrazione adottata, il secondo (filtro) cattura con una elevata efficienza tutto ciò penetra oltre il primo stadio e rappresenta la frazione di particelle che entra, senza necessariamente depositarsi completamente, nella zone alveolari. Il sistema preselettore più utilizzato per il campionamento di aerosol respirabile è basato sul funzionamento del ciclone. I cicloni sono separatori centrifughi in grado di selezionare e frazionare le particelle di un aerosol. Sotto l'azione della forza centrifuga le particelle contraddistinte da un diametro aerodinamico maggiore urtano le pareti interne del selettore, accumulandosi poi sul fondo dello strumento; le particelle corrispondenti alla frazione respirabile, al contrario delle precedenti, seguendo il flusso d'aria, vengono trasportate e raccolte dal secondo stadio del campionatore, la membrana filtrante.

Ai fini del prelievo della frazione respirabile di un aerosol, è necessario impiegare un dispositivo che permetta di prelevare tale frazione conformemente ai criteri definiti dalla norma UNI EN 481 e che soddisfi i requisiti prestazionali indicati nella norma UNI EN 13205. Tra questi dispositivi, oltre ai diversi tipi di cicloni tradizionali (del tipo Dorr-Oliver o Higgins-Dewell) che lavorano a portate tra 1,7 e 2,2 L/min, attualmente sono disponibili sul mercato altri strumenti di più recente concezione che consentono di campionare a portate superiori: il ciclone GK 2.69, che opera ad una portata di 4.2 L/min e per il momento alloggia un filtro di prelievo da 37 mm, il campionatore CIP 10, che lavora alla portata di 10 L/min raccogliendo la polvere su tampone di schiuma poliuretanica, ed il selettore multi-inlet GS3 alla portata di 2,75 L/min.

Benché gli ultimi due tipi di strumenti offrano la possibilità di prelevare volumi di aria notevolmente maggiori, restano le difficoltà associate alla rideposizione su substrato da 25 mm del materiale raccolto dal filtro da 37 mm, ed il rischio di ottenere uno strato di polvere troppo denso e scuro, soprattutto con il CIP 10. L'eccesso di polvere, infatti, potrebbe indurre un effetto matrice e problemi di assorbimento di massa per la DRX e fornire un deposito che risulta opaco ai raggi infrarossi. Alcuni di questi problemi sono stati identificati anche nella recente revisione del metodo di riferimento per la frazione respirabile delle polveri aerodisperse dell'UNICHIM (UNICHIM, 2006).

Dei dispositivi di campionamento del tipo Dorr-Oliver o Higgins-Dewell, utilizzati su larga scala e da molto tempo, sono noti pregi e difetti; diversamente avviene per altri selettori di più recente e meno diffuso impiego. Riguardo al sistema di prelievo GS3, in considerazione del notevole impiego anche in campo nazionale, è opportuno riepilogare le informazioni disponibili: i dati sperimentali ottenuti in occasione del suo sviluppo risultano conformi ai requisiti previsti dagli standard UNI EN 13205 (Gautam e Sreenath, 1997); nella letteratura tecnico-scientifica non sono disponibili indagini in cui sia stato utilizzato questo strumento; il GS3 non è indicato nei metodi di riferimento forniti dai più autorevoli enti che operano nel campo dell'igiene industriale (NIOSH, HSE, INRS, OSHA). D'altro canto, in ambito nazionale sono disponibili informazioni relative ad alcune esperienze sul campo, che esaminano con approcci differenziati le prestazioni del selettore e dei metodi analitici (Braglia et al, 2005; Vicentini et al, 2006; Scancarello et al, 2006), mettendo in luce alcune caratteristiche prestazionali del selettore. Questi risultati contribuiscono a fornire una base di dati preliminare, che necessita di ulteriori approfondimenti. In considerazione del relativamente recente utilizzo, è auspicabile adottare analoga cautela nel giudizio su tutti i selettori di nuova concezione.

Il ricorso a dispositivi di prelievo che operano a portate più elevate è determinato dall'esistenza di situazioni in cui la concentrazione di SLC respirabile è molto bassa e molto vicina al valore del

limite di esposizione (VLE) attualmente considerato come riferimento (0,050 mg/m^3) oppure del valore del TLV recentemente fissato dall'ACGIH (0,025 mg/m^3). Se il VLE viene ridotto senza aumentare il volume di aria prelevato, diminuisce la quantità di analita da misurare sul filtro di campionamento, rendendo più elevata l'imprecisione delle misure. Per un carico pari a 26 µg di quarzo in corrispondenza del VLE di 0,025 mg/m^3 (prelievo di 8 ore) oppure pari a 13 µg (prelievo di 4 ore) è verosimile l'ottenimento di deviazioni standard relative (RSD) che superano il massimo valore dell'incertezza globale raccomandato dagli standard europei. Tale situazione viene mostrata sinteticamente nella Tabella 2, in cui sono riportate le masse di SLC respirabile corrispondenti ai valori di diversi TLV in relazione ai tempi di campionamento di 4 e 8 ore.

Limite di esposizione (mg/m^3)	Campionamento di 8 ore (µg)	Campionamento di 4 ore (µg)
0.1	106	53
0.05	53	26
0.025	26	13

Tabella 2 - *Massa di SLC misurata sul filtro in corrispondenza di diversi valori del TLV, con campionamenti di 8 e 4 ore.*

In base alle caratteristiche prestazionali sperimentali dei vari sistemi di campionamento e degli approfondimenti scientifici reperibili in letteratura, e considerando gli attuali orientamenti degli enti normatori CEN e ISO (CEN, 2006; ISO, 2006), appaiono appropriati al prelievo per la determinazione della SLC respirabile gli strumenti riportati nella Tabella 3 con le specifiche portate di lavoro. Si raccomanda che la decisione nella scelta dello strumento avenga affidata ad un igienista industriale, il quale, in relazione alle specifiche caratteristiche delle varie situazioni lavorative sottoposte ad indagine, dovrà tenere in considerazione anche le potenziali limitazioni indicate in precedenza.

Tipo di strumento	Ciclone tipo Dorr-Oliver	Ciclone tipo Higgins-Dewell	Ciclone tipo GK	Ciclone tipo multi-inlet	Ingresso rotante	Ciclone alluminio
	Dorr-Oliver [a]	Casella e SKC	GK 2.69[b]	GS3	CIP-10[c]	SKC Al Cyclone[d]
Portata (L/min)	**1,7**	**2,2**	**4,2**	**2,75**	**10**	**2,5**

Tabella 3 – *Portate di campionamento dei vari sistemi di prelievo della frazione respirabile per ottenere la conformità allo standard UNI EN 481.* (a) *modello in plastica conduttiva (b) raccoglie su filtro con diametro da 37 mm (c) raccoglie su schiuma poliuretanica; (d) può usare filtri da 25 e da 37 mm*

Ciclone	Portata (L/min)	Efficienza di campionamento	Criticità	Citato in
Dorr-Oliver	**1,7**	Efficienza di campionamento è significativamente influenzata dalla velocità dell'aria e dall'orientazione dell'ingresso del campionatore rispetto alla direzione della sorgente di aerosol.	Modelli realizzati in plastica non conduttiva presentano cariche elettrostatiche distribuite sulla superficie del ciclone che influenzano in modo significativo il campionamento.	NIOSH n° 7500 NIOSH n° 7601 NIOSH n° 7602 NIOSH n° 7603 NIOSH n° 0600 NIOSH Hazard review OSHA Metodo 142 HSE - Metodo per la determinazione delle sostanze pericolose
CASELLA **SKC**	**2,2**		Il montaggio e la pulizia del selettore possono risultare difficoltosi a causa dei molteplici componenti del ciclone.	D.lgs 277/91 NIOSH n° 7601 NIOSH n° 7602 NIOSH n° 7603 NIOSH n° 7500 NIOSH n° 0600, NIOSH Hazard review (2002) HSE - Metodo per la determinazione di sostanze pericolose
GS 3	**2,75**	La presenza delle tre vie di ingresso sembra eliminare l'influenza della velocità dell'aria e dall'orientazione delle particelle determinando un miglioramento nell'efficienza di campionamento rispetto ai sistemi ad unico ingresso		Esiste un numero limitato di test sperimentali effettuati sul campo solo in Italia
GK 2.69	**4,2**	Il campionamento ad una portata più alta permette di raccogliere una quantità maggiore di polvere a parità di tempo di campionamento offrendo un vantaggio in ambienti lavorativi caratterizzati da basse concentrazioni di SLC	Tale selettore impone l'impiego di una pompa personale in grado di garantire flussi di aspirazione più alti rispetto a quelli usualmente impiegati con gli altri selettori, Utilizza filtri con diametro di 37 mm che richiedono procedure di eliminazione e rideposizione su filtro di Ag da 25 mm	NIOSH Hazard review (2002) HSE - metodo per la determinazione di sostanze pericolose
CIP-10	**10**	Questo sistema di campionamento utilizza come substrato di raccolta tamponi di schiuma poliuretanica. La portata elevata consente la raccolta di maggiori quantità di polvere e può essere utile nel caso di concentrazioni molto basse di SLC	Il substrato in schiuma richiede la sua eliminazione e la rideposizione su filtro di Ag da 25 mm. La portata elevata può determinare problemi analitici nei casi di prelievi in ambienti molto polverosi a bassa concentrazione di SLC	MDHS 101 (2005)

Tabella 4 *– Caratteristiche dei cicloni da impiegare nei monitoraggi*

Prima di utilizzare un qualunque selettore (per la taratura delle pompe e per il campionamento) è necessario che questo sia pulito esternamente ed internamente tramite lavaggio con acqua e successiva accurata asciugatura. Occorre inoltre svuotare la guaina di raccolta delle frazioni non respirabili e riposizionarla. Queste operazioni sono di grande importanza perché i cicloni variano sensibilmente la loro efficienza di raccolta man mano che procede il campionamento a causa delle particelle non respirabili che aderiscono alle pareti interne variandone le caratteristiche aerodinamiche.

3.1.3 Orientamenti per l'uso dei filtri a membrana per il monitoraggio ambientale

La filtrazione è la tecnica più largamente utilizzata per il campionamento degli aerosol, in primo luogo per il suo basso costo e la semplicità. Mezzi filtranti di vario tipo e con diverse proprietà sono stati progettati e costruiti, o adattati, per soddisfare i requisiti del campionamento dell'aria. Prima di effettuare la scelta dell'appropriato sistema di filtrazione vanno verificati in letteratura i riferimenti relativi alle tecniche di filtrazione utilizzate in precedenza per applicazioni simili. I mezzi filtranti per la misura degli aerosol si possono suddividere in funzione delle loro caratteristiche strutturali.

Produttore	Tipo	Materiale	**Porosità (µm)**	**Velocità di permeabilità (cm/s) (ΔP = 1 cmHg)[7]**	**Intervallo di efficienza di filtrazione (%)[8]**
Millipore	MF-HA	Acetato/nitrato di cellulosa	0,45	1,3	99,999- >99,999
	MF-AA		0,8	4,2	99,999- >99,999
	MF-RA		1,2	6,2	99,9- >99,999
	Polyvic-BD	PVC	0,6	0,86	99,94- >99,99
	Polyvic-VS		2,0	5,07	88- >99,99
	PVC-5		5,0	11	96,7->99,99
Metricel	GM-6	Acetato/nitrato cellulosa	0,45	1,45	>99,8->99,99
	VM-1	PVC	5,0	51,0	49-98,8
	DM-800	PVC/Acrilonitrile	0,8	2,7	>99,96->99,99
Selas Flotronics	FM 0,45	Argento	0,45	1,8	93,6-99,98
	FM-0,8		0,8	6,2	90-99,96
	FM-1,2		1,2	9,2	73-99,7

Tabella 6 - *Caratteristiche di rilievo ai fini del campionamento di alcuni tipi di filtri a membrana porosa (Adattato da Willeke e Baron, 1993).*

In generale i filtri sono classificati in filtri fibrosi, filtri a membrana porosa (o microporosa), filtri a membrana perforata, e filtri a letto granulare. I fattori che influenzano la selezione di un mezzo filtrante per una specifica applicazione possono essere numerosi. Le considerazioni più importanti includono l'efficienza di raccolta delle particelle, la caduta di pressione attraverso il filtro in corrispondenza della portata richiesta, la compatibilità con il metodo analitico da impiegare, ed i costi. La natura ed i requisiti della tecnica analitica utilizzata per lo studio dell'aerosol raccolto sul filtro influenza in modo notevole la scelta del mezzo filtrante più appropriato. Per lo scopo della determinazione della SC, che implica sia l'analisi gravimetrica che l'analisi diffrattometrica, specifica importanza rivestono i filtri del tipo a membrana porosa.
I metodi di riferimento sviluppati ed approvati in forma ufficiale in USA ed UK (NIOSH 7500, 1984; HSE MDHS 101, 2005) per la determinazione della SLC respirabile nelle polveri aerodisperse prevedono, in modo diretto o indiretto, l'impiego di mezzi filtranti da 25 o 37 mm di diametro in cloruro di polivinile (PVC) o in PVC-acrilonitrile, e filtri da 25 mm in argento (Ag) (Tabelle 6 e 7). L'analisi gravimetrica dei filtri è fortemente influenzata dagli effetti dell'umidità e della carica elettrostatica sul materiale di cui è costituito il filtro.
Gli effetti dell'umidità derivano dall'assorbimento del vapore d'acqua da parte del materiale del filtro e dalla igroscopicità delle particelle campionate. I filtri cellulosici sono i più sensibili all'assorbimento dell'umidità, mentre lo sono molto meno i filtri realizzati in argento metallico (Ag) ed alcuni tipi di filtri in PVC. Per mantenere sotto controllo e minimizzare gli inconvenienti indicati durante la determinazione gravimetrica occorre fare riferimento ai criteri descritti nella norma standard ISO 15767, 2000, incorporate nei suoi principi essenziali nel metodo di riferimento UNICHIM n. 285.
Benché le tipologie di filtri menzionate siano incluse in metodi di valore legale, al loro uso sono associati vantaggi e svantaggi, oggetto ancora di discussione in seno alla comunità scientifica (Chung e Smith, 2000). A titolo di esempio si può fare riferimento al caso dei filtri in Ag in grado di intrappolare le particelle più piccole a causa della particolare trama: in tali condizioni si determina una sorta di schermatura rispetto al fascio di raggi X incidente, con una conseguente riduzione dell'intensità misurata. Inoltre, nel caso di una elevata concentrazione di polvere raccolta sul

[7] Velocità misurata a caduta di pressione costante

[8] I valori di efficienza corrispondono a particelle con dimensioni 0,035 µm ÷ 1 µm, una caduta di pressione compresa tra 1 e 30 mmHg e una velocità facciale di 1-100 cm/s

supporto[9], per i filtri in Ag è possibile calcolare il coefficiente di assorbimento del campione, al contrario di quanto accede se si impiegano membrane in materiale organico. Quest'ultime, al contrario dei filtri in Ag, presentano indubbi vantaggi in relazione al loro costo relativamente contenuto. Relativamente alle dimensioni da impiegare, l'uso di membrane da 37 mm produce un campione di polvere distribuito su di una superficie eccessivamente larga rispetto all'apertura del fascio di raggi X e questo è il motivo del trasferimento del campione sulla membrana da 25 mm indicato nel metodo NIOSH.
Ai fini del prelievo del particolato aerodisperso, anche in relazone alle caratteristiche illusrtate nella seguente tabella, si ritierne che tra i filtri reperibili sul mercato siano particolarmente idonei all'utilizzo i seguenti:

- Filtri in Argento (Ag)
- Filtri di Nitrato di cellulosa (NC)
- Filtri in Polivinilcloruro (PVC)

Filtri	Impiego	Pesatura	Criticità
Argento (Ag)	I filtri con porosità 0,8 μm, consentono di effettuare campionamenti ambientali di medio-lunga durata (4-8 ore); i filtri con porosità 0,45 μm possono essere utilizzati per l'analisi del particolato per rideposizione per via umida. Facilitano le operazioni di pesatura perché insensibili all'umidità.. Migliora la risposta DRX poiché la linea di fondo è particolarmente nitida e quasi parallela alla base.	Umidità e cariche elettrostatiche sono ininfluenti sulle operazioni di pesatura e sul conseguente risultato analitico ponderale.	Costo particolarmente elevato. Se vengono impiegati dopo parecchi mesi dalla prima pesatura ("bianco" iniziale) possono subire variazioni di peso dovute alla formazione di una patina superficiale di nitrati e solfuri d'argento che ne incrementa il peso in maniera significativa.
Nitrato o esteri misti di cellulosa (NC)	Solitamente vengono impiegati quelli di diametro 25 mm e porosità 0,8 μm, perché consentono di effettuare campionamenti ambientali di medio-lunga durata (4-8 ore).	Fortemente igroscopici Le operazioni di pesatura, a causa delle interferenze imputabili all'umidità ed alle cariche elettrostatiche, possono risultare problematiche e, pertanto, vanno pesati in condizioni ambientali idonee	L'esposizione a fonti di calore superiori a 80-100°C, può provocare l'atrofia dei pori, impedendo di fatto l'esecuzione dei monitoraggi a flussi medio-elevati (3-5 L/min). Non vanno impiegati in ambienti ad elevato tasso di inquinamento da solventi particolarmente aggressivi per il NC.
Polivini cloruro (PVC)	Solitamente vengono impiegati con le stesse modalità e finalità dei filtri precedenti.	Stessa procedura descritta in precedenza.	Presenza di cariche elettrostatiche. Fondo alto. L'esposizione a fonti di calore superiori a 80-100°C, può provocare la deformazione del filtro conferendogli una ondulazione persistente

Tabella 7 *- Caratteristiche dei filtri da impiegare nei monitoraggi*

3.1.4 Pesatura dei filtri

La bilancia da impiegare nelle fasi di pesatura deve essere in grado di apprezzare 0,01 mg, secondo quanto riportato nel Metodo UNICHIM 285. La sensibilità richiesta per le determinazioni gravimetriche dovrà risultare compatibile con le modalità impiegate per le operazioni di taratura

[9] Va ricordato che, per ottenere risultati DRX attendibili, il carico di particolato per unità di superficie impolverata di filtro deve rimanere al di sotto degli 8-10 $\mu g/mm^2$, perché la risposta grafica del DRX risulti direttamente proporzionale al contenuto di SLC e nullo l'effetto-matrice

(via eolica o via umida). Ad esempio, nella preparazione di campioni per impolveramento in camera a polveri richiede, è richiesta una maggiore sensibilità nella pesatura, data l'esiguità di polvere depositata sulla membrana.
Il piatto della bilancia deve essere sufficientemente capiente per contenere i substrati filtranti impiegati, al fine di contenere completamente il filtro, senza che sporga al di fuori dei margini del piatto L'accuratezza della bilancia dovrà essere controllata periodicamente, ad intervalli di tempo raccomandati dal produttore, utilizzando pesi di riferimento standard calibrati secondo la ISO DIS 15767 (2000).
Il peso dei filtri a membrana può subire variazioni in funzione delle cariche elettrostatiche[10] superficiali e dell'umidità, Quest'ultimo aspetto (UR%) influisce in modo non trascurabile sul peso dei filtri a membrana. I filtri in nitrocellulosa diametro 20 mm (porosità 0,8 μm) variano il loro peso di circa 7 μg al variare di ogni unità percentuale di umidità relativa (UR%), quelli in nitrocellulosa diametro 25 mm (sempre porosità 0,8 μm) di circa 13 μg. Nel caso in cui tale problema si manifesti è opportuno adottare un sistema di pesatura ad umidità controllata, in ambiente ristretto (glove-box per bilancia), la cui umidità interna è rilevabile in continuo, tramite un igrometro e ci permette di correggere proporzionalmente il peso dei filtri, diminuendolo nel caso in cui l'umidità aumenti o, viceversa, aumentandolo.

La reale quantità di polvere raccolta su ogni filtro si deduce dalla risoluzione dell'equazione di seguito riportata:

$$\mathbf{P} = (\mathbf{B} - \mathbf{A}) - (\Delta\mathbf{p}_{bianchi})$$

dove:

P	peso della polvere (μg) depositata sul filtro a membrana micropori;
B	peso del filtro (μg) e della polvere raccolta durante il monitoraggio ambientale, e dopo il condizionamento in box ad UR_B;
A	peso del filtro (μg) bianco iniziale, dopo condizionamento;
$\Delta\mathbf{p}_{bianchi}$	differenza fra peso finale e peso iniziale del filtro bianco;
p	numero che esprime la variazione di peso (μg) del filtro al variare di ogni unità percentuale di UR [p = 7 μg per filtri in nitrocellulosa diametro 20 mm e porosità 0,8 μm; p = 12 μg per filtri in nitrocellulosa diametro 25 mm e porosità 0,8 μm].

3.1.5 Attrezzature di corredo

Nella pianificazione del campionamento è necessario possedere:

- pinzette, preferibilmente a punta piatta;
- portafiltri in plastica;
- cronometro;
- tubi per i raccordi di materiale adeguato;
- termometro-barometro;
- portacampionatori (borsette od altro dispositivo idoneo) muniti di cinghia e tracolla per posizionare adeguatamente la strumentazione di prelievo sul corpo del lavoratore.

3.1.6 Predisposizione della linea di campionamento

Pulire i selettori dimensionali e l'alloggiamento delle membrane prima dell'uso. Smontare le parti che verranno in contatto con la polvere, lavarle con soluzione detergente, risciacquare accuratamente con acqua e lasciare asciugare prima del rimontaggio. Per effettuare queste operazioni fare riferimento alle istruzioni del fornitore.

In un ambiente pulito e non contaminato dall'analita di interesse, inserire nell'alloggiamento delle membrane il substrato filtrante già pesato, etichettare ogni linea di campionamento ed ogni contenitore per trasporto dei substrati filtranti per la loro univoca identificazione, e coprire il suo

[10] Rispetto a quest'ultimo inconveniente le bilance attualmente in commercio sono dotate di un apparato utile a minimizzare tale effetto.

ingresso per prevenire la contaminazione. I filtri vanno posti nel relativo alloggiamento in posizione ben centrata; il selettore va assemblato facendo attenzione a serrare bene le eventuali ghiere. In alcuni tipi di ciclone, infatti, la portata può variare anche di 0,1 l/min in funzione di quanto è stretta la ghiera; d'altro canto, stringendo troppo, vi è il rischio di danneggiare il filtro. Il tubo di connessione tra selettore e pompa deve essere di materiale idoneo (ad esempio PVC o tygon). Il diametro interno e l'elasticità del tubo devono essere adeguati a garantire il collegamento a tenuta al ciclone e al campionatore, e, allo stesso tempo, la sua rigidità intrinseca deve essere tale da evitare piegamenti e strozzature durante il campionamento.

3.1.7 Controllo della portata

Per la calibrazione della linea di campionamento occorre assemblare in maniera idonea il campionatore ed il selettore, e quindi utilizzare un calibratore standard primario (flussimetro la cui accuratezza è tracciabile rispetto a standard nazionali).
Scegliere un selettore dello stesso tipo di quelli che si impiegheranno per campionare. Utilizzando le pinzette, porre un filtro dello stesso lotto di quelli che si impiegheranno per campionare nell'alloggiamento portafiltro del selettore, osservando le stesse precauzioni già descritte per la predisposizione della linea di campionamento. Controllare la portata volumetrica in un ambiente pulito utilizzando filtri come bianco non destinati al campionamento. Connettere il selettore dimensionale alla pompa assicurando l'assenza di perdite. Rimuovere la copertura di protezione dal selettore dimensionale, accendere la pompa ed effettuare la connessione con il flussimetro calibrato attraverso l'ingresso del selettore dimensionale per la misura della portata.
Con i calibratori automatici ha spesso importanza la sequenza dei collegamenti. La corretta sequenza è la seguente:

CALIBRATORE ⟹ SELETTORE ⟹ POMPA

con la freccia che indica la direzione del flusso dell'aria. Lasciare che la portata si stabilizzi (in genere è sufficiente qualche minuto) prima di effettuare la misura. Impostare la portata al valore richiesto con un'accuratezza di 0,1 l/min. Spegnere la pompa e riposizionare la copertura protettiva. Da notare che, se la temperatura e la pressione nell'ambiente di campionamento differiscono significativamente da quelle esistenti nel luogo in cui è stato impostata la portata, questa può cambiare e necessita un riaggiustamento prima del campionamento.

3.1.8 Posizionamento sul lavoratore

La pompa deve essere posizionata all'altezza della vita, attaccata alla cintura o ad altro sistema analogo (ad esempio, un sistema di cintura e tracolla), in modo che non intralci il normale svolgimento dell'attività lavorativa. Il tubo di raccordo tra pompa e selettore non deve essere soggetto a strozzature o piegature, né essere lungo tanto da determinare intralcio alla gestualità del lavoratore. La testa del selettore dimensionale deve essere posizionata nelle vicinanze della zona respiratoria del lavoratore, ad una distanza non superiore a 30 cm dalla bocca o dal naso. Il selettore dimensionale deve essere indossato in modo che l'ingresso dell'aria sia posizionato secondo la istruzioni del fabbricante.

3.1.9 Inizio del campionamento

Per iniziare l'operazione di campionamento togliere la copertura di protezione e accendere la pompa. Registrare il tempo e avviare il campionamento controllando periodicamente che la pompa funzioni correttamente e che i tubi della linea di prelievo siano sempre agganciati e non presentino strozzature, eventualità, queste ultime, che possono presentarsi con una certa frequenza in attività che comportano una elevata gestualità da parte del lavoratore.

3.1.10 Termine del campionamento

Al termine del campionamento e prima di spegnere la pompa, misurare la portata volumetrica con un'accuratezza di 0,1 l/min, mediante il flussimetro calibrato. Se le due portate (pre e post campionamento) differiscono per più di 0,1 l/min o del 5% (vale il più elevato dei due valori) il campione é considerato non valido. Se il campionamento risulta valido, assumere che la portata media é esattamente uguale alla portata raccomandata.
Al termine del controllo finale spegnere la pompa, togliere con cura dal lavoratore l'equipaggiamento per il campionamento, evitando di sottoporlo a forti urti. Spostare il sistema di campionamento in un luogo pulito e privo di polvere, quale quello utilizzato per la preparazione del medesimo. I cicloni devono essere mantenuti in posizione verticale fintantochè la pompa viene spenta ed il filtro di raccolta rimosso.
Nel caso di campionamenti ritenuti validi, rimuovere accuratamente il filtro di raccolta della polvere con l'aiuto di pinzette con estremità piatte, deporre il filtro nel contenitore etichettato e chiuderlo. Fare molta attenzione a prevenire la perdita di polvere dai filtri molto carichi.

3.1.11 Annotazioni ed operazioni successive al campionamento

I dati relativi al campionamento più significativi devono essere registrati e conservati, utilizzando una modulistica adeguata (un esempio è riportato nell'Allegato D). Annotare in particolare l'attività circostanziata del lavoratore su cui si è effettuato il campionamento, il luogo in cui svolge le sue funzioni, l'ora di inizio e quella di fine campionamento, le eventuali pause, le condizioni atmosferiche, la temperatura e la pressione atmosferica. Al termine del campionamento porre i filtri in contenitori in plastica conduttiva idonei al trasporto, opportunamente identificati per l'invio al laboratorio che deve effettuare l'analisi. In tutte le manipolazioni, porre particolare attenzione a non piegare o addirittura tranciare i filtri ed evitare, inoltre, che i filtri siano soggetti a urti o scossoni o che vengano in contatto con altre sostanze che possano contaminarli.

3.1.12 Trasmissione dei campioni al Laboratorio

I filtri da sottoporre ad analisi diffrattometrica o spettrofotometrica devono essere identificati in maniera univoca per mezzo di etichette applicate ai portafiltri e devono essere sempre accompagnati dal relativo documento identificativo. Per la movimentazione e la conservazione dei portafiltri, è consigliabile racchiuderli in un sacchetto di polietilene, unitamente ad una copia del modulo di trasmissione.
La loro spedizione al Laboratorio va poi eseguita facendo uso di contenitori idonei al trasporto e adottando accorgimenti quali, ad esempio, l'interposizione di materiale che possa proteggerli dagli urti. In ogni caso, evitare l'uso di imballaggi la cui rimozione possa risultare difficoltosa o possa determinare la perdita di informazioni (copia del modulo di trasmissione, sigla identificativa sui portafiltri) utili per la identificazione dei campioni stessi.
Nell'allegato E viene riportato un esempio di modulo di trasmissione da utilizzare per l'invio dei campioni che si vogliano sottoporre ad analisi diffrattometrica a raggi X o ad analisi spettrofotometrica infrarossa.
In laboratorio è necessario ispezionare il contenitore di trasporto, al fine di rilevare eventuali perdite di materiale dal filtro. Nel caso in cui siano sospettate delle perdite, il campionamento non è da ritenersi valido.

4 ANALISI PER LA DETERMINAZIONE DELLA SLC SU FILTRO

La silice cristallina (SLC) é presente in un gran numero di forme politipiche riportate nella tabella 7. L'α-quarzo è l'unico polimorfo della SLC veramente stabile a temperatura ambiente e a pressione atmosferica e, quindi, maggiormente abbondante. Il quarzo è un minerale familiare presente in molti ambienti geologici, comprendenti una gran varietà di rocce ignee, metamorfiche e sedimentarie. È un minerale molto comune nei sedimenti e nelle sabbie, mentre risulta più raro nei basalti, nelle peridotiti e nei gabbri (Chung e Smith, 2000). Il campo di stabilità per gli altri polimorfi della SLC è situato alle alte temperature e pressioni.

Tipo di polimorfo Cristallino	Simmetria	Gruppo spaziale	Stabilità (P = 1 bar)
α-Quarzo	*Esagonale*	*P6422*	*< 573°C*
β-Quarzo	*Esagonale*	*P3121*	*> 573°C < 867°C*
α-Cristobalite	*Tetragonale*	*P41212*	*<200-275°C metastabile*
β-Cristobalite	*Cubico*	*Fd3m*	*<200-275°C metastabile; 1470-1713 °C stabile*
HP-Tridimite (β-tridim)	*Esagonale*	*P63/mmc*	*>380°C metastabile; 870-1470°C stabile*
PO-n tridimite (α-trid)	*Pseudo-ortorombico*	*~C2221*	*Temp. Ambiente*
MX1-tridimite (α-trid)	*Monoclino/pseudo-ortorombico*	*~C2221*	*Temp. ambiente*
Moganite	*Monoclino*	*I12/al*	
Keatite	*Tetragonale*	*P43212*	*200-400°C; alta pressione*
Coesite	*Monoclino*	*C2/c*	*Alta pressione*
Stishovite	*Tetragonale*		*Alta pressione*
Varietà criptocristalline e non-cristalline	*Contenuto di H_2O (% peso)*	*Fase*	
Calcedonio	*0,5-2*	*Quarzo/moganite, disordinato*	
Opale-C	*1-3*	*Dominio tipo C*	
Opale-CT	*3-10*	*Dominio tipo CT*	
Silice vetrosa	*Silice non-cristallina*		

Tabella 8 *- Diverse forme della silice. Riadattato da Chung e Smith, 2000.*

Ciascuno dei principali polimorfi, quarzo, cristobalite e tridimite ha distinte varianti strutturali di bassa e alta temperatura. Le varietà β si possono formare in natura per cristallizzazione ad alta temperatura, ma si trasformano quasi istantaneamente nelle forme α quando la temperatura scende al di sotto di quella di transizione. Recenti studi, tuttavia, hanno mostrato che la β-cristobalite può essere stabile a temperatura ambiente in presenza di certi ossidi (Perrotta et al, 1989) e la sua presenza è stata riscontrata in materiali isolanti devetrificati costituiti da fibre ceramiche (Young et al, 1989; Brown et al, 1992; Laskowsky et al, 1994).

4.1 **Tecniche analitiche per il dosaggio della SLC su filtro**

Per la determinazione dell'esposizione professionale alla SLC aerodispersa sono sostanzialmente applicate due tecniche analitiche: spettrometria infrarossa a trasformata di Fourier (IRTF) e

diffrattometria dei raggi X (DRX)[11]. Per entrambe esistono e sono applicate numerose metodiche messe a punto e validate da autorevoli organismi internazionali. Tuttavia la DRX, basata sulla risposta delle fasi cristalline all'irraggiamento con raggi X, è la tecnica attualmente più utilizzata in Italia per la determinazione della SLC su filtro. Nel seguito sono illustrate in maggior dettaglio le caratteristiche e le modalità applicative della DRX. La disamina è condotta anche sulla base del confronto con le prestazioni della tecnica IRTF.
Per quanto riguarda l'analisi dei prodotti in massa, utile nelle fasi preliminari della valutazione per determinare contenuto di SLC dei materiali al fine di stimare il contenuto potenziale di SLC aerodispersa possono essere impiegate diverse metodologie di indagine. Una delle più conosciute e consolidate è rappresentata dalla metodica di "analisi in cuvetta" (Ripanucci, 1992) per il cui dettaglio si rimanda alle indicazioni bibliografiche. Per quanto riguarda le presenti Linee Guida nell'Allegato C viene presentata una proposta di approccio metodologico basata sulla tecnica di preparazione del campione su strato sottile depositato su filtro di Ag analogo a quella utilizzato per le determinazioni di SLC nei campioni aerei.

4.1.1 IRTF e DRX: principi e metodi di riferimento

Il principio base dell'analisi quantitativa tramite DRX è la proporzionalità tra l'intensità di raggi X diffratti e la quantità di una fase cristallina in miscela. La facile identificazione dei polimorfi di una struttura cristallina rende questa tecnica particolarmente selettiva. Le determinazioni della silice fondano sulla rivelabilità, l'identificazione e la quantificazione dei riflessi di maggiore intensità di quarzo, tridimite e cristobalite. In particolare per il quarzo, si analizza l'intorno angolare del riflesso 101 (d=3,34Å, 2θ=26,63° con Cu kα la banca dati IEM sulla DRX – vedi http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php - riporta quarzo alfa con Cu kα=26,638 ma ci sono 24 differenti forme di Qz i cui picchi si discostano leggermente tra loro) di massima intensità[12].
La spettrometria IR, soprattutto nella sua applicazione in trasformata di Fourier, viene diffusamente utilizzata per la quantificazione della fase quarzo in relazione alla specifica curva di assorbanza con

[11] Nel passato la determinazione dell'esposizione professionale alla SLC aerodispersa avveniva per lo più attraverso l'impiego di due metodiche, la Microscopia Ottica in Contrasto di Fase (**MOCF**) e la Colorimetria del visibile (**VIS**); la **MOC**F (rif. metodo UNICHIM 614) prevede la dispersione della polvere in un liquido ad indice di rifrazione noto; la determinazione viene effettuata discriminando le particelle di quarzo per il fenomeno della dispersione cromatica. Applicato all'analisi quantitativa, il metodo, oltre che essere affetto da problemi di interferenza è condizionato dalla soggettività dell'analista e risulta scarsamente applicato anche perché fornisce risultati espressi in numero di particelle per unità di volume, risultati che non sono confrontabili con i limiti professionali ponderali attualmente in vigore. La **VIS** (rif. metodo NIOSH 7601) prevede la digestione della polvere da esaminare in H_3PO_4, la dissoluzione della silice in HF e l'aggiunta di composti del molibdeno che, legandosi alla silice disciolta, permettono l'effettuazione di un'analisi in colorimetria. Il metodo ha il suo limite principale nella forte interferenza dei silicati che non sono completamente rimossi nella fase di digestione e trova tuttora una sua applicazione in contesti specifici, ma fornisce risultati eccessivamente condizionati dalla composizione delle polveri indagate.

[12] Il principio fisico su cui si basa la diffrattometria è la diffrazione dei raggi X incidenti su sostanze cristalline, che si può verificare in quanto le distanze interatomiche del reticolo cristallino dei minerali è della stessa grandezza della lunghezza d'onda dei raggi X, ossia dell'Angstrom (10^{-8} cm). Quando un fascio di raggi X incide su una faccia di un cristallo, questo viene diffratto ossia riflesso dagli elettroni degli atomi del reticolo cristallino senza variazione di lunghezza d'onda. La riflessione dei raggi x non avviene per qualsiasi incidenza del raggio diretto su un filare di atomi, ma avviene per determinati angoli ed è regolata dalla legge di Bragg: $\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$ dove:

λ lunghezza d'onda dei raggi x
d distanza reticolare tra i piani
θ angolo di derivazione del raggio diffratto misurato nel piano del fascio incidente e del fascio diffratto.

Ogni minerale è caratterizzato da un reticolo cristallino avente distanze reticolari interatomiche ben precise, per cui presenterà picchi di diffrazione ad angoli diversi aventi intensità diverse. Si otterranno così un picco di diffrazione primario, avente la maggiore intensità e dei picchi secondari, aventi intensità minori e percentualmente definite rispetto al primario. I componenti di base di un diffrattometro a raggi X sono:
- sorgente di raggi X;
- fenditure per collimare i raggi X;
- portacampione;
- rilevatore e contatore.

Il segnale registrato è un diagramma intensità di picco Vs posizione angolare (diffrattogramma) in cui si leggono direttamente i picchi corrispondenti agli angoli di diffrazione. Le aree dei picchi sono direttamente porporzionali alle intensità dei raggi diffratti per cui, nota la lunghezza d'onda della radiazione incidente, mediante l'equazione di Bragg si ricavano i valori delle distanze reticolari del materiale cristallino analizzato.

picchi principali a 780 e 799 cm^{-1}. Per entrambe le tecniche esistono diverse metodiche che prevedono altrettante modalità operative connesse sia alla preparazione del campione che alla fase di taratura.
Le modalità adottabili sono sostanzialmente distinte tra quelle che comportano il trattamento della membrana di campionamento e quelle che prevedono l'analisi diretta. Diverse delle metodiche esistenti e standardizzate (NIOSH 7602, NIOSH 7500) si basano sul primo approccio. Il filtro viene distrutto e la polvere ridepositata ad umido su un'altra membrana che viene utilizzata per l'analisi. In alternativa sono stati proposti metodi[13] che prevedono l'analisi diretta del filtro di campionamento. Essi comportano una riduzione dei tempi necessari per l'analisi e, almeno nel caso del metodo diffrattometrico un abbassamento del limite di rivelabilità (**LDR**).

4.1.2 IRTF e DRX: interferenze

Nella conduzione delle analisi in esame occorre valutare una serie di elementi che influiscono sui risultati finali. Si tratta di fattori che possono condurre ad errate interpretazioni dei dati sperimentali e che vanno quindi considerati con la massima attenzione.
I parametri operativi della strumentazione influiscono sul risultato dell'analisi. La manutenzione ordinaria dello strumento garantisce, a parità di parametri di funzionamento, la costanza della posizione e dell'intensità del picco sul quale si effettuano le determinazioni.
Nel caso delle determinazioni DRX è opportuno verificare la qualità dell'acquisizione (allineamento del goniometro, controllo delle posizione e delle intensità dei picchi, controllo del profilo dello spettro) servendosi di materiali standard.
Le intensità dei picchi di assorbanza per la spettrometria IRTF e dei riflessi per la DRX risentono in misura assai rilevante della composizione della polvere nella quale è ricercato l'analita. A questo effetto, inquadrabile in via generale come effetto matrice, si sommano le interferenze dei composti che hanno dei picchi caratteristici in prossimità di quelli oggetto di indagine. Ciò si riscontra, ad esempio, nel caso sia presente grafite (rilevabile nel ciclo produttivo dell'industria siderurgica) o silicato di Zr (utilizzato nell'industria ceramica). La presenza di questi, come di altri, composti minerali può alterare la forma e l'intensità dei picchi di diffrazione e può rendere necessaria la determinazione del quarzo sul picco secondario con conseguente perdita in sensibilità del metodo.
Per quanto attiene alla determinazione del quarzo in spettrometria IRTF, l'effetto matrice è particolarmente marcato per tutti i minerali che mostrano un'elevata assorbanza per lunghezze d'onda di 780-800 cm^{-1}. Nel caso della presenza di caolinite per esempio (picco di assorbanza a 800 cm^{-1}) sono gli stessi metodi di riferimento NIOSH a suggerire l'introduzione di appositi fattori di correzione.
In ragione di tali interferenze è necessario conoscere la composizione di massima della polvere indagata. Ciò significa che il laboratorio che effettua l'analisi deve esigere dal committente che ha svolto il campionamento tutte le informazioni relative al ciclo produttivo indagato, alle materie prime ed ai relativi prodotti di trasformazione in quanto la conoscenza di questi dettagli può aiutare l'analista nell'interpretazione dei risultati ottenuti. Ulteriori interferenze sono date dal tipo di membrana, che rappresenta il substrato rispetto all'analita oggetto dell'indagine. Nel caso dell'impiego della spettrometria IRTF tale effetto è particolarmente marcato e rende necessaria l'adozione di filtri (quali, ad esempio, quelli in PVC) caratterizzati da bande di assorbimento in ragioni spettrali sufficientemente distinte da quelle tipiche del quarzo.

Analogo discorso può esser fatto anche per la DRX. La quantità di polvere ha un effetto non trascurabile sul risultato analitico della DRX. Un quantitativo eccessivo può dar luogo al fenomeno noto come "effetto strato" che andrebbe corretto considerando l'effetto di assorbimento dei raggi X da parte della materia. Per evitare questo fenomeno la quantità di campione depositata su filtro non deve eccedere i 2 mg. Anche la granulometria incide sui risultati delle determinazioni in esame. Si è registrata evidenza sperimentale del fatto che le risposte di un campione alla spettrometria IRTF alla DRX dipendono, sia pur in modo opposto, dalla granulometria dello stesso. A parità di contenuto in quarzo è stato dimostrato che all'aumentare delle dimensioni delle particelle l'altezza del picco IRTF diminuisce mentre quella del picco DRX aumenta. Poiché entrambi i metodi di misura sono dipendenti dalla granulometria, è importante che, nel caso si applichino metodi a

[13] HSE Methods for Determination of Hazardous Substances MDHS 101 – *Crystalline silica in respirable airborne dusts*

standard esterno, i campioni utilizzati per la costruzione della curva di taratura e quelli da sottoporre ad analisi abbiano distribuzioni granulometriche simili. Nella tabella 9 vengono illustrate le principali interferenze riscontrabili in DRX.

Quarzo				
Picco analitico del quarzo	(100)	(101)	(112)	(211)
Intensità relativa	22	100	14	9
d Å	4,26	3,34	1,82	-
Angolo di diffrazione[14] (2θ)-Cu Kα	20,85	26,65	50,17	59,96
Minerali interferenti[15]				
Albite	×	❍	❍	❍
Anortite	❍	❍	×	×
Aragonite	❍	❑	❍	❍
Barite	×	❑	❑	×
Biotite	×	❑	×	❍
Cristobalite	×	×	×	❍
Grafite	×	❑	×	❍
Caolinite	❍	❍	❍	❍
Maghemite	❍	❍	❍	×
Microclino	❍	❑	×	×
Mullite	×	❑	×	❍
Muscovite	×	❑	×	×
Ortoclasio	❑	❑	❍	×
Sillimanite	×	❑	❍	❍
Tridimite	❑	×	❍	❍
Wollastonite	×	❑	❍	❍
Wustite	×	×	×	❍
Zircone	×	❑	×	❍

Tabella 9 *Interferenze sui picchi del quarzo da parte di alcuni minerali.*
(⍁ assenza di interferenze; ❍ interferenze minori; ❑ interferenze rilevanti)

4.1.3 Preparazione delle curve di taratura

Ogni metodo standardizzato fornisce indicazioni dettagliate sulle modalità da seguire nella preparazione dei campioni di riferimento a concentrazione nota da impiegare per la costruzione della curva di taratura. In tal senso, i metodi che prevedono la rideposizione del campione su di una seconda membrana non sono confrontabili con quelli messi a punto nel caso di analisi diretta del filtro. In generale, i fattori critici da controllare sono almeno i seguenti:

- **a)** natura della membrana di campionamento;
- **b)** granulometria della polvere campionata (che, a sua volta, è condizionata dal selettore e dalla portata di prelievo adottati);
- **c)** quantità di polvere sulla membrana;

[14] Le posizioni dei picchi della silice possono variare nell'ordine di centesimi di grado.

[15] altri minerali non citati come calcite e dolomite, peraltro estremamente diffusi, non presentano interferenze con il quarzo.

d) forma/spessore della macchia di polvere (strato planare, strato convesso ecc.), fattore, questo, che è influenzato dal tipo di selettore.

I fattori a e d possono essere controllati realizzando degli standard in camera a polveri: viene disperso del particolato di minerale standard in una camera nella quale si riproduce un'atmosfera contaminata. All'interno della camera sono effettuati dei campionamenti con flusso di prelievo, selettore e membrana uguali a quelli che si utilizzeranno per i campioni incogniti. È evidente che nel caso di analisi diretta del filtro saranno, quindi, necessarie tante curve di taratura quante sono le possibili modalità operative di prelievo dei campioni incogniti. In alternativa alla via eolica esiste la possibilità di preparare i filtri standard per via umida a partire da sospensioni di silice in solventi quali, ad esempio, il 2-propanolo (rif. metodo NIOSH 7500). Va considerato che in questo caso il campione è sottoposto a numerose manipolazioni che possono aumentare le potenziali sorgenti di errore. Di minore importanza appare la possibile disomogeneità dello strato di polvere depositato ad umido[16]. Per maggiori dettagli sulle procedure di preparazione delle rette di calibrazione a partire da sospensioni liquide, è conveniente consultare l'Appendice C. Le curve di taratura sono solitamente costruite con quantità minima di quarzo nell'ordine della decina di microgrammi e, anche nelle migliori condizioni strumentali, si possono rendere necessarie estrapolazioni della curva di taratura per la stima dei bassissimi quantitativi di silice. Questo fattore associa un'elevata incertezza alle determinazioni rivolte alle basse concentrazioni, di particolare interesse in quanto attualmente riscontrabili con una certa frequenza negli ambienti di lavoro.
L'indicazione della quantità minima di polvere che deve risultare depositata su filtro è data dalla seguente relazione:

$$polvere(mg) = \frac{\mathrm{LDR}}{SiO_2\ \%}$$

Nel caso che il **LDR** del diffrattometro sia pari a 10 μg e prendendo in considerazione ipotetici contenuti percentuali di quarzo nelle polveri indagate[17].

Tenore percentuale in quarzo nelle polveri aerodisperse (% in peso)	2	5	10	15	20	25	30	35	40
Polvere necessaria sul filtro per l'identificazione del quarzo in DRX (mg)	0,500	0,200	0,100	0,066	0,050	0,040	0,034	0,028	0,026

Tabella 10 - *Quantitativi minimi di polvere necessari sulla membrana per identificare il quarzo in DRX nell'ipotesi di un LDR pari 10 μg.*

In molte situazioni di prelievo ci si potrebbe quindi trovare nella difficoltà di raccogliere la quantità di analita necessario. Questo problema e quello della relativa rivelabilità strumentale si possono fronteggiare:

- adottando selettori che operano a flussi elevati in modo da aumentare, a parità di durata del campionamento, la quantità di polvere;
- cambiando le condizioni strumentali di acquisizione del diffrattogramma in modo da aumentare al massimo la capacità di individuare l'analita. Nel caso della DRX tale condizione si può realizzare sostanzialmente o agendo, attraverso le fenditure che regolano l'ottica dello strumento, sull'intensità del fascio di RX incidente e/o sull'efficienza del detector che acquisisce il segnale; in alternativa si può prevedere di aumentare il tempo di acquisizione del diffrattogramma in modo da migliorare la statistica dei conteggi ossia il rapporto tra il picco dell'analita ed il fondo del segnale.

[16] In questo caso tuttavia la rotazione del campione durante l'analisi attenua questo fattore

[17] Si consideri che per il principio della comminuzione differenziale la percentuale dei minerali più resistenti tende a diminuire nelle polveri sottili rispetto ai materiali massivi. Questo significa che nella maggior parte dei casi il tenore in quarzo nelle polveri aerodisperse sarà inferiore a quello del corrispondente materiale di origine.

Alla luce di quanto sopra esposto si desume che nella costruzione delle curve di taratura è preferibile adottare standard di cui sia nota e certificata la purezza, la granulometria e la cristallinità.
Il grado di cristallinità dei materiali standard influenza la concentrazione apparente della SLC nei campioni da analizzare. La distribuzione dimensionale e la cristallinità contribuiscono ambedue a determinare significative differenze nella risposta diffrattometrica. I materiali di riferimento per la costruzione delle rette di calibrazione devono avere una distribuzione dimensionale più vicina possibile a quella dei campioni incogniti. Se gli standard usati per la calibrazione presentano dimensioni inferiori a quelle caratteristiche dei campioni incogniti, i risultati portano ad una sovrastima. L'inverso si ottiene nel caso della calibrazione con standard aventi dimensioni superiori a quelle dei campioni. I MSR attualmente disponibili commercialmente da utilizzare per la determinazione delle rette di calibrazione sono quelli prodotti attualmente dal National Institute of Standards and Technology (NIST), in precedenza denominato National Bureau of Standards (NBS), e dal Community Bureau of Reference (BCR):

- *Respirable α-quartz,* NIST 1878a,
- *Quartz*, BCR No. 67 (Community Bureau of Reference-BCR)
- *Respirable cristobalite*, NIST 1979a
- *Silicon Powder 2θ/d-Spacing*, SRM 640c (ex XRD *d* Spacing, SRM 640a)

Le dimensioni dei MSR di quarzo sono riportate nella tabella 11. Il MSR del NBS-NIST presenta una distribuzione dimensionale rappresentativa della frazione respirabile, mentre quello del BCR è caratterizzato da una distribuzione delle particelle più grossolana, rappresentativa delle dimensioni comunemente raggiungibili (ϕ<40 µm) dopo una buona macinazione non troppo spinta dei campioni mediante mortaio e pestello. Esistono dati sperimentali che confermano come l'impiego di standard differenti (NIST, Sikron, Min-U-Sil ecc.) determini una variazione significativa sui risultati delle analisi condotte, a parità di campione, tramite l'impiego di diverse curve di taratura.
Sulla base delle indicazioni fornite dalla letteratura specifica e al fine di uniformare quanto più possibile le procedure analitiche dei laboratori, si è dell'avviso che dovrebbero essere impiegati preferibilmente i MSR prodotti dal NIST per la costruzione delle rette di calibrazione, con l'avvertenza di prendere in considerazione i nuovi e più avanzati MSR preparati ed immessi in commercio (ad esempio i recenti SRM Serie 2950-295 del NIST). Oltre a ciò, per avviare il processo di ottimizzazione delle prestazioni analitiche, è necessario applicare in modo sistematico e periodico tutte le procedure di controllo di qualità indicate nelle Linee-Guida e nella Guida dell'ISO di imminente pubblicazione (ISO, 2006).

MSR	Purezza (% peso di quarzo cristallino)	Contenuto amorfo (%)	Intervallo dimensionale[1] (µm)	DSEM[2] (µm)	95%[3] (µm)
NBS 1878	95,5	~3	0,33-5,0	1,7	10,5
NIST 1878a	100,0	~0,5	0,95-3,78[4]	1,6 (2,05[5])[4]	3,78[6]
BCR N° 67[7]	99,6	-	2,4-32,0	11,3	21,5
NIST 1879a	95,0	5,5	-	3,1[4,5]	-
NBS 1879	98,0	2,0	2,0-5,0[8,9]	3,3[8]	-

Tabella 11 - *Caratteristiche di purezza e dimensionali dei due materiali standard di riferimento (MSR) di quarzo. [1] Diametro sferico equivalente; [2] Diametro sferico equivalente medio; [3] Diametro corrispondente al 95% della distribuzione cumulativa; [4] Misurato con diffusione laser; [5] Dati recenti (Brown et al, 2004); [6] Diametro corrispondente al 90% della distribuzione cumulativa; [7] Quarzo naturale, Frechen, FRG (BCR, 1980); [8] Misurato per sedigrafia; [9] 80% della massa delle particelle, 8% con diametro < 2 µm*

Riguardo alla costruzione delle rette di calibrazione appare utile formulare le ulteriori considerazioni che seguono. Con la procedura basata sulla camera a polveri, vengono effettuati dei campionamenti all'interno della camera con selettore, portata, e filtro uguali a quelli che si utilizzeranno per i prelievi sul campo. Poiché ciascun tipo di dispositivo prelevatore fornisce un deposito di polvere sul filtro con peculiari caratteristiche che possono influenzare la risposta

diffrattometrica, nel caso di analisi diretta del filtro sarà necessario costruire una retta per ciascun sistema di prelievo della frazione respirabile. Con questa procedura di preparazione il materiale di riferimento (MR) di SLC può essere caratterizzato da un'ampia distribuzione dimensionale, ma deve possedere caratteristiche di elevata purezza e cristallinità. E' necessario notare che l'adozione di questa procedura è associata a costi economici non trascurabili se si usa un materiale standard di riferimento (MSR), in quanto comporta l'uso di notevoli quantità di materiale. Tale procedura, inoltre non contribuisce ad incentivare l'auspicato ricorso ad uno stesso MSR. Poiché non sono disponibili MSR con ampia distribuzione dimensionale a buon mercato, per l'uso come MR si deve ricorrere a materiali di SLC di diversa origine e non dotati di certificazione, le cui, sia pur lievi, differenze nelle caratteristiche fisico-mineralogiche possono esercitare un'influenza sulla risposta strumentale.
La preparazione della retta ricorrendo alla procedura per via umida, si realizza a partire da sospensioni di SLC respirabile standard (MSR, ad esempio NIST 1878a) dispersa in un liquido (2-propanolo, come nel metodo NIOSH 7500, oppure acqua con alcool etilico, o acqua con tensioattivo o glicerina. Per maggiori dettagli consultare l'Appendice C delle Linee-Guida) (Castellet y Ballarà e al, 2007).
Questa procedura consente di affrancarsi dai fattori di variabilità associati alle caratteristiche del deposito sul filtro e di ottenere, utilizzando lo stesso MSR, una retta di calibrazione particolarmente appropriata ai campioni preparati per distruzione del filtro di prelievo e rideposizione su membrana di Ag. Gli eventuali problemi di risposta analitica attribuibili alla disomogeneità del deposito di polvere sui filtri di Ag prelevati dai diversi tipi di cicloni, in questo caso potrebbero trovare una minimizzazione impostando i parametri operativi del diffrattometro in modo tale da ottenere il un'apertura del fascio di raggi X tale da investire tutta la superficie con il deposito di polvere (ad esempio impostando in modo appropriato l'apertura delle fessure). Inoltre, lavorando con un unico riferimento uguale per tutti i laboratori e per tutti i tipi di campioni, le eventuali divergenze potrebbero essere significativamente attenuate. Resta fermo l'avviso che nella costruzione delle rette di calibrazione è preferibile adottare MSR di cui sia nota e certificata la purezza, la granulometria e la cristallinità; inoltre, al fine di uniformare le procedure analitiche dei laboratori, appare preferibile impiegare i MSR prodotti dal NIST.
A questo fine di particolare interesse è lo sviluppo da parte del NIST di nuovi MSR costituiti da filtri su cui sono depositate quantità variabili di α quarzo respirabile (NIST 1878a) e cristobalite respirabile (NIST 1879a), a partire da 5 µg per filtro (SRM Serie 2950-2958, www.nist.gov/srm). La disponibilità di questi MSR, ed una loro larga diffusione tra i laboratori, potranno costituire uno strumento determinante per il miglioramento e la confrontabilità dei risultati. Oltre a ciò, per avviare il processo di ottimizzazione delle prestazioni analitiche, è necessario applicare in modo sistematico e periodico tutte le procedure di controllo di qualità indicate nelle Linee-Guida e nella Guida dell'ISO di imminente pubblicazione (ISO, 2006).

4.1.4 Strategie di campionamento in relazione alle modalità di analisi adottate

Per quanto riguarda l'analisi DRX condotta su filtro si possono determinare problemi analitici se la quantità di polvere aerodispersa raccolta sulla membrana è bassa. In tabella 11 si può osservare, in funzione del volume aspirato, la variazione della concentrazione (mg/m^3) per una portata di aspirazione di circa 2 L/min, calcolata nell'ipotesi che il materiale deposto sul filtro sia equivalente all'incirca al limite di determinazione strumentale. Nell'esempio si considerano le seguenti stime indicative dei limiti di determinazione per pesatura e per DRX:

- Bilancia a 5 cifre : 50 µg (polvere su filtro)
- Bilancia a 6 cifre : 5 µg (polvere su filtro)
- DRX : 10 µg (SLCsu filtro)

Volume (l)	Tempo (h)	Bilancia 5 cifre (mg/m^3)	Bilancia 6 cifre (mg/m^3)	DRX (mg/m^3)
96	0,8	0,50	0,050	0,10
240	2,0	0,20	0,020	0,04
480	4,0	0,10	0,010	0,02
960	8,0	0,05	0,005	0,01

Tabella 12 *Concentrazioni di polvere e SLC (mg/m^3) in funzione del volume aspirato ad una portata di 2 L/min calcolate nell'ipotesi che il materiale sul filtro sia pari al limite di determinazione strumentale.*

Osservando la tabella 12 si nota che la concentrazione stimata, sia per la polvere che per la SLC, a parità di materiale raccolto, diminuisce di un fattore 10 passando da un'ora circa di campionamento ad un turno completo. Nel caso della SLC, per il campionamento di un'ora ricaviamo una concentrazione doppia rispetto all'attuale valore limite di esposizione di 0,05 mg/m^3 dell'ACGIH preso come riferimento, mentre da una intera giornata di campionamento si stima una concentrazione pari ad 1/5 del valore di riferimento. È evidente che, poiché la quantità assoluta di SLC sul filtro è sempre quella, la concentrazione ricavata nel primo caso non ha alcun senso (addirittura il doppio del valore limite), mentre nel secondo caso potremo ragionevolmente affermare che la concentrazione non eccede il 20% del valore di riferimento.

Pertanto i tempi di campionamento, fissato il preselettore e di conseguenza la portata, devono essere rapportati alla concentrazione ambientale, al fine di stimare in maniera rappresentativa la concentrazione e la conseguente esposizione. Basse concentrazioni richiedono tempi di campionamento molto lunghi. L'esempio discusso può anche essere letto in un altro modo. Supponiamo infatti di avere avuto su una membrana una risposta inferiore al limite di rivelabilità; ciò automaticamente non significa che la concentrazione di SLC aerodispersa sia trascurabile, ma che probabilmente dovremo aumentare il tempo di campionamento. In proposito basta calcolare il valore di concentrazione che otterremmo assumendo una quantità assoluta di SLC pari al valore minimo determinabile. Per esempio una risposta analitica nella quale il quarzo non è quantificabile, a fronte di un volume di 250 litri (corrispondente a 2 ore di campionamento), ci darebbe (vedi tabella 11) una concentrazione pari all' 80% dello standard di riferimento (0,04 mg/m^3).

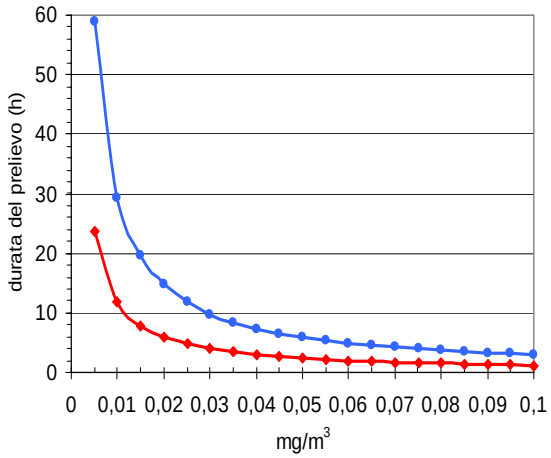


Figura 2 - *Durata del prelievo in funzione della concentrazione di SLC aerodispersa per 30 µg di quarzo sul filtro: la curva inferiore si riferisce all'udo del superiore GK 2.69 a 4,2 L/min mentre l'altra si riferisce al Dorr-Oliver a 1,7 L/min*

Pertanto ciò rende consigliabile la ripetizione del campionamento su tempi assai più lunghi, piuttosto che l'esclusione del rischio di esposizione a SLC. In linea di massima si può affermare che, quando siamo prossimi al limite di rivelabilità , è opportuno campionare almeno per l'intero turno di lavoro, quando risulti praticabile, per poter fare affermazioni che abbiano un significato dal punto di vista dell'igiene industriale sui livelli di esposizione a SLC aerodispersa. Un altro aspetto generale dei campionamenti riguarda il tipo di preselettore utilizzato. Nella figura 2 vengono mostrati i tempi di campionamento necessari, calcolati per raccogliere circa 30 µg di SLC su filtro in funzione di

valori della concentrazione ambientale compresi tra 1/10 e 2 volte il valore limite di riferimento dell'ACGIH. Il calcolo è stato effettuato per un preselettore tipo Dorr-Oliver (alla portata di 1,7 l/m) ed uno del tipo GK 2.69 (portata di 4,2 l/min). Per concentrazioni pari al valore limite sono ancora necessarie circa 6 ore di campionamento con un ciclone Dorr-Oliver che possono essere ridotte a 2,5 ore se si fa impiego preselettore del tipo GK 2.69. Poiché i tempi di campionamento vanno incrementati misura inversamente proporzionale alla diminuzione della concentrazione, la scelta della durata del prelievo influenzerà in modo diretto le performances analitiche (polvere raccolta sul filtro), a meno che la concentrazione di SLC sia assai superiori al valore di riferimento di 0,05 mg/m^3.
Infine è opportuno segnalare che il GK 2.69 utilizza filtri di diametro 37 mm, il CIP 10 raccoglie la polvere su un materiale spugnoso, mentre il Dorr-Oliver utilizza di norma filtri da 25 mm. Per i metodi analitici che prevedono la determinazione diffrattometrica direttamente su membrana, il filtro da 37 mm può creare difficoltà, in quanto generalmente la sede ove viene inserito il filtro da analizzare è costruita per accogliere membrane da 25 mm. In tal caso una possibile soluzione richiederebbe l'uso di membrane diverse dall'Ag per il campionamento e la loro successiva dissoluzione con la rideposizione della polvere in sospensione su di un filtro di Ag da 25 mm. È altresì utile ricordare che il tipo di selettore in grado di fornire la maggiore raccolta di polvere per unità di superficie è anche il ciclone tipo GS3, che campiona ad una portata di 2,75 l/m, utilizzando filtri da 25 mm. Altri problemi, come già sottolineato più sopra, sono possibili nel caso di impiego del campionatore CIP 10.

4.2 ***Approccio metodologico alla pianificazione di un'indagine***

L'adozione delle modalità di analisi illustrate nei paragrafi precedenti comporta delle scelte operative obbligate. Queste si ripercuotono sull'impostazione generale di un'indagine ambientale per la determinazione della concentrazione di SLC aerodispersa. A tal proposito si riporta nel seguito un esempio pratico riferito a un'indagine in un cementificio.

E' richiesta un'indagine per l'esposizione a SLC nel reparto materie prime (MP) di un cementificio

Esempi	Diagramma di lavoro
	Si dispone di dati sul tenore in SLC delle diverse materie prime ?
	No → Ci si procura tali dati con informazioni dell'azienda, ricerche di bibliografia, schede tecniche o analisi in massa delle MP.
	Sì
Esempio: le marne trattate nel cementificio contengono il 15% di qz, precedenti indagini indicano un'esposizione a qz compresa tra 0,02 e 0,08 mg/m^3.	Individuate le MP che hanno un significativo tenore in qz (attualmente si intende > 1% in peso) si evidenziano le lavorazioni da indagare e si stimano, mediante dati di bibliografia o precedenti indagini dell'azienda, i possibili livelli di contaminazione delle lavorazioni individuate.
Esempio: sono disponibili cicloni di tipo Dorr Oliver e filtri in PVC. La UNI 481 si rispetta con prelievo a 1,7 l/min.	Si verifica quali sono i selettori e i filtri a disposizione per l'indagine, si individua la relativa portata di prelievo
	Il laboratorio dispone di rette di taratura per i cicloni e i filtri di cui sopra?
	No → Si adottano selettori e filtri diversi o ci si rivolge ad altro laboratorio.
	Sì
Esempio: si ipotizza un valore pari a 10 μg.	Il laboratorio fornisce il proprio LDR per il qz con la tecnica adottata.
Esempio: con una concentrazione di 0,02 mg/m^3 (esempio delle indagini precedenti) per raccogliere 10 μg (0,010 mg - LDR del laboratorio) occorre prelevare 500 l d'aria. Con il flusso di 1,7 l/min (Dorr Oliver) occorrono 294 min (500/1.7) pari a circa 5 ore.	Si calcolano i tempi di prelievo necessari per i campionamenti da effettuare
	I tempi di prelievo sono adeguati alla durata delle lavorazioni?
	No → Adottare selettori che rispettano la UNI 481 a flussi maggiori (si raccoglierà più Qz a parità di tempo) oppure scegliere una tecnica di analisi o un laboratorio con un LDR più basso (si "vedono" quantitativi minori di qz a parità di prelievo).
	Sì
Esempio: nel caso in esame con un prelievo di 5 ore non si riesce a determinare i livelli inferiori al 40% del TLV vigente.	Il possibile risultato è compatibile con le finalità dell'indagine?
	No → (vedi sopra)
	Sì
	Si può procedere con l'indagine

4.3 *Validazione di un metodo e calcolo dell'incertezza di misura*

Le considerazioni fin qui condotte portano a concludere che i laboratori che effettuano analisi della silice devono dotarsi di metodiche idonee ai propri scopi analitici. Qualora un laboratorio intenda adottare uno dei metodi IRTF e DRX emessi da enti o associazioni scientifiche riconosciute sarà necessaria la preliminare verifica del livello di applicabilità sulla base degli scopi analitici prefissati e della sua capacità di ottenere ripetibilità comparabili con quelle pubblicate sul metodo. Nel caso si debba ricorrere ad un metodo interno, sviluppato al fine di soddisfare particolari necessità analitiche, l'iter di validazione si rende indispensabile. Solo nel caso si adotti senza modifiche un metodo standard (ad esempio uno di quelli emessi dal NIOSH), si potranno ritenere validi i dati di validazione prodotti in seno al metodo stesso. Le grandezze che caratterizzano le prestazioni di un metodo analitico, comunemente accettate ed impiegate dalle più autorevoli organizzazioni scientifiche europee ed internazionali, sono[18]:

- selettività;
- limite di rivelabilità;
- limite di quantificazione;
- intervallo di lavoro ed intervallo di linearità;
- precisione;
- accuratezza;
- sensibilità;
- robustezza;
- recupero;
- incertezza.

Dunque, nell'iter di validazione di un metodo di prova è compresa anche l'incertezza. Oltre a quelle citate dall'allegato VIII sexties del D.Lgs 626/1994 (UNI EN 482, UNI EN UNI 689), le norme UNI CEI EN ISO/IEC 17025 ed UNI CEI EN 13005:2000 hanno ormai imposto all'attenzione generale i concetti di incertezza di misura e di valore convenzionalmente vero quale risultato di una prova. La misura dell'incertezza, ha (e questo è anche il caso della SLC) implicazioni assai rilevanti nell'interpretazione di un risultato analitico e nel confronto (sia a fini di controllo che a fini di monitoraggio) con i valori accettabili previsti da normative e/o regolamenti. Secondo il dettato delle norme sopra menzionate l'incertezza di misura è il parametro associato al risultato di una misurazione che caratterizza la dispersione dei valori ragionevolmente attribuibili ad un misurando. Diversi approcci sono percorribili ai fini del calcolo dell'incertezza di misura: di essi alcuni sono più rigorosi ed altri di tipo empirico. In generale, l'intervallo di valori che accompagna il risultato di una determinazione analitica deriva dal contributo di tutte le possibili variabilità riscontrabili nel corso della prova e valutabili in termini numerici. Qualunque sia il criterio adottato per il calcolo dell'incertezza ciò che si deve ottenere è l'espressione numerica, in termini di scarto tipo, di un intervallo di valori corredato dalla sua unità di misura.
L'allegato A fornisce approfondimenti teorici ed applicativi sui possibili approcci metodologici percorribili ai fini del calcolo dell'incertezza di misura applicato all'analisi della SLC.

[18] si rimanda alle norme ISO e ai documenti ufficiali di varie commissioni europee ed internazionali (citati in bibliografia) per le definizioni puntuali dei parametri

5 VALUTAZIONE DEI RISULTATI

Una volta quantificata l'esposizione professionale, determinare se questa si trovi al di sopra o al di sotto del VLE[19] è una operazione tutt'altro che banale e sulla quale esiste una certa controversia tra gli igienisti industriali, senza che una posizione abbia nettamente prevalso sulle altre. In tale ambito, la Norma UNI EN 689 fornisce delle indicazioni di estrema utilità e che hanno ormai assunto carattere cogente, dal momento che la norma stessa è esplicitamente richiamata nel D. Lgs. 626/94 e successive modificazioni. Nei paragrafi successivi è brevemente illustrato come eseguire una valutazione dei risultati in accordo con tale norma.

5.1 *Calcolo della concentrazione mediata nel tempo (Time Weighted Average - TWA)*

I VLE sono in genere espressi come concentrazioni in aria mediate nel tempo; ne consegue che, per eseguire un confronto, anche i valori di esposizione misurati debbono essere riportati nella medesima forma. Il calcolo del TWA a partire dai dati sperimentali si esegue utilizzando la formula:

$$\frac{\sum C_i \cdot T_i}{T} = \frac{C_1 \cdot T_1 + C_2 \cdot T_2 + \ldots\ldots\ldots\ldots C_n \cdot T_n}{T}$$

con C_1, C_2, ... C_n corrispondenti alle concentrazioni in aria dell'agente inquinante relative ai periodi T_1, T_2,.... T_n; T esprime il tempo rispetto a cui è riferito il VLE con cui si vuole confrontare il valore trovato (normalmente 8 ore).

Nel caso non sia stato possibile monitorare per intero tutti i periodi in cui si è avuta esposizione, si devono adeguare i valori dei tempi in maniera tale che la sommatoria dei tempi al numeratore sia uguale all'effettivo periodo di esposizione. Gli esempi che seguono mettono in evidenza come l'effettivo tempo di campionamento debba essere utilizzato solo per il calcolo della concentrazione in aria (cioè le C_1, C_2....C_n della precedente formula); per il calcolo del TWA debbono essere utilizzati i tempi di esposizione.

Esempio 1
VLE: mediato nel tempo rispetto ad una giornata lavorativa di 8 ore (480 minuti).
Esposizione totale nella giornata lavorativa: 6 ore (360 minuti).
Nelle 6 ore, un unico periodo a esposizione costante; la valutazione sperimentale della concentrazione viene effettuata campionando, nell'ambito delle 6 ore in cui si ha esposizione, per un periodo di 4 ore. Per calcolare il TWA da confrontare con un VLE riferito a 8 ore, nella formula precedente si metterà a numeratore il valore di concentrazione trovato moltiplicato per 360, e quindi si dividerà per 480.

Esempio 2
VLE: mediato nel tempo rispetto una giornata lavorativa di 8 ore (480 minuti).
Esposizione totale nella giornata lavorativa: 7 ore (420 minuti).
Nelle 7 ore, due periodi a differente esposizione di 4 ore (240 minuti) e di 3 ore (180 minuti); la valutazione sperimentale della concentrazione nei due periodi viene effettuata campionandoli entrambe per 2 ore. Per calcolare il TWA da confrontare con un VLE riferito a 8 ore, nella formula precedente si metteranno a numeratore i valori di concentrazione trovati moltiplicati rispettivamente per 240 e per 180, e quindi si dividerà per 480.

La norma UNI EN 689 (appendice B) prevede l'impiego di tale procedura di calcolo anche se il tempo di esposizione totale supera il tempo a cui è riferito il VLE (ad esempio, turni lavorativi della durata di 9 ore o più)[20].

[19] Nel prosieguo del capitolo verranno utilizzati gli acronimi riportati nel testo italiano della norma UNI 689.

[20] Esistono anche dei modelli più sofisticati che tengono conto di fattori quali la riduzione per il lavoratore del tempo di disintossicazione tra un'esposizione e la successiva o il tempo di dimezzamento biologico dell'inquinante come, ad esempio, nei modelli "Brief-Scala" (Paustenbach, 1994) o "Hickey-Reist" (Hickey e Reist, 1977).

Ovviamente i valori di esposizione professionale misurati, per poter essere utilizzati nel calcolo del TWA, devono necessariamente soddisfare i requisiti di accuratezza e precisione riportati nella norma UNI EN 482.

5.2 *Calcolo dell'indice di rischio (Ir)*

L'indice di rischio $\mathbf{I_r}$ è dato dal rapporto tra il TWA calcolato come descritto in precedenza ed il valore limite preso a riferimento. Quindi, $\mathbf{I_r} > 1$, indica che il TWA è superiore al VLE, mentre $\mathbf{I_r} < 1$ indica che il TWA è inferiore al VLE. Bisogna comunque avere ben chiaro che un $\mathbf{I_r}$ inferiore ad 1 non implica automaticamente che l'esposizione sia al di sotto del VLE: $\mathbf{I_r}$ è una delle grandezze utilizzate, in riferimento alla considerazioni statistiche impiegate, per confrontare il valori di esposizione misurati con i VLE.

5.3 *Calcolo di Ir per esposizione multifattoriale*

Nel caso di esposizione simultanea a più agenti chimici pericolosi i rischi vanno valutati in base al rischio globale che comporta la loro combinazione (tabella 12). Per quanto riguarda il calcolo di $\mathbf{I_r}$ si possono individuare, almeno in linea teorica, le seguenti possibilità:

Tipo di effetto	Definizione	Modello
Effetti indipendenti	La tossicità di ogni composto è dovuta a meccanismi indipendenti e/o i composti agiscono su differenti organi bersaglio. Gli inquinanti esercitano la loro tossicità indipendentemente l'uno dall'altro.	2+3=2+3
Effetti additivi	Composti con tossicità di tipo analogo determinano una risposta che è uguale alla somma dell'effetto che produrrebbe singolarmente ogni composto.	2+3=5
Effetti antagonistici	La tossicità di un composto è ridotta dalla presenza di un altro composto.	2+3<5
Effetti di potenziamento	La tossicità di una sostanza è esaltata dalla contemporanea presenza di un'altra sostanza che, di per sé, non ha effetto tossico.	0+3>3
Effetti sinergici	Due sostanze tossiche agiscono sinergicamente determinando una tossicità maggiore di quella che deriverebbe dalle due sostanze prese separatamente.	2+3>5

***Tabella 12**: Esposizione multifattoriale (da Whylie e Elias, 1992)*

Nei casi reali di esposizione multifattoriale, ammesso che si disponga dei VLE per tutti gli agenti chimici coinvolti, determinare a quale modello far riferimento è un compito che spesso può andare oltre le competenze dell'igienista industriale, richiedendo delle specifiche conoscenze sul metabolismo degli inquinanti e sui loro meccanismi di interazione. Relativamente al caso specifico della SLC, in assenza di indicazioni specifiche sembra opportuno considerare comunque un effetto additivo nel caso di esposizione contemporanea a più forme cristalline.

5.4 *Confronto dei valori sperimentali con i VLE*

Per il confronto dell'esposizione misurata con i VLE la norma UNI EN 689 fornisce, nelle appendici C e D, delle indicazioni che, pur non essendo vincolanti, rivestono notevole importanza in relazione alla risoluzione pratica del problema della valutazione di conformità. Tali appendici sono brevemente descritte e commentate in seguito.

5.4.1 Appendice C

L'appendice C fornisce un criterio di tipo pragmatico per la valutazione dei risultati. Per poter impiegare tale criterio, devono essere soddisfatte le seguenti condizioni:

a) la concentrazione media del turno (OEC) deve fornire una descrizione rappresentativa della situazione di esposizione professionale;
b) le condizioni operative nel posto di lavoro devono ripetersi regolarmente e nel lungo periodo le condizioni di esposizione non devono variare sensibilmente.

Nel caso in cui le condizioni di esercizio risultino chiaramente differenti, queste debbono essere valutate separatamente. Se sono rispettate le precedenti condizioni, il criterio prevede che:

- se $\mathbf{I_r}$ del primo turno misurato è minore o uguale a 0,1, l'esposizione nella condizione lavorativa a cui è riferito il turno è minore del VLE;
- se anche un solo $\mathbf{I_r}$ risulta superiore ad 1, l'esposizione nella condizione lavorativa a cui è riferito il turno è maggiore del VLE;
- se $\mathbf{I_r}$ di almeno tre turni diversi è minore di 0,25, l'esposizione nella condizione lavorativa a cui sono riferiti i turni è minore del VLE[21];
- se la media geometrica degli $\mathbf{I_r}$ in almeno tre turni diversi risulta minore o uguale a 0,5[22] e ciascun $\mathbf{I_r}$ è minore di 1, l'esposizione nella condizione lavorativa a cui sono riferiti i turni è minore del VLE, ma bisogna eseguire delle misurazioni periodiche (vedi appendici **E** ed **F** della norma).

Benché la procedura descritta non porti a nessuna decisione qualora tutti gli $\mathbf{I_r}$ risultino minori di 1 ma la loro media geometrica sia maggiore di 0,5, si ritiene che in questi casi il datore di lavoro debba comunque adottare misure di contenimento del rischio tali da riportare la media geometrica dell' $\mathbf{I_r}$ al di sotto il valore di 0,5.

Nel caso il risultato analitico sia inferiore al **LDR**, la norma suggerisce di calcolare $\mathbf{I_r}$ utilizzando metà del **LDR**. Si ritiene tale approssimazione applicabile solo per **LDR** che determinano valori di $\mathbf{I_r}$ dell'ordine di 0,1 (ISTISAN 04/15): nel caso questa condizione non sia verificata, come spessissimo accade per la SLC, dovrà essere utilizzato **LDR** tal quale per il calcolo di $\mathbf{I_r}$.

5.4.2 Appendice D

Lo schema di confronto secondo l'appendice D si basa sull'applicazione di test statistici per valutare la probabilità che misurazioni sperimentali derivanti da una distribuzione log-normale superino o meno il VLE. Il criterio è adatto soprattutto per la valutazione di situazioni ripetitive o costanti di esposizione, in special modo negli impianti nei quali i compiti di lavoro sono bene definiti e programmati.

Operativamente:

a) si seleziona un gruppo omogeneo di lavoratori (HEG), addetti cioè con schemi di lavoro analoghi che dovrebbero rappresentare situazioni espositive similari;
b) si eseguono, nell'ambito di questo gruppo, almeno 6 misurazioni[23];
c) si verifica la compatibilità dei dati con il modello di distribuzione ipotizzato (in genere distribuzione log-normale[24]);

[21] Benché la norma non lo chiarisca esplicitamente, è ovvio che si tratta dei tre turni (o più) sulla medesima situazione espositiva monitorati dalle prime tre indagini (o più) eseguite.

[22] Anche in questo caso si tratta ovviamente di turni riferiti alla medesima situazione espositiva: se si eseguono indagini per più di tre turni, è necessario calcolare la media geometrica su tutti gli indici di rischio rilevati.

[23] Per quanto possibile, non è consigliabile eseguire le misurazioni tutte nello stesso giorno o, all'estremo opposto, misurare per più giorni sempre la stessa persona.

d) si calcola la probabilità di superamento del VLE con relativo intervallo di confidenza[25].

In base al valore di probabilità ottenuto avremo:

Probabilità (%)	Indicazione semantica del rischio	Situazione
P ≤ 0,1	**ZONA VERDE**	Esposizione è ben al di sotto del VLE; non sono necessarie altre misurazioni a meno che non si verifichino modifiche significative delle condizioni di esercizio
0,1 ≤ **P** ≤ 5	**ZONA ARANCIO**	Esposizione sembra al di sotto del VLE ma va verificata con misurazioni periodiche
P > 5	**ZONA ROSSA**	Probabilità di superamento del VLE è troppo elevata e si devono attuare provvedimenti adeguati per ridurre l'esposizione.

Tabella 13 – Valori critici della probabilità di superamento (UNI EN 689 – allegato D)

La norma mette in guardia dall'utilizzazione acritica di questa tabella, soprattutto quando gli intervalli di confidenza sono ampi. Bisogna inoltre porre particolare attenzione nell'applicazione dell'intera procedura in presenza di misurazioni al di sotto del **Ldr**. Senza alcuna pretesa di voler integrare la norma, si propongono di seguito due requisiti aggiuntivi che appaiono ragionevoli da un punto di vista operativo:

1. l'intervallo di confidenza della probabilità di superamento dovrebbe essere calcolato tra il 5° e il 95° percentile;
2. per classificare la situazione monitorata nella zona verde, in via cautelativa, è opportuno che, oltre ad un valore di probabilità inferiore a 0,1%, il 95° percentile risulti inferiore al 5%.

Per quanto riguarda i risultati analitici inferiori al **Ldr**, è opportuno esaminare con attenzione il procedimento di campionamento e analisi per verificare se, cambiando le condizioni strumentali, aumentando quindi il tempo di campionamento oppure utilizzando selettori ad alto flusso si possa ottenere su filtro una quantità misurabile di analita. Qualora si ottenessero comunque risultati analitici inferiori al **Ldr** e risultasse soddisfatta la condizione:

$$V\left(m^3\right) \geq 10 \frac{Ldr(mg)}{VLE\left(mg/m^3\right)}$$

Ove

V (m^3) = volume campionato (in metri cubi)
***Ldr** (mg) = la minor quantità possibile di quarzo identificabile diffrattometricamente sul campione (in milligrammi)*
VLE (mg/m^3) = Valore Limite di Esposizione preso a riferimento (in milligrammi per metro cubo)[26]

[24] Può essere utilizzato, ad esempio, il test di Kolmogorov-Smirnov (Chakravarti e altri, 1967) verificando che il valore *p* sia almeno maggiore di 0,1.

[25] Si possono utilizzare i grafici proposti nel lavoro "*Simple procedures for calculating confidence intervals around the sample mean and exceedence fraction derived from lognormally distributed data*" (Hewett e Ganser, 1997)

[26] La stessa formula si può esprimere, per un dato selettore, facendo riferimento al tempo

la concentrazione di SLC in aria andrebbe stimata utilizzando metà del **Ldr** (ISTISAN 04/15).

Considerando l'attuale TLV-TWA® proposto dall'ACGIH (0,025 mg/m^3) e presupponendo un LdR di 0,01 mg, con le attuali portate di campionamento (di norma inferiori a 3 L/min) è quindi probabile che il vincolo sopra indicato non sia rispettato. In questi casi la concentrazione in aria dovrebbe essere calcolata assumendo per intero il valore del **Ldr**, come del resto indicato nel rapporto ISTISAN prima citato.

5.5 *Considerazioni finali*

I criteri descritti ai punti 5.3 e 5.4, seppure di estrema utilità, possono non essere adeguati alla valutazione del rischio in particolari circostanze. Potrebbero infatti non essere verificate le condizioni necessarie per le quali tali criteri sono proposti o si potrebbe ricadere nei casi in cui le procedure non portano a nessuna decisione. Inoltre, nei casi reali, i valori di $\mathbf{I_r}$ richiesti per l'applicazione dall'appendice C si avvicinano molto al limite di rivelabilità di tutto il processo di campionamento e analisi della SLC. Nell'allegato B vengono fornite alcune informazioni per affrontare una valutazione dei risultati anche in situazioni in cui le indicazioni della norma UNI EN 689 non sono utilizzabili.

$$T(\text{min}) \geq 10000 \cdot \left[\frac{Ldr(\text{mg})}{VLE(\text{mg}/\text{m}^3) \cdot \text{Flusso}(\text{L}/\text{min})}\right]$$

ove **Ldr** (mg) e VLE(mg/m3) hanno lo stesso significato e Flusso (L/min) = flusso in litri al minuto del selettore impiegato.

Introduzione agli allegati A-E

Di seguito vengono presentati cinque elaborati, con i quali si è tentato di approfondire alcuni argomenti, già trattati nel documento preparatorio delle linee guida. Gli allegati hanno lo scopo di illustrare dettagliare, in merito a tali argomenti, gli aspetti metodologici percorribili. In particolare l'approfondimento ha riguardato i seguenti temi:

- *Calcolo dell'incertezza di misura* (allegato A)
- *Confronto dei valori di esposizione misurati con i VLE* (allegato B)
- *Proposta per l'analisi della silice nei campioni massivi* (allegato C)
- *Proposte per la stesura dei rapporti di prova* (allegato D)
- *Determinazione della silice libera cristallina aerodispersa: rapporto di prova* (allegato E)

La complessità insita nelle tematiche affrontate ha suscitato una vivace discussione all'interno del gruppo Igiene Industriale, mettendo in evidenza la necessità di proseguire il percorso di approfondimento intrapreso.
Con tale consapevolezza, si è inteso proporre quanto elaborato con l'intento di fornire al lettore utili strumenti cognitivi a complemento di quanto di quanto già esposto nelle linee guida. Il fine ultimo che si propone è quello di far confluire, come parte integrante del testo, i contenuti degli allegati.
Emerge inoltre la necessità di realizzare un circuito di interconfronto tra i laboratori che effettuano da tempo analisi di silice cristallina, con lo scopo di conferire un taglio il più possibile applicativo a quanto trattato dagli allegati.

ALLEGATO A - ANALISI DELLA SLC: ILLUSTRAZIONE DEI POSSIBILI APPROCCI AL CALCOLO DELL'INCERTEZZA DI MISURA

Di seguito vengono illustrate le principali tipologie di approccio metodologico impiegabili ai fini del calcolo dell'incertezza di misura e le modalità di applicazione di un paio di tali metodi all'analisi della SLC aerodispersa unitamente alle principali criticità ad esse connesse.[27]

A.1 CALCOLO DELL'INCERTEZZA DI MISURA SECONDO L'APPROCCIO METROLOGICO

La metodologia, citata dalla norma UNI CEI ENV 13005, prevede la distinzione delle variabilità in due gruppi ben definiti: le variabilità di tipo A e le variabilità di tipo B, che contribuiscono entrambe alla formazione dell'incertezza totale. Le prime si ottengono da distribuzioni di frequenza sperimentali, attraverso procedure di analisi statistica dei dati da prove ripetute, mentre le seconde sono tratte da distribuzioni di probabilità note a priori, ipotesi ragionevoli, specifiche del costruttore, certificati di taratura, ecc. Per procedere al calcolo dell'intervallo di incertezza associato al metodo analitico, si deve valutare in via preliminare la sequenza completa delle operazioni che sono necessarie all'esecuzione dell'analisi, ed attribuire ad ognuna la variabilità associata. Le fasi necessarie all'espressione finale dell'incertezza sono:

- definizione del misurando;
- identificazione delle sorgenti di incertezza;
- distinzione tra contributi di tipo A e di tipo B e semplificazioni delle componenti che ricadono nella ripetibilità;
- quantificazione dei componenti all'incertezza;
- calcolo dell'incertezza composta e dell'incertezza estesa.

L'approccio metrologico è il più rigoroso perché tiene in considerazione tutti i contributi all'incertezza.

A.2 CALCOLO DELL'INCERTEZZA DI MISURA SECONDO L'APPROCCIO OLISTICO

Nel caso di misure chimiche, caratterizzate da una netta prevalenza di variabilità casuali, è preferibile l'utilizzo di un approccio più semplice e di più facile applicazione (approccio olistico).
Si basa sull'utilizzo dei risultati di una stessa misura effettuata da laboratori diversi. La variabilità, di tipo casuale, dei risultati delle prove condotte in modo indipendente dai laboratori permette di definire la riproducibilità del metodo adottato. A tale parametro si attribuisce il valore dell'incertezza composta e, tramite opportuno fattore di copertura, dell'incertezza estesa. La partecipazione dei laboratori a tali circuiti di interconfronto (*collaborative trial*) comporta che ciascuno di essi utilizzi lo stesso metodo di prova, per uno stesso parametro del quale si intende calcolare l'incertezza, sulla stessa matrice.

A.3 CALCOLO DELL'INCERTEZZA DI MISURA SECONDO L'APPROCCIO EMPIRICO (RELAZIONE DI HORWITZ)

Il criterio è basato sul presupposto che gli errori casuali sono inversamente proporzionali alla concentrazione e tiene conto della prevalenza di errori casuali nelle prove chimiche. Esso è definito

[27] Si rimanda ogni approfondimento alle linee guida citate in bibliografia (si veda, in particolare, la guida EURACHEM/CITAC CG4: *Quantificazione dell'incertezza delle misura analitiche*, edizione 2000 – ISSN 1123-3117. Rapporti ISTISAN 03/30).

da un'espressione matematica che lega la concentrazione dell'analita (espressa come frazione di massa) al coefficiente di variazione percentuale.
L'espressione è tratta dall'osservazione di un elevato numero di misure, effettuate a concentrazioni note, ricavate da vari studi del tipo collaborative trials. Questa relazione è caratterizzata da un campo di applicazione senza limitazioni di matrice e campo di misura, ma deve essere utilizzata con precauzione per la valutazione dell'incertezza di misura. Può essere utile, pertanto, in fase di primo approccio nella valutazione dell'incertezza nel caso in cui, ad esempio non si conoscano i dati di ripetibilità del metodo e si intenda progettarne uno interno. In tal caso l'incertezza estesa da associare alla prova si ottiene moltiplicando per un fattore di copertura lo scarto tipo di riproducibilità calcolato con la relazione di Horwitz.

A.4 LA NORMA UNI EN 482: INCERTEZZA GLOBALE E REQUISITI DI PRESTAZIONE DEI METODI DI PROVA

La norma UNI EN 482 ("Requisiti generali per le prestazioni dei procedimenti di misurazione degli agenti chimici") introduce la definizione di incertezza globale: "*quantità utilizzata per caratterizzare nel suo insieme l'incertezza del risultato fornito da uno strumento o da un procedimento di misurazione"* ed *"espressa, in percentuale, tramite una combinazione fra errore sistematico e precisione".* La definizione comprende la grandezza X_{rif}, il valore di riferimento (reale o accettato) di una concentrazione, valore reale di cui la stessa norma dice *"non può essere concosciuto con esattezza".* Al punto 6 *("Metodi di prova")*, la UNI EN 482 precisa che l'incertezza globale di un metodo di misura deve comprendere, valutandoli, tutti i contributi (campionamento, apparecchiature, trasporto, conservazione, analisi) pertinenti alle singole fasi di cui il metodo si compone. Inoltre, per misurazioni effettuate ai fini di confronti con valori limite vengono fornite, quali ulteriori specifiche dei requisiti di prestazione, i valori che l'incertezza globale può assumere per campi di misura delimitati dal valore limite (VL):

- incertezza globale relativa ≤ 50% da 0,1 a 0,5 VL
- incertezza globale relativa ≤ 30% da 0,5 a 2 VL

A.5 MISURA DELLA RIPETIBILITÀ

Preliminarmente al calcolo dell'incertezza delle prove che effettua, un laboratorio deve valutare sperimentalmente il grado di accordo tra risultati indipendenti ottenuti, in condizioni ben specificate, con il procedimento di analisi scelto (ripetibilità). Possono presentarsi due possibilità:

- nel caso adotti un metodo di prova che riporta indici di precisione (scarti tipo di ripetibilità e di riproducibilità calcolati in fase di validazione) il laboratorio verifica se è in grado di eseguire la prova con la ripetibilità dichiarata dal metodo;
- nel caso adotti metodi di prova che non riportano indici di precisione, il laboratorio deve determinare sperimentalmente la ripetibilità che è in grado di garantire.

A.6 ANALISI DELLA SLC AERODISPERSA

I principali metodi di prova dedicati all'analisi della SLC (cfr capitolo 4) sono fondati sull'impiego delle tecniche DRX e di spettrometria IRTF. Essi riportano spesso dati di precisione derivanti da studi di *proficiency test*. Numerosi studi collaborativi sono stati condotti per testare le prestazioni di laboratori che analizzano SLC aerodispersa negli ambienti di lavoro mettendo a confronto tecniche d'analisi diverse e l'effetto di diverse matrici costituite da polveri cristalline multifasiche. L'utilizzo, da parte di un qualsivoglia laboratorio di prova, dei dati di precisione derivanti da tali studi (per i quali si rimanda ai lavori citati in bibliografia) trova serie limitazioni nei seguenti fattori:

- negli studi condotti le quantità minime di analita dei campioni test sono considerevolmente maggiori di quelle, sempre più basse, rilevabili in ambiente di

lavoro. La variazione interlaboratorio, espressa in termini di deviazione standard relativa (RSD), aumenta man mano che la quantità di quarzo su filtro diminuisce, ma l'assenza di una relazione lineare tra le due grandezze impedisce l'estrapolazione di valori di RSD corrispondenti a quantità di quarzo inferiori a 100 μg ;

- ogni variazione nelle modalità di preparazione dei campioni, elaborata in fase di taratura da parte dei laboratori partecipanti rispetto ai campioni test, incide in modo marcato sulla variabilità dei risultati. Pertanto, per minimizzare la RSD i laboratori partecipanti al circuito di confronto dovrebbero operare una scelta univoca tra l'impolveramento per via eolica e quello per via umida;
- i valori di riproducibilità ottenuti nel caso di campioni reali (miscele polifasiche raccolte in ambiente di lavoro) derivano da un numero molto più esiguo di dati di interconfronto rispetto al caso di campioni monofasici e di campioni polifasici artificiali. Essi sono pertanto da considerarsi meno significativi e vanno impiegati con cautela ancora maggiore.

Alla luce di queste criticità si può concludere che la determinazione dell'incertezza di misura della SLC aerodispersa rientra nella fattispecie b) sopra richiamata. In altri termini al laboratorio che intende valutare l'incertezza associata alle prove che effettua si possono, in linea teorica, presentare diverse alternative:

1) il ricorso a dati di precisione riportati da norme o metodi affini (cioè basati sulla stessa tecnica analitica ed applicati alla stessa matrice) dopo aver verificato la congruenza tra la ripetibilità garantita dal laboratorio e quella garantita dal "metodo di riferimento";
2) una valutazione mediante un materiale di riferimento certificato (CRM) caratterizzato da matrice appropriata ed indicazione del valore di riferimento ("valore vero") e del suo scarto tipo;
3) una sperimentazione ed il calcolo secondo l'approccio metrologico (validazione e calcolo dell'incertezza in accordo alla ISO 5725 e la ENV 13005);
4) il ricorso all'approccio empirico (equazione di Horwitz) per la stima dello scarto tipo di riproducibilità σ_R.

Consideriamo in dettaglio le criticità che l'analisi della SLC aerodispersa presenta rispetto a ciascuna delle alternative prospettate:

1) I metodi (emessi da NIOSH, OSHA, MDHS) che potrebbero essere assunti quale riferimento, completi di dati di precisione utilizzabili ai fini del calcolo dell'incertezza di misura, non sono impiegabili tal quali e ciò a causa del fatto che impiegano campionatori, membrane di deposizione e procedure operative spesso assai diverse da quelle che attualmente risultano essere maggiormente diffuse.

2) Un collaborative trial, ossia uno studio interlaboratorio nel quale ciascun partecipante usa lo stesso metodo su una serie di campioni test e segue un protocollo ben definito, presuppone l'esistenza di un MSR a contenuto noto di silice cristallina. I MSR esistenti sono gli standard di silice (quarzo e cristobalite) normalmente impiegati quali materiali di taratura e non come materiali da saggio. Ricalcando metodologie adottate in altre tipologie d'analisi, è possibile preparare un materiale di riferimento (RM) da saggio mescolando, ad esempio, ad una prefissata matrice quantità note e crescenti di quarzo in un intervallo di concentrazioni ritenuto significativo per i bassi livelli di contaminazione attualmente rilevabili in ambiente di lavoro. Ciascuno dei laboratori partecipanti al circuito dovrebbe analizzare le stesse membrane impolverate con questo materiale da saggio[28]. Il risultato fornito da ogni laboratorio

[28] È sicuramente critica la scelta del metodo di impolveramento (per via eolica o per via umida) delle membrane test. Il sistema eolico impone la scelta e l'indicazione del tipo di selettore e del relativo flusso di campionamento adottati. Il RM da saggio dovrà inoltre essere sufficientemente omogeneo, anche in termini di granulometria delle fasi copresenti, in modo da garantire che il particolato depositato su filtro presenti la stessa proporzione % in peso tra quarzo e matrice caratteristica del materiale di partenza. L'impolveramento per via umida dovrebbe garantire meglio la deposizione quantitativa del quarzo presente nella miscela polifasica ed assicurare nel contempo una omogenea distribuzione su filtro. Quest'ultimo requisito è, nel caso di analisi DRX, condizione necessaria ad evitare la

dovrebbe essere espresso in termini di massa di analita (quarzo) presente nelle miscela. Verificata, tramite test statistici, l'eventuale presenza di dati anomali ed eliminatili ove presenti, si perviene ad un valore di scarto tipo di riproducibilità (corrispondente ad un'incertezza composta) e quindi all'incertezza estesa applicando un opportuno fattore di copertura. Il passaggio da un valore espresso in massa (mg) ad un valore di concentrazione (mg/m^3) con associata incertezza di misura è possibile applicando la legge di propagazione degli errori, noto l'errore associato alla misura del volume di aria campionata.

3) L'approccio metrologico per il calcolo dell'incertezza di misura risente, al pari di quello olistico, dell'assenza di un CRM necessario a calcolare il contributo dell'incertezza di ripetibilità. L'eventuale RM preparato in laboratorio andrebbe impiegato, in questo caso, anche per la valutazione del recupero. Gli altri contributi che entrano nell'espressione del misurando sono invece calcolabili (figura A1).

4) Il metodo empirico va impiegato con cautela ai fini del calcolo dell'incertezza di misura e limitatamente alla fase di progettazione di un metodo interno. In tal senso il valore dell'incertezza estesa cui si perviene applicandolo non è pienamente utilizzabile se non dopo verifica sperimentale. In base all'equazione di Horwitz:

$$CV_R\% = 2^{(1-0{,}5\ \log C)}$$

in cui:

$CV_R\%$	scarto tipo relativo di riporducibilità e
C	concentrazione come frazione di massa,

per concentrazioni di SLC comprese tra 0,1 e 0,01 mg/m^3 si ottengono valori di $CV_R\%$ compresi tra 23 e 33. Con riferimento alla norma UNI EN 482, se a $CV_R\%$ si fa corrispondere la definizione di incertezza globale relativa, assumendo per la SLC un VLE di 0,05 mg/m^3 la norma prescrive che:

- incertezza globale relativa ≤ 50% da 0,005 a 0,025 mg/m^3
- incertezza globale relativa ≤ 30% da 0,025 a 0,1 mg/m^3

Tali requisiti risulterebbero soddisfatti applicando l'equazione di Horwitz.

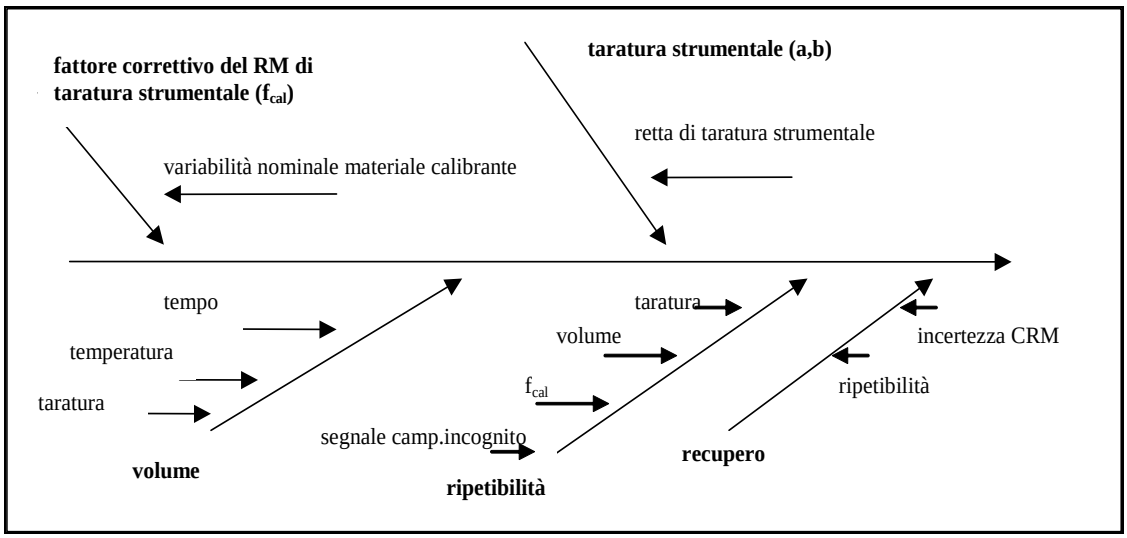
formazione di multistrati che non permetterebbero di trascurare gli effetti matrice. In ogni caso, ai fini del calcolo dell'incertezza di misura, i dati di precisione ottenuti attraverso il confronto interlaboratorio saranno utilizzabili solo nel caso in cui il laboratorio impiegherà in fase di taratura lo stesso metodo di impolveramento adottato per le membrane test. Nel caso possa considerarsi trascurabile l'effetto matrice (per determinazioni DRX ciò corrisponde alla condizione di deposizione su monostrato) il valore di incertezza estesa ottenuto dal confronto interlaboratorio potrà essere assunto valido anche per miscele polifasiche diverse da quella impiegata come RM da saggio.

Definizione del misurando:

$$C = \left(\frac{I - a}{\mathbf{b} \cdot \mathbf{Rec}} \right) \frac{f_{cal}}{F \cdot t} \cdot 1000$$

C	concentrazione di quarzo (mg/m^3)
I	segnale del campione incognito (in misure DRX è l'area integrata del picco di massima intensità della fase quarzo)
a, ***b***	intercetta e pendenza della curva di taratura strumentale (in misure DRX la curva si riferice al diffrattometro impiegato per l'analisi)
Rec	recupero del metodo
f_{cal}	fattore dovuto al materiale di riferimento utilizzato per la taratura
F	flusso della pompa di campionamento (l/min)
t	tempo di campionamento (min)
1000	fattore di conversione da mg/l a mg/m^3

Le diverse sorgenti di incertezza e le relative influenze sui misurandi possono essere schematizzate nel seguente diagramma causa-effetto:



Identificazione e caratterizzazione delle sorgenti di incertezza:

- incertezza nominale del MR utilizzato per la taratura (incertezza di tipo B): l'informazione è presente nel certificato che accompagna il materiale;
- variabilità della taratura strumentale (incertezza di tipo B) derivante dall'elaborazione dei dati utilizzando il metodo dei minimi quadrati: essa si ripercuote sull'incertezza dei coefficienti a e b della retta di regressione calcolata
- incertezza di recupero (incertezza di tipo B): è calcolabile nel caso si disponga di un RM preparato in laboratorio
- incertezza sulla misura del tempo (incertezza di tipo A): il suo contributo potrebbe essere considerato trascurabile perché, tipicamente, il campionamento ha una durata di ore o frazioni di ora e si presume che la misura sia caratterizzata da un buon livello di ripetibilità;
- incertezza sulla misura del flusso (incertezza di tipo B);
- incertezza di ripetibilità espressa come precisione del metodo (incertezza di tipo A).

Figura A1*: applicazione dell'approccio metrologico al calcolo dell'incertezza di misura della SLC*

In conclusione, la norma UNI EN 482 pone problemi di interpretazione e di applicabilità della formula per il calcolo dell'incertezza globale. Quest'ultima, deve comprendere, valutandoli, tutti i contributi (campionamento, apparecchiature, trasporto, conservazione, analisi) associabili ad un metodo di misura. Ma qual è il valore di riferimento che entra nell'espressione analitica dell'incertezza globale? Come è definibile nel caso di un metodo empirico quale è quello impiegato per il dosaggio della silice aerodispersa? Uno degli obiettivi del NIS potrebbe essere quello di definire tale valore di riferimento tramite un circuito di confronto interlaboratorio avviando un programma di controllo di qualità per la valutazione delle prestazioni dei laboratori di prova a ciò

interessati. Attualmente, in assenza di tale valore di riferimento, sembra possibile effettuare solo alcune preliminari considerazioni in merito alla stima dell'incertezza analitico-strumentale di misura.

ALLEGATO B - APPROCCI POSSIBILI PER CONFRONTARE I VALORI DI ESPOSIZIONE MISURATI CON I VLE.

Come prescritto dalla normativa vigente, per il confronto dei dati sperimentali con i VLE è necessario rifarsi alle indicazioni riportate nella norma UNI EN 689, appendici C e D (vedi capitolo 5).
Nei paragrafi seguenti sono brevemente descritte le principali problematiche relative all'impiego dei VLE in igiene industriale: la descrizione è volta, oltre che a una applicazione più consapevole della norma, a fornire delle indicazioni di massima nei casi in cui la norma stessa non è applicabile o porta a situazioni di "*non decisione*".

B.1 CONDIZIONI PER LE QUALI IL VLE SI PUÒ CONSIDERARE SUPERATO O RISPETTATO

La principale difficoltà nel confrontare i dati sperimentali con il VLE consiste nel fatto che non è chiaro quando questi ultimi debbano essere considerati superati e/o rispettati. Purtroppo indicazioni inequivocabili in merito al loro uso non sono fornite neanche dagli organismi che li emanano e, pertanto, a riguardo si hanno spesso interpretazioni contrastanti.
Un approccio pragmatico al problema potrebbe suggerire di verificare che l'indice di rischio ($\mathbf{I_r}$), calcolato come descritto nel capitolo 5, sia superiore od inferiore ad 1, ma una più attenta analisi mostra come la concentrazione misurata in una singola giornata lavorativa, e quindi $\mathbf{I_r}$, abbia una enorme variabilità, sia tra una giornata lavorativa e l'altra, sia tra lavoratori della stessa ditta che eseguono la stessa mansione. Vi sono poi attività, come quasi tutte quelle artigianali, o tipologie di mansioni, quali quella di manutentore, in cui si possono avere elevate esposizioni solo in limitati periodi dell'anno e un'esposizione estremamente bassa per i restanti periodi.
Un approccio alternativo potrebbe consistere nell'esigere che il VLE non sia superato in nessuna giornata lavorativa: come dovrebbe risultare chiaro dai successivi paragrafi, per poter affermare sulla base di un numero limitato di misurazioni che ciò avvenga, $\mathbf{I_r}$ dovrebbe assumere valori dell'oridne di 10^{-2} (cioè l'esposizione misurata dovrebbe essere un centesimo o anche meno del VLE).
L'orientamento più accreditato tra gli igienisti industriali è quello di considerare rispettato il VLE di una specifica sostanza quando $\mathbf{I_r}$ è inferiore ad 1 per più del 95% dei turni lavorativi[29]. Analogamente, si ha il superamento del VLE quando $\mathbf{I_r}$ è superiore ad 1 per più del 5% dei turni lavorativi.
Per determinare il rispetto o il superamento di un VLE secondo questi criteri, sarebbero necessari i dati di esposizione relativi a tutti i turni lavorativi; nella pratica, è ragionevole supporre che si abbia un numero estremamente esiguo di dati di esposizione, spesso solo poche unità. Per confrontare un numero limitato di dati sperimentali di esposizione con un VLE, è necessario ipotizzare la distribuzione dalla quale essi provengono, scegliere un livello di confidenza (generalmente il 95%) e rifarsi a qualche procedimento statistico.
Tenendo in considerazione anche quest'ultimo aspetto, un VLE si può considerare rispettato se si può affermare, con un livello di confidenza almeno del 95% (cioè con una probabilità massima di sbagliare del 5%), che $\mathbf{I_r}$ è inferiore a 1 per almeno il 95% dei turni lavorativi; del tutto simmetrica la definizione per il superamento[30].

---

[29] Vedi ad esempio le indicazioni del *National Institute for Occupational Safety and Health* (Liedel et alii, 1977) e le "Guide operative di Igiene Industriale" dell'*Associazione Italiana degli Igienisti Industriali* (AIDII, 1998).

[30] Bisogna comunque ricordare che alcuni autori propongono criteri alternativi e differenziati per confrontare i dati di esposizione con i VLE in funzione dell'effetto patologico dell'inquinante e del suo tempo di dimezzamento biologico (Lyles et alii, 1997; Tornero-Velez et alii, 1997).

B.2 DISTRIBUZIONE DEI DATI DI CONCENTRAZIONE DEGLI AGENTI CHIMICI

La maggior parte degli studi effettuati hanno mostrato come la distribuzione intergiornaliera dei dati di concentrazione degli agenti chimici nei luoghi di lavoro sembri seguire un andamento di tipo log-normale, con deviazioni geometriche standard (GSD) che possono arrivare fino a 3. Rispetto alle più familiari distribuzioni normali (gaussiane), semplificando al massimo, si potrebbe dire che le distribuzioni log-normali sono asimmetriche, presentando una coda verso i valori alti, con una maggiore probabilità, a parità di media aritmetica, di ottenere valori molto al di sopra del suo valore. Di seguito (figura B1) sono mostrate due curve log-normali con stesso $\mathbf{I_r}$ medio e differente GSD relativamente alla distribuzione nel tempo delle concentrazioni.

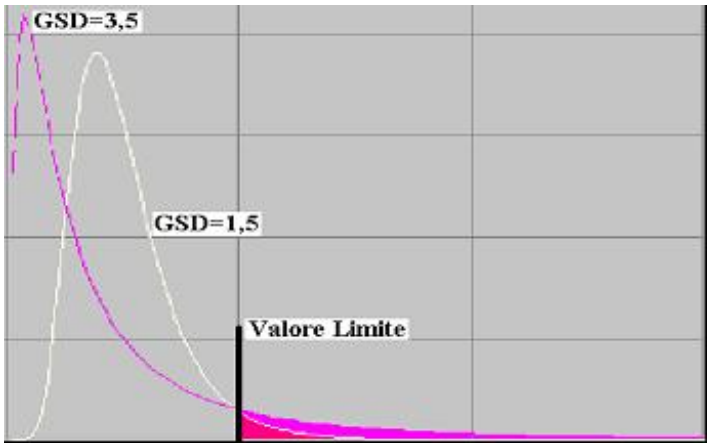


Figura B1 *- Esempi di curve log-normali*

Come si può notare, a parità di $\mathbf{I_r}$ medio (e quindi di concentrazione di inquinante globalmente assorbita nel tempo dal lavoratore), al variare della GSD varia la percentuale di turni in cui $\mathbf{I_r}$ supera il VLE. Anche la distribuzione delle concentrazioni a cui sono esposti, nell'ambito della stessa giornata, lavoratori addetti alla stessa mansione sembra avere un andamento di tipo log-normale, benché in questo caso la questione sia ulteriormente complicata dalle modalità di classificazione delle mansioni.

B.2.1 Considerazioni preliminari sui criteri statistici

Un aspetto della massima importanza quando si ha a che fare con la valutazione dei risultati, è il fatto che questa sia effettuata per verificare che il VLE sia rispettato o per verificare che sia superato.
Infatti, pur facendo riferimento allo stesso VLE, il valore di $\mathbf{I_r}$ per verificare il rispetto del VLE può essere molto inferiore (anche di un fattore 10) al valore di $\mathbf{I_r}$ per verificare il superamento del VLE. Tra i due c'è una zona di "*non decisione*" in cui non si può affermare (con il livello di confidenza scelto) né che il VLE è superato né che è rispettato. Questa zona di "*non decisione*" si può notevolmente ridurre con una più accurata conoscenza del sistema sotto esame e aumentando il numero di misurazioni.

B.3 VALUTAZIONE DELL'ESPOSIZIONE PROFESSIONALE SECONDO IL NIOSH (1977)

IL NIOSH, eminente istituto di ricerca, nato per fornire consulenza al dipartimento del Lavoro Americano e ai suoi organismi, ha emanato nel 1977 un manuale sulla strategia di campionamento che è stato e continua ad essere uno dei principali testi di riferimento per gli igienisti industriali. Tra i vari argomenti trattati, nell'appendice L del manuale vengono riportate delle considerazioni sul confronto dei dati sperimentali con i valori limite di esposzione professionale, anche se non viene formalizzata una procedura. Di seguito è riportato un breve approfondimento che può erresre utile a chiarire le considerazioni del NIOSH.

Approfondimento

Si supponga di avere un inquinante il cui Ir vari da un giorno all'altro secondo una curva log-normale con GSD pari a 2; il VLE verrà rispettato se Ir non supererà il valore 1 per più del 5% dei giorni lavorativi. La curva limite (curva bianca di figura 2), cioè quella con GSD = 2 e con esattamente il 5% dei valori di Ir al di sopra di 1 (la parte evidenziata in rosso di figura B2) è riportata di seguito.

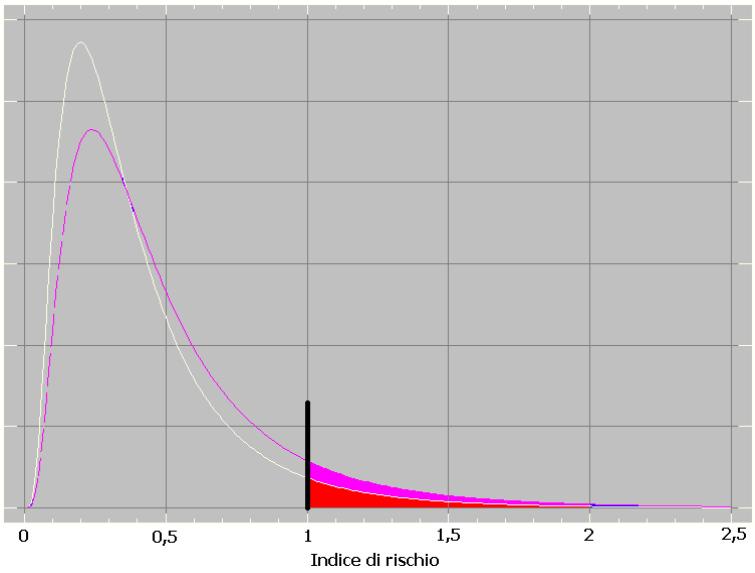


Figura B2 *- Curva limite e curva per una situazione di superamento del limite*

Le curve con stessa GSD ma a destra della curva limite[31] (vedi ad esempio la curva viola nella figura), hanno una percentuale dei valori di indice di rischio superiori ad 1 maggiore del 5% (nella figura, parte viola in aggiunta alla parte rossa), mentre le curve a sinistra[32] hanno una percentuale dei valori di $\mathbf{I_r}$ superiori ad 1 inferiore al 5%.
Questo vuol dire che, estraendo un numero a caso (cioè eseguendo una misurazione per un solo turno) da una curva a sinistra della curva limite, vi è una probabilità inferiore al 5% che questo sia superiore ad 1; ciò equivale a dire che, se si ottiene un valore superiore a 1, si può affermare con una certa sicurezza (cioè con una probabilità massima di errore del 5%) che questo deriva da una curva a destra della curva limite, e quindi da una curva con un numero di superamenti del VLE superiore al 5%.
Del resto la curva limite, se da un lato ha un 5% dei valori al di sopra di 1, dall'altro ha un 5% dei valori al di sotto di 0,1. Analogamente a quanto detto in precedenza, le curve con stessa GSD ma a destra della curva limite avranno una percentuale di valori al di sotto di 0,1 inferiore al 5%, mentre quelle a sinistra avranno una percentuale di valori al di sotto di 0,1 superiore al 5%. Questo significa che vi è una probabilità inferiore al 5% che, estraendo un numero a caso (cioè eseguendo un unica misurazione) da una curva a destra della curva limite, questo sia inferiore a 0,1; in altre parole se si ottiene un valore inferiore a 0,1, si può affermare con una certa sicurezza (cioè con una probabilità massima di errore del 5%) che questo derivi da una curva a sinistra della curva limite, e quindi da una curva con un numero di superamenti del VLE inferiore al 5%.
Riassumendo, nell'ipotesi che la GSD sia 2, se si ottiene da un'unica misurazione un valore di $\mathbf{I_r}$ inferiore a 0,1, si può affermare con una certa sicurezza (cioè con una probabilità massima di errore del 5%) che il VLE è rispettato, mentre se si ottiene un valore di $\mathbf{I_r}$ superiore ad 1 si può affermare con una certa sicurezza (cioè con una probabilità massima di errore del 5%) che il VLE è superato. Per valori di $\mathbf{I_r}$ compresi tra 0,1 ed 1, ci si trova nella zona di "*non decisione*", ma è comunque possibile fare delle asserzioni con dei livelli di confidenza minori (cioè con una probabilità di errore superiore al 5%). Un discorso del tutto analogo si può fare per diversi valori di GSD, solo che in questo caso si farà riferimento a valori numerici differenti e la zona di "*non decisione*" cresce rapidamente al crescere della GSD (ad esempio, per GSD=3, questa va da 0,03 ad 1).

Il NIOSH, in pratica, propone un grafico che consente di fare considerazioni sulle probabilità di superamento (o rispetto) del VLE. Il grafico, la tabella con i valori corrispondenti e un esempio di applicazione sono riportati di seguito (figura B3, tabella B1 e esempio B1).

[31] Si tratta di curve che hanno la stessa GSD della curva limite ma media geometrica e media aritmetica superiore.

[32] Cioè curve con stessa GSD della curva limite ma con media geometrica e media aritmetica inferiore.

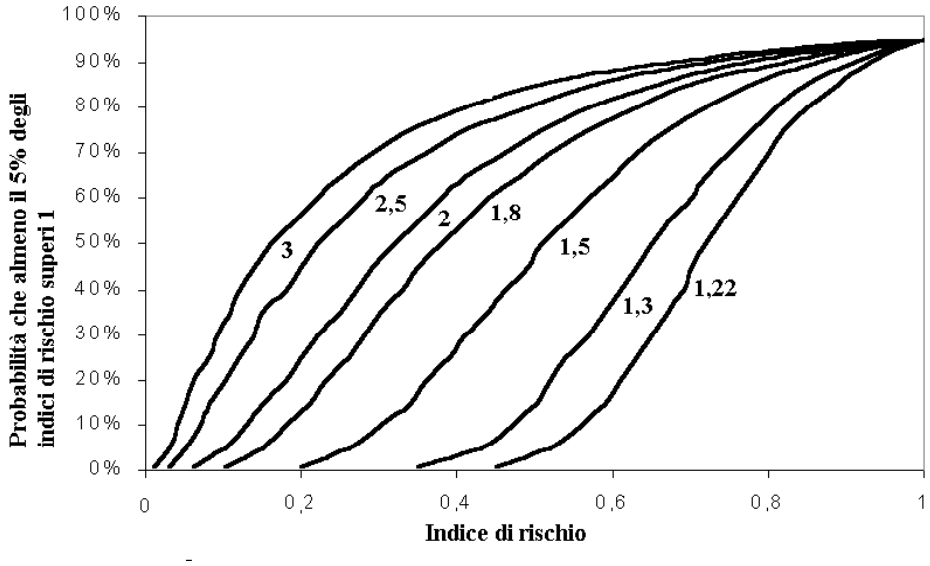


Figura B3 *- Livello di confidenza per varie deviazioni geometriche standard*

		GSD						
		1,22	1,3	1,5	1,8	2	2,5	3
%	1	0,45	0,35	0,20	0,10	0,06	0,03	0,01
	5	0,52	0,43	0,26	0,15	0,10	0,05	0,03
	10	0,56	0,47	0,30	0,18	0,13	0,07	0,04
	15	0,59	0,50	0,34	0,21	0,15	0,08	0,05
	20	0,61	0,52	0,36	0,23	0,18	0,10	0,06
	25	0,63	0,54	0,39	0,26	0,20	0,12	0,08
	30	0,65	0,57	0,41	0,28	0,22	0,14	0,09
	35	0,67	0,59	0,44	0,30	0,25	0,15	0,11
	40	0,69	0,61	0,46	0,33	0,27	0,18	0,12
	45	0,70	0,63	0,49	0,35	0,29	0,20	0,14
	50	0,72	0,65	0,51	0,38	0,32	0,22	0,16
	55	0,74	0,67	0,54	0,41	0,35	0,25	0,19
	60	0,76	0,70	0,57	0,44	0,38	0,28	0,22
	65	0,78	0,72	0,60	0,48	0,41	0,31	0,25
	70	0,80	0,75	0,63	0,52	0,46	0,36	0,29
	75	0,82	0,78	0,67	0,57	0,51	0,41	0,34
	80	0,85	0,81	0,72	0,63	0,57	0,49	0,41
	85	0,89	0,85	0,78	0,70	0,66	0,58	0,51
	90	0,93	0,91	0,86		0,77	0,72	0,67
	95	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	99	1,15	1,20	1,34	1,51	1,60	1,83	2,21

Tabella B1 *– Tabella NIOSH*

Esempio B1
Se valutando la concentrazione di un inquinante si ottiene, eseguendo un unico campionamento, un $\mathbf{I_r}$ di 0,40, supponendo di avere una GSD di 1,5, quello che si può affermare è:

- che tale valore aveva una probabilità inferiore al 30% di essere estratto da una curva con più del 5% di superamenti del VLE (confrontando l'$\mathbf{I_r}$ trovato con il valore appena superiore nella colonna relativa a GSD=1,5); in altre parole, si può affermare di avere un numero di superamenti del VLE al 5% (cioè rispetto del limite) con una probabilità massima di errore del 30%;

- che tale valore aveva una probabilità inferiore al 75% di essere estratto da una curva con meno del 5% di superamenti del VLE (confrontando l'$\mathbf{I_r}$ trovato con il valore appena inferiore nella colonna relativa a GSD=1,5 e facendo il complemento a 100%); in altre parole, si può affermare di avere un numero di superamenti del VLE maggiore del 5% (cioè superamento del limite) con una probabilità massima di errore del 75%.

Se avessi invece una GSD di 1,22, tali valori di probabilità diventerebbero rispettivamente 1% e 99%, mentre con una GSD di 2,5 sarebbero 75% e 30%.

Una cosa da mettere in evidenza è che, per qualsiasi valore di GSD, se ottengo un $\mathbf{I_r}$ superiore ad 1 posso affermare con una certa sicurezza (probabilità massima di errore del 5%) che il VLE è superato per più del 5% dei giorni lavorativi[33].

Per una efficace utilizzazione del criterio NIOSH è necessaria una conoscenza preliminare del valore della GSD: in realtà questa non è quasi mai nota a priori ed anzi, per poterla determinare con esattezza, sarebbe necessario un numero di misure così elevato che, se fossero realmente effettuate, risulterebbe poi più conveniente impiegare altri tipi di test statistici. Si ritiene comunque che assumere un valore di GSD pari a 2 possa rilevarsi abbastanza cautelativo nella maggior parte delle situazioni reali[34].

B.4 CONFRONTO DEI DATI SECONDO IL TEST ONE-SIDED TOLERANCE LEVEL (TUGGLE, 1982)

Il test One-Sided Tolerance Level (OTL) permette, quando si ha una serie di dati derivanti da una distribuzione log- normale, di trovare quale valore debba assumere la media geometrica dei dati (in relazione alla loro deviazione geometrica standard) affinché si possa asserire, con un certo livello di confidenza, che una data percentuale di area di quella distribuzione log-normale sia al di sotto (od al di sopra) di un valore scelto.
In altri termini, se si dispone di almeno tre misurazioni di esposizione omogenei (che si suppone derivare da una distribuzione log-normale), si può stabilire, con il livello di confidenza scelto (in genere 95% o 99%), se almeno il 95% dei valori di esposizione che derivano da quella distribuzione siano inferiori al VLE (che quindi è rispettato) o, con lo stesso livello di confidenza, se più del 5% dei valori di esposizione siano superiori al VLE (che quindi è superato). Con le tabelle riportate di seguito è possibile anche far riferimento ad altri livelli di confidenza e percentuali.

Per l'effettuazione del test[35]:

1) Si fa il logaritmo dei dati (direttamente sul valore misurato, non su $\mathbf{I_r}$)

[33] In effetti questa affermazione vale qualsiasi sia il tipo di distribuzione dalla quale provengono i dati. Infatti se il VLE è rispettato (secondo i criteri riportati in precedenza) la probabilità di trovare in un certo giorno $\mathbf{I_r}$ superiore ad 1 è inferiore al 5%, indipendentemente dal fatto che gli $\mathbf{I_r}$ siano distribuiti log-normalmente o meno.

[34] Nel caso si eseguano più misurazioni omogenee (cioè ad esempio sullo stesso lavoratore in giornate differenti), una possibilità (peraltro non indicata dal NIOSH) è quella di considerare i vari eventi (cioè le misurazioni) indipendenti e calcolare la probabilità che tutti abbiano una valore inferiore al valore massimo trovato o superiore al valore minimo.

[35] La descrizione semplificata del test è ripresa dalle "Guide operative di igiene industriale" della *Associazione Italiana degli Igienisti Industriali* (AIDII, 1998)

2) Si calcola la media (Xl) e lo scarto tipo (Sl) dei logaritmi dei dati.

Se **(Lg (VLE) – Xl)/Sl >K**

VLE valore limite
Xl media dei logaritmi dei dati
Sl scarto tipo del logaritmi dei dati
K vedi tabella B2

ci troviamo nelle condizioni di accettabilità (cioè, ad esempio, il VLE è rispettato).

Se invece **(Lg (VLE) – Xl)/Sl < K_1**

K_1 vedi tabella B2

ci troviamo in condizioni di inaccettabilità (cioè, ad esempio, il VLE è superato)[36].

K	(1-α)=0,95				(1-α)=0,99		
n	P=0,90	P=0,95	P=0,99		P=0,90	P=0,95	P=0,99
3	6,158	7,655	10,552		-	-	-
4	4,163	5,145	7,042		-	-	-
5	3,407	4,202	5,741		-	-	-
6	3,006	3,707	5,062		4,408	5,409	7,334
7	2,755	3,399	4,641		3,856	4,730	6,411
8	2,585	3,188	4,343		3,496	4,287	5,811
9	2,454	3,031	4,143		3,242	3,971	5,389
10	2,355	2,911	3,981		3,048	3,739	5,075
11	2,275	2,815	3,852		2,897	3,557	4,828
12	2,210	2,736	3,747		2,773	3,410	4,633
13	2,155	2,670	3,659		2,677	3,290	4,472
14	2,108	2,614	3,585		2,592	3,189	4,336
15	2,068	2,566	3,520		2,521	3,102	4,224
16	2,032	2,523	3,463		2,458	3,028	4,124
17	2,001	2,486	3,415		2,405	2,962	4,038
18	1,974	2,453	3,370		2,357	2,906	3,961
19	1,949	2,423	3,331		2,315	2,855	3,893
20	1,926	2,396	3,295		2,275	2,807	3,832
30	1,778	2,220	3,064		2,029	2,516	3,446

K_1	(1-α)=0,95				(1-α)=0,99		
n	Q=0,90	Q=0,95	Q=0,99		Q=0,90	Q=0,95	Q=0,99
3	0,335	0,639	1,130		-	-	-
4	0,444	0,743	1,246		-	-	-
5	0,519	0,817	1,331		-	-	-
6	0,575	0,875	1,396		0,318	0,618	1,108
7	0,619	0,921	1,449		0,318	0,677	1,173
8	0,655	0,958	1,493		0,431	0,726	1,227
9	0,685	0,990	1,530		0,473	0,768	1,273
10	0,712	1,017	1,563		0,507	0,801	1,314
11	0,734	1,041	1,591		0,537	0,834	1,349
12	0,754	1,063	1,616		0,565	0,862	1,380
13	0,772	1,081	1,638		0,588	0,886	1,409
14	0,788	1,099	1,658		0,608	0,908	1,435
15	0,802	1,114	1,677		0,630	0,929	1,457
16	0,815	1,128	1,694		0,646	0,946	1,479
17	0,828	1,141	1,709		0,662	0,963	1,499
18	0,839	1,153	1,723		0,677	0,979	1,517
19	0,849	1,164	1,737		0,691	0,992	1,534
20	0,858	1,174	1,749		0,702	1,006	1,550
50	0,998	1,323	1,936		0,893	1,201	1,792

Tabella B2 *– Valori di K e K_1*

Con

n numero di misurazioni
1-α livello di confidenza
P % di valori al di sotto del limite
1-Q % di valori al di sopra del limite

Nel caso non venga rispettata nessuna delle due condizioni, ci si trova nella "zona grigia" citata nei paragrafi precedenti. Riportando graficamente i valori delle tabelle (figura B4), si nota come questa "zona grigia" diminuisca all'aumentare del numero di misurazioni, per quanto non si annulli mai.

[36] Un modo alternativo di operare, consiste nel trovare il valore di (Lg (VLe) – Xl)/Sl e collocarlo nel grafico di figura 4.

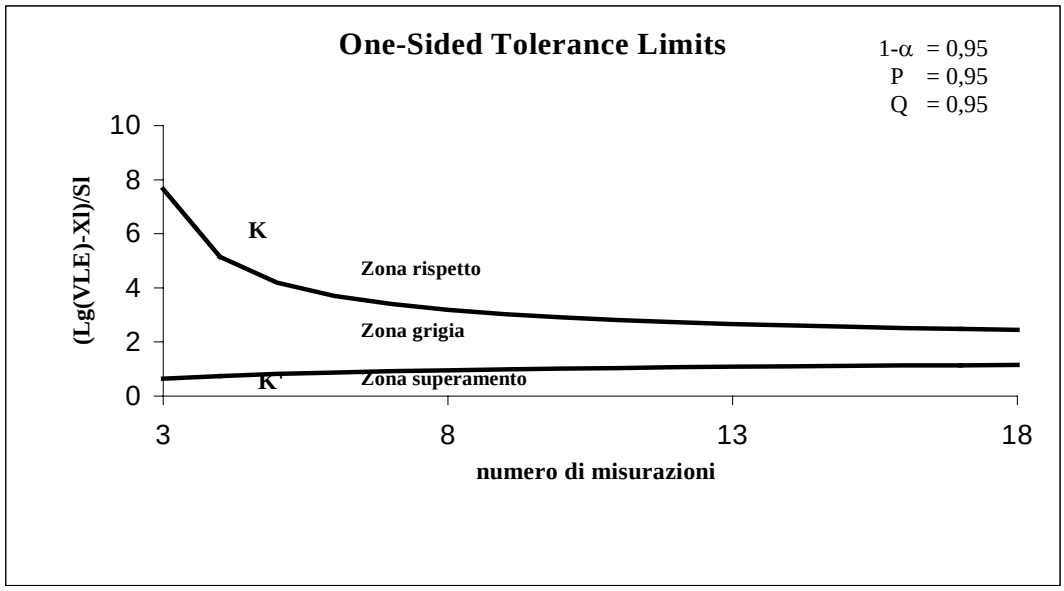


Figura B4 *- Curve OTL*

B.5 ACCORTEZZE NELL'USO DELLE PROCEDURE STATISTICHE

Le procedure statistiche devono essere considerate come un imprescindibile ausilio a tutte le valutazioni che l'igienista industriale deve eseguire per stabilire, in scienza e coscienza, la rispondenza o meno ad un dato VLE.
L'igienista, del resto, non dovrà limitarsi a una loro meccanica applicazione, ma dovrà utilizzarle ed al limite interpretarle alla luce della propria esperienza, anche perché vi sono degli aspetti, alcuni dei quali riportati nei paragrafi seguenti, che, sebbene rivestano la massima importanza nella corretta valutazione del rischio, sono difficili da formalizzare in una analisi statistica.

B.5.1 Rappresentatività dei valori di esposizione misurati.

Nei paragrafi precedenti si è sempre supposto che il valore misurato rappresentasse adeguatamente la concentrazione mediata nel tempo: del resto è sempre necessario tenere conto delle considerazioni riportate nei capitoli 3 e 4 sul tempo di campionamento e sulla incertezza globale relativa della misurazione.

B.5.2 Persone da sottoporre a campionamento.

I VLE sono riferiti al singolo lavoratore. Dal momento che può essere problematico campionare singolarmente tutti i lavoratori di una ditta, si adottano in igiene industriale delle strategie semplificative. Due delle più utilizzate consistono nel:

- campionare, nel caso sia inequivocabile individuarla, solo la persona che si trova nella situazione di massima esposizione (*maximum risk employee*);
- suddividere i lavoratori in gruppi omogenei rispetto all'esposizione, campionare casualmente solo alcuni individui del gruppo ed estendere le considerazioni sull'esposizione anche ai lavoratori del gruppo omogeneo non campionati (strategia proposta dalla Norma UNI EN 689).

Bisogna comunque essere coscienti delle problematiche che l'impiego di tali strategie semplificate comporta: nel primo caso, se il lavoratore nella situazione di massima esposizione rispetta il VLE, ne consegue che si troveranno nella stessa situazione anche tutti gli altri lavoratori. Per contro, se

tale lavoratore supera il VLE, l'informazione che ne ricavo riguarderà quell'unico lavoratore e non potrò estenderla agli altri: inoltre, se non posso asserire che tale lavoratore, pur non superandolo, rispetta il VLE, non ho di fatto alcuna informazione.
Nel secondo caso vi è la grande limitazione che l'unico modo per poter asserire con certezza che il gruppo scelto sia effettivamente un gruppo omogeneo rispetto all'esposizione (HEG) è quello di campionare tutti i membri del gruppo, per cui tale semplificazione potrebbe essere applicata a rigore solo se si ha una approfondita conoscenza pregressa della realtà industriale sotto esame. Anche nei casi in cui il buon senso consente, senza una pregressa conoscenza della specifica realtà lavorativa in esame, di individuare in maniera inequivocabile il gruppo omogeneo rispetto all'esposizione, vi possono essere delle difficoltà su come estrapolare i risultati per le persone campionate alle persone non campionate, specialmente per le situazioni in cui i valori di esposizione rilevati si trovano a cavallo dei valori scelti per determinare il rispetto e/o il superamento del VLE.

B.5.3 Valutazione dei risultati per attività particolari

Vi sono delle fattispecie, quali le attività stagionali, le manutenzioni saltuarie, i lavori che impiegano materiali a contenuto di silice variabile, ecc., per le quali l'applicazione della norma UNI 689 e/o di altri criteri statistici può risultare difficoltosa se non impraticabile: in questi casi, infatti, non è possibile determinare da quale distribuzione provengono i dati di esposizione. Volendosi comunque rifare ad una distribuzione log-normale e ai criteri di superamento e/o rispetto del VLE riportati al paragrafo B.1, bisogna preliminarmente decidere, in funzione del criterio di salvaguardia della salute scelto, se riferirsi al 5% dei turni lavorativi totali o al 5% dei turni lavorativi a rischio.

B.5.4 Scelta della procedura statistica

Le procedure statistiche precedentemente indicate (o altre eventualmente note) consentono, se sono verificate le ipotesi per cui sono applicabili, di fare delle asserzioni con una probabilità massima di errore del 5% (cioè con un livello di confidenza del 95%). È però importante ricordare che l'insieme di dati che porta ad una errata asserzione con una data procedura non è sovrapponibile con l'insieme di dati che porta ad errate asserzioni per le altre procedure. Per questo motivo, avendo un certo insieme di dati, sarebbe assolutamente da sconsigliare la pratica, abbastanza diffusa, di applicare via via tutte le procedure note fino a che qualcuna mi dai il risultato atteso, poiché in questo modo la possibilità di fare asserzioni errate può essere assai superiore al 5% (figura B5). In altre parole, se ad esempio si sceglie di applicare il test OTL, si dovrebbe sempre utilizzare tale test (quando tecnicamente possibile) e non si dovrebbero trattare i dati utilizzandone altri.

B.5.5 Ulteriori considerazioni sulla possibilità di fare asserzioni errate

Come detto in precedenza, qualora si abbia un $\mathbf{I_r}$ superiore ad uno, si può affermare con una certa sicurezza che il VLE è superato. Bisogna però essere consapevoli che, applicando esclusivamente questo criterio, molte situazioni in cui il VLE dovrebbe essere considerato superato (secondo i criteri indicati al paragrafo B.1) potrebbero non essere rilevate. Si consideri ad esempio un caso in cui $\mathbf{I_r}$ è superiore ad 1 nel 40% dei giorni lavorativi (cioè 8 volte in più rispetto al caso in cui il VLE si può ancora considerare rispettato): in questa situazione vi sono comunque il 60% dei giorni in cui $\mathbf{I_r}$ è inferiore ad 1 e quindi, se eseguo un unico campionamento, vi è comunque una probabilità del 60% di trovarsi in una situazione in cui non si può affermare che il VLE è superato. Un discorso del tutto analogo vale per il rispetto del limite.

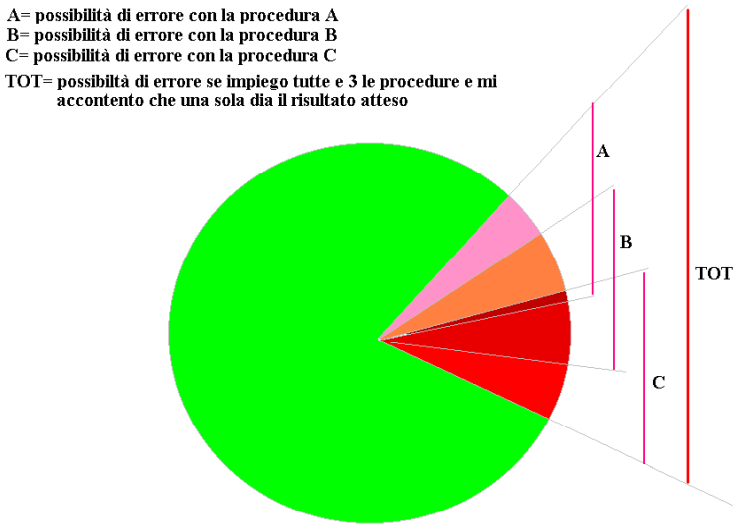


Figura B5 *– Accortezze nell'uso delle procedure statistiche*

ALLEGATO C - PROPOSTA DI APPROCCIO METODOLOGICO PER LA DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI SLC IN CAMPIONI MASSIVI

La determinazione della silice cristallina nei campioni massivi è necessaria per valutare la conformità alle norme riguardanti l'etichettatura, le schede di sicurezza, la classificazione dei rifiuti, per le attività di valutazione iniziale del rischio negli ambienti di lavoro, ma anche, in generale, per le attività di valutazione del rischio ambientale. La conoscenza del contenuto di SLC nei materiali e nei prodotti, inoltre, consente di anticipare stime sulla potenziale generazione di polveri respirabili contenenti SLC durante una varietà di lavorazioni eseguite su di essi[37].
Nella letteratura tecnico-scientifica esistono diversi lavori che hanno preso in esame i vari aspetti critici relativi all'analisi della SLC (Ripanucci, 1992; Smith, 1997; Miles, 1999; Chung e Smith, 2000; Marconi et al, 2002). In queste rassegne è stata evidenziata, oltre l'influenza determinante di una serie di fattori, l'importanza fondamentale dei materiali standard di riferimento (MSR) di SLC utilizzati per la calibrazione. Tra i requisiti maggiormente influenti sulla risposta analitica (purezza, assenza di strati amorfi, cristallinità), le caratteristiche dimensionali delle particelle costituiscono un parametro determinante (Verma et al, 1992; Verma and Shaw, 2001; Castellet y Ballarà e al, 2003; Brown et al, 2004; Castellet y Ballarà e al, 2004).
Mentre sono disponibili diversi metodi di riferimento per eseguire la determinazione della SLC in campioni di polveri aerodisperse depositate su filtro, ancora mancano protocolli dettagliati per la misura della SLC nei materiali in massa. Le maggiori difficoltà risiedono probabilmente nell'impossibilità di definire un metodo applicabile a tutte le matrici di interesse, e a livelli di concentrazione inferiori o uguali allo 0,1% in peso (CMA, 1994; Chung e Smith, 2000).
In questo capitolo viene presentata una proposta di approccio metodologico basata sulla tecnica di preparazione del campione su strato sottile depositato su filtro di Ag. Questo tipo di supporto assicura un basso rumore di fondo ed è lo stesso utilizzato per le determinazioni di SLC nei campioni aerei (consentendo in tal modo di uniformare le specifiche di analisi). Esso rappresenta un ulteriore vantaggio, in quanto si avvale delle stesse rette di calibrazione costruite per l'analisi dei campioni aerodispersi.
Le procedure operative riportate, quindi, pur fornendo indicazioni utili ad affrontare la gestione dei problemi fondamentali associati a questo tipo di analisi, sono da considerare provvisorie e suscettibili di modifiche e miglioramenti.

C.1 PROCEDURE PER IL CAMPIONAMENTO E L'ANALISI

C.1.1 Campionamento

I materiali contenenti SLC presenti nei diversi settore lavorativi sono moltissimi e si possono presentare con forme e consistenza diverse. In sintesi essi possono essere raggruppati in tre ampie categorie:

a) materiali in forma granulare o pulverulenta;
b) materiali in forma di manufatti solidi e compatti;
c) polveri sedimentate;

[37] Se la classifica di cancerogenicità (classi europee 1 o 2) fosse definitivamente introdotta nel sistema legislativo vigente, ciò comporterebbe una serie di obblighi a carico di tutti i prodotti contenenti SLC in quantità superiore allo 0,1% in peso (etichettatura, schede di sicurezza, ecc.), nonché ricadute specifiche nel caso delle norme riguardanti lo smaltimento dei rifiuti. Se tale classifica si attestasse sulla classe 3, gli obblighi suddetti si applicherebbero per concentrazioni superiori all'1% in peso.
Questo scenario comporta la necessità di disporre di un metodo per la determinazione del contenuto in SLC nei materiali massivi capace di misurare con affidabilità concentrazioni inferiori all'1% in peso, fino allo 0,1% in peso.

Ciascuno dei materiali elencati richiede modalità di esecuzione del campionamento diverse e specifiche. Le procedure di campionamento devono essere tali da assicurare:

- la rappresentatività del materiale originale da cui si preleva il campione;
- la disponibilità di una quantità di campione appropriata alle necessità operative previste nelle successive fasi preparative;
- l'esclusione o la minimizzazione dei rischi di esposizione respiratoria da parte dell'operatore.

Nella maggior parte dei casi è sufficiente ottenere un campione di massa non superiore ad alcuni grammi. Per assicurare una maggiore rappresentatività è consigliato eseguire più di un prelievo di campioni, estraendoli da zone diverse del corpo del materiale da esaminare (o da determinate superfici nel caso delle polveri sedimentate). Tali prelievi dovranno essere miscelati adottando per la loro omogeneizzazione tecniche appropriate, quali la quartatura (Buhrke et al, 1998) per costituire un unico campione di riferimento. In presenza di materiali compatti o di grossa pezzatura occorrerà procedere ad una disgregazione/macinatura iniziale, non troppo spinta, del campione.

C.1.2 Preparazione del campione

La preparazione del campione richiede procedure diverse per le varie categorie di materiali. In generale prima di eseguire le analisi è necessario procedere ad una preparazione preliminare del *campione di riferimento* prelevato. La preparazione preliminare può prevedere diverse fasi:

- macinazione preliminare non troppo spinta;
- macinazione per ottenere una appropriata distribuzione dimensionale (in funzione della quale verrà scelto il MSR);
- setacciatura mediante appropriati setacci per la separazione di classi granulometriche di interesse ed eventuale arricchimento nella proporzione dell'analita (SC);
- valutazione della granulometria dei materiali in polvere per la scelta del MSR più adeguato alla costruzione della retta di calibrazione.

Nella maggior parte dei casi l'analisi routinaria di campioni inorganici da sottoporre a comminuzione richiede l'osservanza dei seguenti criteri:

- le dimensioni delle particelle devono essere almeno inferiori a 45 µm e possibilmente inferiori a 10 µm per ottenere l'orientamento casuale dei cristalliti ed averne un numero sufficiente a soddisfare i requisiti diffrattometrici statistici;
- il metodo di comminuzione utilizzato per la preparazione non deve produrre distorsioni (o distruzioni) del reticolo cristallino.

C.1.2.1 Macinazione

Per ottenere il campione di lavoro su cui eseguire un'appropriata determinazione quantitativa, la macinazione del campione di riferimento idealmente richiederebbe dimensioni delle particelle inferiori a 10 µm. Tuttavia mediante una normale macinazione manuale difficilmente si raggiungono dimensioni inferiori ai 40 µm, a meno che non la si prolunghi (Buhrke et al, 1998). Ma questo può portare a significativi inconvenienti, il principale dei quali è rappresentata dall'influenza negativa sull'intensità diffratta degli strati amorfi sviluppati alla superficie delle particelle più fini (sotto i 2-3 µm) di quarzo (O'Connor and Chang, 1986). Ciò a meno che la macinazione non venga effettuata ad umido o a temperature molto basse sotto l'effetto di azoto liquido in appositi mulini.

Per assicurare che un numero sufficiente di particelle partecipi al processo di diffrazione occorre che queste siano molto fini per garantire un numero statisticamente elevato di centri di diffrazione. Di fatto le particelle sono composte di molti cristalliti e ad esempio le particelle di 40 µm possono essere un agglomerato di cristalliti di 1 µm (Buhrke et al, 1998, p.31). Nella tabella C.1 viene

mostrato il numero di cristalliti presenti in particelle di diversa dimensione. In un campione di 40 µm sono presenti solo 12 cristalliti rispetto ai 38 mila presenti in un campione di 1 µm.

Diametro	40 µm	10 µm	1 µm
N° di cristalliti	12	760	38000

Tabella C.1. - *Confronto tra dimensioni delle particelle e numero di cristalliti disponibili per la diffrazione.*

Per raggiungere un livello di accuratezza statistica pari a 2,3 σ (inferiore all'1%) nella misura dell'intensità occorrerebbe avere almeno 52900 cristalliti (Buhrke et al, 1998, p. 132). Di conseguenza anche un campione con dimensioni delle particelle di 1 µm non sarebbe sufficiente per raggiungere le condizioni desiderate. Tuttavia questa analisi si riferisce ad un campione fisso con un singolo vettore di diffrazione per cristallita.
Nelle reali condizioni sperimentali intervengono molti fattori che fanno aumentare l'effettivo numero di cristalliti nel campione. Tra questi sono importanti: il tipo di simmetria cristallina che produce una moltiplicazione degli effetti di diffrazione, ancora maggiore per i cristalli a simmetria cubica (fino a 48 volte); l'area irradiata e la profondità di penetrazione in materiali a basso assorbimento, favorita dall'allargamento della fessura di divergenza e dall'esclusione della fessura di ricezione di Soller; la rotazione del campione che incrementa la statistica dei cristalliti (Chung e Smith, 2000). Nella preparazione di un campione in quantità molto limitata occorre ricordare che la profondità di dimezzamento della penetrazione del raggio è dello stesso ordine di grandezza delle dimensioni delle particelle nella maggior parte dei materiali inorganici. In tal modo uno strato molto sottile, anche invisibile all'occhio, è più efficace di uno strato spesso di polvere e può fornire un forte segnale diffrattometrico. Questa caratteristica è ancor più rilevante nel caso di materiali con elevato coefficiente di attenuazione di massa che, presentando una bassa penetrazione e, quindi, un volume di campione analizzato inferiore, saranno influenzati con maggior probabilità dall'effetto statistico delle particelle.
Per l'analisi quantitativa, quindi, occorre avere un'estrema cura nella preparazione del campione per garantire la sua omogeneità, la casualità dell'orientamento delle particelle ed un numero di cristalliti sufficiente a soddisfare i requisiti statistici.
Per quanto riguarda la macinazione in generale, si segnala che i materiali con componenti di durezza diversa, richiedono tempi di trattamento diversi in funzione del tipo di materiale di partenza.
Possono essere utilizzati vari tipi di molini e, se occorre protrarre il tempo di macinazione, è preferibile lavorare ad umido (ad esempio in alcool) al fine di minimizzare o evitare la formazione di strati amorfi alla superficie dei grani (particelle), oppure eseguire la macinazione a temperature molto basse operando con molini sotto l'effetto di azoto liquido.
Dal punto di vista generale, per campioni originariamente in forma compatta o pulverulenta e granulare, risulta quasi sempre necessaria una macinazione, in quanto la SLC è un materiale di durezza elevata e la sua distribuzione dimensionale può differire da quella della matrice, presentando dimensioni medie maggiori. In molti casi, verificabili mediante l'analisi microscopica in dispersione cromatica (DC), si raccomanda in pratica di eseguire la macinazione ad umido fino ad ottenere dimensioni medie dei grani di SLC inferiori a 10 µm. Per questo tipo di macinazione è opportuno evitare l'uso di elementi in agata, i quali possono introdurre contaminazioni significative (Elton et al, 1992).

C.1.2.2 Setacciatura

Il ricorso alla setacciatura su campioni in forma di polvere consente, in generale, di separare diverse frazioni dimensionali. Sulle frazioni separate è possibile eseguire la determinazione granulometrica delle particelle di SLC eventualmente presenti mediante la tecnica della dispersione cromatica e successivamente l'analisi del contenuto ponderale in SC, facendo riferimento ad appropriate rette di calibrazione. Questa operazione può produrre anche un arricchimento del tenore di SC, consentendo in tal modo un miglioramento del limite di determinazione analitico. In molti casi il processo di setacciatura viene condotto sui materiali secchi, ma quando il materiale è

molto fine e tende ad agglomerarsi occorre effettuare la vagliatura ad umido. In tal caso il campione in forma di sospensione viene posto sul setaccio e addizionato di acqua in modo continuo. L'aggiunta di un tensioattivo favorisce la vagliatura riducendo la tensione superficiale. Si deve assumere sempre che una singola frazione dimensionale non verrà mai separata in modo netto, specialmente nel caso di frazioni molto fini (<100 µm) . Tuttavia se il processo di setacciatura viene condotto in modo riproducibile mantenendo sotto controllo i parametri operativi, è possibile ottenere risultati confrontabili, anche se affetti da un errore sistematico. In particolare il movimento ed il tempo della setacciatura costituiscono i fattori cruciali per ottenere una separazione più netta di una frazione dimensionale. L'ampiezza di oscillazione, l'accelerazione ed il tempo del processo di setacciatura possono essere controllati con appropriati sistemi di scuotimento.
La setacciatura può essere utilizzata per i campioni originalmente in polvere o per quelli sottoposti a macinazione, nei quali, a seguito dell'analisi dimensionale in dispersione cromatica, sia stata evidenziata una preponderanza di grani di SLC con dimensioni inferiori a circa 40 µm, oppure a circa 10 µm. Nel primo caso l'estrazione quasi completa per vagliatura della proporzione di SLC da 40 micron, producendo l'arricchimento in analita, compensa le condizioni dimensionali non ottimali per l'analisi quantitativa. A questo scopo per la vagliatura si usano setacci da 38 µm (400 mesh).
Nel secondo caso l'impiego di setacci da 10 µm, consente l'estrazione della componente costituita da SLC con dimensioni respirabili e, quindi, un effettivo arricchimento di questa componente con la prospettiva di un miglioramento del limite di quantificazione.
Queste operazioni richiedono, oltre a specifiche tecniche operative, la determinazione gravimetrica delle porzioni di campione pre e post vagliatura e l'uso di un appropriato contenitore, in cui depositare le particelle che passano al vaglio (tabella C2).

Apertura setacci (mesh)	Dimensioni particelle (µm)
200	74
325	45
400	38
600	25
1000	10

Tabella C2 - Dimensioni dei setacci e delle particelle

C.1.2.3 Determinazione della distribuzione dimensionale

La determinazione della distribuzione delle particelle costituenti il *campione di riferimento* può essere eseguita, sia mediante la microscopia ottica a contrasto di fase (MOCF), sia con la microscopia elettronica a scansione (SEM). Questo tipo di analisi richiede che il campione sia in forma di polvere. Le due tecniche, quindi, si applicano direttamente ai campioni originalmente in tale forma ed ai campioni provenienti dall'intervento di macinazione. L'applicazione della MOCF comporta la deposizione di una piccola porzione del campione su vetrino da microscopia, immergendolo in alcune gocce di triacetato di glicerolo (triacetina, n_R = 1,43). Dopo aver mescolato con la punta di un bastoncino di legno a punta fine (stuzzicadenti) per il tempo appropriato ad ottenere il più possibile la bagnatura dei grani di polvere, il preparato viene ricoperto con una lamina copri-oggetto.
Per eseguire la misura dimensionale il microscopio dovrà essere equipaggiato con un appropriato reticolo oculare (si raccomanda il reticolo di tipo Walton-Beckett, modello G25, dotato di tacche di riferimento di spessore fino a 0,5 µm).
Nel caso della SEM il campione da caratterizzare si può preparare depositando sul portacampioni (*stub*) una goccia di etanolo, in cui viene dispersa una piccola quantità del campione in polvere, mantenendola sotto agitazione con la punta di un bastoncino, fino a completa evaporazione del solvente. È possibile utilizzare altre procedure, purché assicurino una appropriata distribuzione delle particelle sulla superficie dello stub. Dopo metallizzazione (ad esempio con oro) per rendere conduttivo il campione, si può eseguire la determinazione.
La misura delle particelle si effettua utilizzando il sistema di analisi dimensionale incorporato nella macchina, dopo la sua calibrazione tramite un appropriato standard di riferimento (ad esempio SRM 2069b, NIST).
Per ottenere un adeguato livello di rappresentatività dei risultati, con ambedue i metodi, dovranno essere caratterizzate circa 300 particelle, misurando per ciascuna di esse i due diametri (minore e

maggiore), dai quali verrà calcolato il valore medio. Occorre sottolineare che questo dato rappresenta un valore approssimato delle effettive dimensioni delle particelle, ma ai fini del metodo esso viene considerato una stima sufficientemente adeguata a fornire le informazioni necessarie per valutare la distribuzione dimensionale dei campioni.
Oltre che per la misura delle dimensioni delle particelle di SLC (quarzo) presenti nel campione da analizzare, le procedure descritte si impiegano anche per la determinazione della distribuzione granulometrica delle particelle costituenti la matrice scelta per la produzione dei campioni di riferimento in matrice, necessari alla costruzione delle rette di calibrazione. Ciò è conveniente, in quanto anche i campioni di riferimento da utilizzare per la calibrazione in matrice dovrebbero riflettere quanto più possibile, in termini di composizione e dimensioni, i campioni reali. Di conseguenza, le dimensioni medie dei materiali scelti per la matrice dovrebbero ricadere nell'intervallo respirabile.
L'analisi dimensionale nel caso della SLC richiede l'utilizzazione della MOCF in associazione alla tecnica della DC, necessaria all'evidenziazione dei grani di SC. La determinazione richiede l'immersione del campione in un liquido (Cargille, serie HD, Società Italiana Chimici, Roma) con indice di rifrazione n_R = 1,55, in cui le particelle di quarzo assumono una forte colorazione blu – indaco. La misura delle particelle si esegue impiegando il reticolo oculare indicato in precedenza.

C.2 INTERFERENZE

Di frequente i materiali naturali o i prodotti artificiali in cui è presente la SLC contengono una varietà di componenti minerali. Le specie presenti dipendono dall'origine o dal processo produttivo del materiale. Le fasi accessorie possono creare seri problemi, in quanto il loro diffrattogramma può sovrapporsi a quello delle fasi di SLC d'interesse. Nella Tabella C3 vengono elencate alcune potenziali interferenze sui picchi caratteristici del quarzo. Come si nota sono soprattutto mica, feldspati e grafite responsabili di importanti interferenze sul picco corrispondente a 101 (d = 3,34 Å) del quarzo. Di questo tipo di interferenze soffre anche il secondo picco più intenso 100 (d = 4,55 Å). Il primo passo nell'analisi della SLC dovrebbe prevedere una dettagliata e attenta determinazione qualitativa delle possibili interferenze presenti nel campione. Occorre ricordare che anche modeste quantità di fasi interferenti possono essere sufficienti ad inficiare un'analisi al livello dello 0,1% in peso. In presenza di interferenze la valutazione del picco analitico della specie di SLC richiede procedure attagliate alla specifica interferenza.
In generale si può ricorrere a due tipi di approccio, l'applicazione di una correzione per la fase interferente oppure la rimozione della fase interferente dal campione prima della determinazione diffrattometrica. Il primo tipo di approccio richiede la valutazione della concentrazione della fase interferente utilizzando un picco caratteristico di questa fase che sia privo di interferenze. Il contributo di questa concentrazione al picco della SLC dovrà essere sottratto per ottenere la quantificazione della SC. L'influenza della propagazione degli errori nelle abbondanze individuali, le difficoltà del metodo di adattamento del diffrattogramma (*whole-pattern fitting*) e di quello del profilo (*profile fitting*) per picchi specifici rendono questo approccio poco consigliabile (Chung e Smith, 2000).
Più promettente appare il metodo di preconcentrazione mirato alla eliminazione delle fasi diverse dalla SC. Possono essere utilizzati sia metodi fisici che chimici, ma questi ultimi in molti casi risultano più efficaci, anche poiché il quarzo risulta sufficientemente inerte all'attacco chimico. I metodi chimici, infatti, mirano all'eliminazione quantitativa delle sole fasi interferenti. Questa eliminazione produce anche un arricchimento nella proporzione di SC, migliorando in tal modo il limite di determinabilità (cfr. tabella 8 di capitolo 4).
Nel caso della determinazione della cristobalite un serio prolema di interferenza è costituito dalla sovrapposizione dei picchi dell'opale-CT e opale-C nella regione di 22° 2θ (Cu Kα). La verifica della presenza di questa interferenza non è facile, ma può essere utile l'esame della forma del picco di diffrazione. Quando la larghezza del picco in corrispondenza della metà dell'altezza risulta più grande di quella riscontrata abitualmente con la macchina in dotazione, si deve sospettare la presenza dell'opale. Per tentare di risolvere il problema si possono applicare i metodi di analisi che utilizzano i sistemi di *whole-pattern fitting* e *profile fitting* (Smith, 1997).
Diversi esempi di procedure per l'eliminazione di fasi interferenti sono reperibili per la consultazione nella letteratura ed in particolare nel numero unico della rivista *Analitica Chimica Acta* vol 286 del 1994

C.3 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI DI RIFERIMENTO E DI LAVORO.

La preparazione dei campioni da utilizzare per la costruzione delle rette di calibrazione viene comunemente effettuata per deposizione eolica su filtro o da sospensioni liquide per successiva filtrazione. Con queste tecniche si ottiene un campione in strato estremamente sottile, che non richiede correzioni per l'assorbimento poiché è trascurabile l'effetto di mascheramento da parte di altre particelle. In queste condizioni l'intensità di risposta risulta lineare rispetto alla massa presente sul filtro entro la superficie irradiata. Ciò è generalmente valido per un carico complessivo di polvere non superiore a 2 mg.
Il deposito su filtro in argento presenta il vantaggio di fornire un valore dell'intensità di fondo molto basso, ma, a causa della sua tessitura porosa, possono verificarsi effetti di mascheramento da parte del substrato poroso cristallino di Ag in cui le particelle di SLC si possono incastrare.Questo fenomeno può determinare un deficit di risposta diffrattometrica.
La preparazioni da sospensioni liquide dei campioni di riferimento per la retta di calibrazione è risultata di recente affetta da una minore variabilità rispetto alla preparazione per via eolica (Edwards et al, 2004). Questo metodo inoltre presenta sensibili vantaggi riguardo alla rapidità, semplicità, ed ai costi ridotti rispetto al metodo eolico.
Le difficoltà riscontrate nell'ottenimento di sospensioni omogenee e stabili nel tempo in liquidi a bassa viscosità sembrano essere minimizzate utilizzando liquidi più viscosi, che aiutano a mantenere in sospensione le particelle, e contenitori in politene (Popp et al, 2004). Anche i problemi di riproducibilità incontrati nel prelievo di aliquote per ottenere le appropriate diluizioni, e attribuite alla rapida sedimentazione delle particelle, può essere minimizzata con liquidi più viscosi e mantenendo sotto agitazione la sospensione durante il prelievo (Edwards et al, 2004).
Il liquido utilizzabile per la sospensione è costituito da etanolo addizionato di NaCl (0,1% peso) e di Aerosol OT (0,1% peso). Liquidi viscosi si ottengono tramite miscele di acqua e glicerolo in proporzioni tali da garantire una agevole filtrazione (Yu et al, 2002). In questo caso viene consigliato di usare miscele di glicerolo al 10/15% (in volume) in acqua e di far seguire alla dispersione, dopo una sonificazione di alcuni minuti, l'agitazione continua mediante ancoretta magnetica.

C.4 RETTE DI CALIBRAZIONE

Nel caso della produzione delle rette di calibrazione basate sui MSR puri, occorre preparare una sospensione madre concentrata, disperdendo una quantità pesata di MSR (NIST 1878a, BCR No. 67, o NIST 1879a) in palloni tarati da 100 o 200 ml, in politene o in vetro. La concentrazione di tale sospensione dovrà essere tale da consentire, con il prelievo di appropriate aliquote, o mediante diluizioni, l'ottenimento di almeno 5 o 6 punti di concentrazione: 10 µg, 25 µg, 50 µg, 75 µg, 100 µg, ed eventualmente anche 200 µg.
Nel caso del ricorso a diluizioni, l'operazione si esegue utilizzando palloni tarati di volume ridotto, in politene o in vetro, portando tutto a volume (con il liquido o con la miscela viscosa descritti più sopra), sonicando e lasciando sotto agitazione con ancoretta magnetica per almeno 24 ore (a circa 300 giri/minuto). I recipienti di volume ridotto aiutano a ridurre i rischi di disomogeneità ed il politene favorisce l'ottenimento di sospensioni stabili nel tempo (Popp et al, 2004).
Particolare attenzione occorre prestare all'imboccatura d'ingresso dei recipienti, in quanto essa deve consentire l'agevole inserimento dei puntali delle pipette scelte per i prelievi delle aliquote desiderate. Se del caso occorrerà utilizzare recipienti tarati di altro tipo dotati di imboccatura più larga.
Le aliquote di sospensione stabilite per ottenere le concentrazioni desiderate deve essere prelevate sotto agitazione continua e trasferite su membrana di Ag (diametro 25 mm, porosità 0,45 µm) per filtrazione attraverso un apposito sistema di filtrazione sotto vuoto (ad esempio Millipore) costituito da un serbatoio ed una sede per alloggiare la membrana, che circoscrive la deposizione del materiale in sospensione in un'area circolare di circa 20 mm di diametro, al centro del filtro in Ag.
Per la costruzione delle rette di calibrazione basate su MSR costituiti da miscele di SLC in matrici simulanti i più comuni componenti presenti in larga parte dei campioni reali, è conveniente avvalersi di due materiali facilmente reperibili in commercio in forma di polvere a granulometria fine, come cemento e calcare. Per il cemento occorre assicurarsi che non contenga SC. Generalmente i vari prodotti di cemento del tipo Portland in commercio non contengono SLC in proporzione apprezzabile. Questi prodotti sono costituiti da particelle molto fini e la loro

distribuzione dimensionale è normalmente caratterizzata da percentuali di particelle sotto i 5 µm pari a circa il 90%
Per quanto riguarda il calcare (o calce), i vari prodotti commerciali del tipo "ventilato" o "farina" garantiscono la pratica assenza di SLC e distribuzioni dimensionali delle particelle in cui il 90% circa risulta inferiore a 5 µm.
Benché, in linea teorica sia possibile preparare miscele di cemento e calcare con proporzioni diverse dei due componenti per avvicinarsi il più possibile alla composizione del (dei) campione (i) da analizzare, nei casi più comuni e dal punto di vista pratico è consigliabile operare con una sola composizione di riferimento. È possibile ricorrere a composizioni diverse, se le informazioni sulla composizione del campione lo impongono.
La miscela di riferimento costituita da cemento e calcare ritenuta più rappresentativa della maggior parte delle situazioni prevede proporzioni dei due componenti pari al 50/50%. Per ottenere una miscelazione omogenea è possibile utilizzare un miscelatore del tipo usato in cucina, o altri sistemi che assicurino il livello di omogeneità richiesto.
Per la preparazione dei campioni di riferimento necessari alla calibrazione occorrerà aggiungere alla miscela di cemento e calcare (MCC) le appropriate quantità di MSR (NIST 1878a o 1879a, oppure BCR No. 67). Anche in questo caso occorrerà preparare una dispersione della MCC in uno dei liquidi non viscosi o viscosi descritti in precedenza e a questa aggiungere un'aliquota appropriata della sospensione concentrata di MSR puro. In tal modo resta fissata la composizione della matrice contenente la forma di SLC del MSR. Dalla soluzione ottenuta, mantenuta sotto continua agitazione magnetica, verranno prelevate le aliquote appropriate ad ottenere le concentrazioni assolute di MSR (almeno 5 o 6 punti di concentrazione: 10 µg, 25 µg, 50 µg, 75 µg, 100 µg, oppure anche 200 µg), depositandole per filtrazione sulla membrana in Ag.
Tali operazioni devono essere condotte sotto cappa, adottando tutte le cautele atte ad evitare l'esposizione dell'operatore.
Con questa procedura di preparazione si ottiene il vantaggio di disporre delle stesse rette di calibrazione per ambedue i tipi di campioni: aerei e in massa.

C.5 LIMITE DI DETERMINABILITÀ, PRECISIONE E ACCURATEZZA

Poiché con la metodologia finora delineata il campione su cui viene eseguita l'analisi diffrattometrica è analogo a quello utilizzato per la determinazione della SLC in campioni di polveri aerodispersa, le considerazioni intorno alla accuratezza e precisione sono essenzialmente le stesse. Di fatto il LOD e la precisione dipendono da quattro importanti fattori: il tipo di strumento, il tipo di substrato filtrante, i parametri analitici, e la presenza di ulteriori fasi nel campione.
Ad esempio il metodo NIOSH 7500 stabilisce un limite di determinabilità (LOD) di 5 µg per un carico di polvere sul filtro compreso tra 0,02 e 2 mg (NIOSH, 1984). Diversi lavori pubblicati sulla determinazione di SLC in massa forniscono stime del 2σ o 3σ LOD compreso tra 0,01 e 0,006 % in peso di quarzo nel caolino o nella dolomite. Questi livelli possono essere abbassati con il trattamento in acido nel caso delle matrici carbonatiche (Chung and Smith, 2000). Per migliorare la statistica delle particelle, la rotazione del campione e l'utilizzo di fessure di collimazione più larghe sono le opzioni praticabili. Può essere altrettanto utile aumentare la quantità di polvere sul filtro, ma ciò è limitato dalle difficoltà associate a carichi eccedenti i 2 mg.
In conclusione esiste l'indicazione sperimentale della possibilità di determinare il contenuto di quarzo al livello dello 0,1 % in peso, purché siano soddisfatte determinate condizioni.
La quantificazione dell'accuratezza è un problema più difficoltoso. I limitati studi interlaboratorio effettuati nel Regno Unito e in USA per le analisi di quarzo su filtro hanno mostrato in genere una buona consistenza dei risultati all'interno di uno stesso laboratorio, ma una considerevole variabilità tra i diversi laboratori (Chung and Smith, 2000). Solo l'uso delle stesso MSR ha mostrato di essere in grado di ridurre la dispersione dei risultati, evidenziando così l'importanza dell'utilizzo comune di un MSR ben caratterizzato per eseguire analisi quantitative.

ALLEGATO D - PROPOSTA DI MODULISTICA PER LA RACCOLTA DEI DATI DI CAMPIONAMENTO DELLA SLC

La modulistica per la raccolta dei dati di campionamento della SLC dovrebbe soddisfare le seguenti esigenze:

- fungere da supporto e da promemoria per i dati da raccogliere;
- tenere registrazione dei dati acquisiti in un'ottica di tracciabilità dell'intero processo;
- fornire gli elementi necessari per la successiva corretta e completa compilazione del rapporto di prova (allegato E).

Inoltre, nel caso si intendano utilizzare i dati acquisiti per la realizzazione di un repertorio informatizzato, si aggiungono delle ulteriori condizioni, e cioè essenzialmente:

- conformità ad un processo di acquisizione dati coerente con la struttura dei database relazionali;
- predisposizione, in tutti casi in cui sia possibile, di valori preimpostati per la compilazione dei vari campi, allo scopo di uniformare i dati e facilitarne la successiva consultazione.

Di seguito viene riportato un esempio di modulistica sviluppata nell'ambito di un progetto realizzato dall'INAIL[38] finalizzato alla gestione informatizzata dei dati di campionamento e analisi per la SLC. Per tali moduli, nei successivi paragrafi a ciò dedicati, è fornita l'illustrazione dei campi previsti con le indicazioni per la loro compilazione.
I moduli, pensati per rispondere alle esigenze specifiche del progetto, potrebbero non rappresentare efficacemente le necessità dei soggetti coinvolti a vario titolo nell'accertamento del rischio da SLC, ma si ritiene possano fornire un utile esempio di raccolta dei dati in accordo con i requisiti precedentemente indicati.

[38] Obiettivo Gestionale F.3.1.11 del 2004

RACCOLTA DATI RELATIVI ALLO STABILIMENTO

Ragione Sociale_____ **Tipo** Ditta individuale SAPA SAS SCC SNC SPA SRL SS **C. F.**_____ **Gruppi tariffa:**

Attività varie	Attività commerciali (0100)	Turismo e ristorazione (0200)	Sanità e servizi sociali (0300)	Pulizie e nettezza urbana (0400)	Cinema e spettacoli (0500)	Istruzione e ricerca (0600)	Uffici e altre attività (0700)
Lav. agricole e alimenti	Lav. meccanico-agricole (1100)	Mattazione e macellazione (1200)	Produzione di alimenti (1400)				
Chimica, carta e cuoi	Chimica, plastica e gomma (2100)	Carta e poligrafia (2200)	Pelli e cuoi (2300)				
Costruzioni e impianti	Costruzioni edili (3100)	Costruzioni idrauliche (3200)	Strade e ferrovie (3300)	Linee e condotte urbane (3400)	Fondazioni speciali (3500)	Impianti (3600)	
Energia e comunicazioni	Energia elettrica (4100)	Comunicazioni (4200)	Gasdotti e oleodotti (4300)	Impianti acqua e vapore (4400)	Energia nucleare (4500)		
Legno e affini	Prima lavorazione legname (5100)	Falegnameria e restauro (5200)	Materiali affini al legno (5300)				
Metalli e macchinari	Metallurgia (6100)	Metalmeccanica (6200)	Macchine (6300)	Mezzi di trasporto (6400)	Strumenti e apparecchi (6500)		
Minerarie, rocce e vetro	Geologia e mineraria (7100)	Lavorazione delle rocce (7200)	Lavorazione del vetro (7300)				
Tessile e confezioni	Lavorazioni tessili (8100)	Confezioni (8200)					
Trasporti e magazzini	Trasporti (9100)	Facchinaggio (9200)	Magazzini (9300)				

Comune_____ **Indirizzo** _____

Telefono, fax _____ **E-mail**_____ **Dim. aziendale** <5 5-10 11-25 26-50 >50 n.d.

RACCOLTA DATI RELATIVI AL RILIEVO

Codice del rilievo **Data del rilievo** / / **Titolare dell'indagine** _____

Lavorazioni	Cave di rocce compatte per blocchi regolari	Cave di rocce compatte per inerti e simili	Cave di rocce incoerenti, argilla e caolini	Edilizia civile e industriale, demolizioni	Fabbricazione di ceramiche - piastrelle	Fabbricazione di ceramiche - sanitari	Fabbricazione di ceramiche - stoviglie
	Fabbricazione laterizi, piastrelle in cotto	Fabbricazione prodotti in cemento e calcestruzzo	Lavorazione di marmi e pietre ornamentali	Lavorazione meccanica di rocce e minerali	Movimenti terra: scavi, sterri, riporti, ecc.	Produzione a macchina di vetreria comune	Produzione leganti minerali - calce
	Produzione leganti minerali - cemento						
Materiali	Argille	Calcari	Calcestruzzi	Cementi	Ceramiche	Ghiaie	Graniti
	Laterizi	Marmi	Porfidi	Sabbie	Travertini		

Note

D.1.1 Descrizione del modulo raccolta dei dati relativi allo stabilimento e al rilievo

Il modulo è strutturato per l'acquisizione dei dati attinenti allo *stabilimento* e al *rilievo* (ove per *rilievo* si intende una campagna di campionamento) nell'ambito di una sessione di monitoraggio del rischio da SLC. Relativamente a un singolo rilievo, che può ovviamente prevedere più campionamenti, tale modulo andrà riempito una sola volta. Il collegamento con i moduli relativi ai singoli campioni (vedi paragrafo successivo) è fornito dal *Codice del rilievo*. Di seguito viene riportato in dettaglio il significato dei singoli campi.

Sezione **Raccolta dei dati relativi allo stabilimento**

Ragione sociale:	nome della ditta
Tipo:	tipo di società
C.F.:	codice fiscale
Gruppo tariffa:	classificazione dell'attività della ditta secondo la tariffa dei premi INAIL 2000. Sono riportati i valori preimpostati che descrivono i vari gruppi di tariffa. Ovviamente, a seconda delle esigenze, si possono predisporre moduli con classificazioni differenti (ad es. ATECO)
Comune:	comune ove ha sede lo stabilimento campionato
Indirizzo:	indirizzo dello stabilimento
Telefono, fax:	telefono, fax dello stabilimento
e-mail:	indirizzo di posta elettronica di riferimento
Dim. aziendale:	classe del numero di addeti dello stabilimento

Sezione **Raccolta dei dati relativi al rilievo**

Codice del rilievo:	codice attribuito al rilievo. Ogni rilievo deve avere un codice che lo identifica univocamente
Data del rilievo:	data di inizio della campagna di campionamento
Titolare dell'indagine:	struttura e/o persona che supervisione la campagna di campionamento (rilievo)
Lavorazioni:	lavorazioni svolte dallo stabilimento. È predisposto un elenco preimpostato rispetto al quale operare la scelta
Materiali:	materiali impiegati nelle lavorazioni dello stabilimento. È predisposto un elenco preimpostato rispetto al quale operare la scelta
Note:	spazio per eventuali annotazioni relativa alla campagna di campionamento.

RACCOLTA DEI DATI DI TARATURA - CAMPIONAMENTO

Codice Rilievo _____ **Codice Campione** _____

Peso iniziale bianco *(mg)* ☐☐☐,☐☐☐ ***Peso finale bianco*** *(mg)* ☐☐☐,☐☐☐

PRIMA DEL CAMPIONAMENTO

Flusso (ml/min) ☐☐☐☐ **Peso filtro** (mg) ☐☐☐,☐☐☐

Flusso di progetto (ml/min) 1400 | 1700 | 1900 | 2200 | 2500 _____ **Metodo di riferimento** UNICHIM 285/2003 _____

Tipo di filtro ARGENTO, 0,8 µm, 25 mm | ESTERI MISTI, 0,8 µm, 25 mm | PVC, 0,8 µm, 25 mm _____

Dispositivo di campionamento CICLONE CASELLA TIPO HIGGINS-DEWELL | CICLONE DORR-OLIVER | CICLONE GS | CICLONE SKC IN ALLUMINIO _____

Frazione raccolta RESPIRABILE (UNI 481) | RESPIRABILE (JOHAN.) | CAMPIONE MACROSCOPICO | POLVERE SEDIMENTATA | TORACICA (UNI 481) | INALABILE (UNI 481) _____

numero pompa _____ **numero selettore** _____ ***T*** *(°C)* ☐☐ ***P(kPa)*** ☐☐☐,☐☐

DURANTE IL CAMPIONAMENTO

A contatto con* _____ ***T*** *(°C)* ☐☐ ***P(kPa)*** ☐☐☐,☐☐

Nome del lavoratore _____ **Luogo** _____

Fase lav.* _____ **Att. Circ.** _____

1° int. da ☐☐☐☐ **a** ☐☐☐☐ **2° int. da** ☐☐☐☐ **a** ☐☐☐☐ **3° int. da** ☐☐☐☐ **a** ☐☐☐☐ **tempo. tot.** (min) ☐☐☐

Sesso UOMO | DONNA **Età (anni)** <18 | 18-30 | 31-50 | >50 **Tipo di campionamento** AMBIENTALE | PERSONALE _____

Condizioni atmosferiche CLIMA SECCO E VENTO | CLIMA SECCO | CLIMA UMIDO E VENTO | CLIMA UMIDO | PIOGGIA E VENTO | PIOGGIA | TEMPORALE | NON APPLICABILE _____

Dist. generazione dell'inquinante (m) <0,5 m | 0,5-1 m | 1-3 m | > 3 m | INQ. DIFFUSO | NON APPLICABILE _____

Vel. dell'aria sist. raccolta (m/s) QUIETE | < 1 m/s | 1-3 m/s | 3-5 m/s | > 5 m/s | NON APPLICABILE _____

Sistemi per impedire la propagazione ASPIRAZIONE | BAGNATURA | CONFINAMENTO | CONFINAMENTO E ASPIRAZIONE | NON APPLICABILE _____

DPI AUTORESPIRATORE | FILTRO A NORMA | FILTRO | ASSENTE _____ **Pul. locali** PIU' VOLTE AL GIORNO | UNA VOLTA AL GIORNO | PIU' VOLTE A SETTIMANA | NON APPL. _____

DOPO IL CAMPIONAMENTO

Flusso (ml/min) ☐☐☐☐ **Peso filtro** (mg) ☐☐☐,☐☐☐

T *(°C)* ☐☐ ***P(kPa)*** ☐☐☐,☐☐

Note

*Vedi Promemoria dei materiali e delle fasi lavorative

D.2.1 Descrizione del modulo raccolta dei dati di taratura - campionamento

Il modulo è strutturato per l'acquisizione dei dati relativi ai singoli campioni della campagna di campionamento. In tutti i casi in cui è possibile, per i campi sono proposti dei valori preimpostati. Tale modulo è collegato al precedente (MODULO RACCOLTA DEI DATI RELATIVI ALLO STABILIMENTO E AL RILIEVO) tramite il Codice di rilievo. Di seguito viene riportato in dettaglio il significato dei singoli campi.

Sezione: **Generale**

Codice del Rilievo:	riportare il codice del rilievo attribuito nel relavtivo MODULO RACCOLTA DEI DATI RELATIVI ALLO STABILIMENTO E AL RILIEVO
Codice del campione:	è costituito dal codice del rilievo a cui viene aggiunto un numero o una sigla per indentificare, nell'ambito del rilievo, il singolo campione
Peso iniziale bianco (mg):	peso iniziale in milligrammi dell'eventuale bianco di riferimento
Peso finale bianco (mg):	peso finale in milligrammi dell'eventuale bianco di riferimento

Sezione: **Prima del campionamento**

Flusso (ml/min):	flusso in millilitri al minuto registrato durante la calibrazione iniziale della linea di campionamento
Peso filtro (mg):	peso iniziale in milligrammi del filtro
Flusso di progetto:	flusso per il quale il sistema di campionamento scelto campiona la frazione di interesse
Metodo di riferimento:	metodo di riferimento utilizzato nel processo di campionamento
Tipo di filtro:	specifiche del filtro utilizzato
Dispositivo di campionamento:	specifiche del dispositivo di campionamento
Frazione raccolta:	tipo di frazione di polvere raccolta sul filtro
Numero di pompa:	identificativo della pompa utilizzata nella linea di campionamento
Numero selettore:	identificativo del selettore utilizzato nella linea di campionamento
T(°C):	temperatura in gradi centigradi registrata durante la calibrazione iniziale
P(kPa):	pressione in chiloPascal registrata durante la calibrazione iniziale

Sezione **Durante il campionamento**

A contatto con:	materiale specifico con cui è prevalentemente a contatto il lavoratore durante il campionamento. Una lista di tali materiali è riportata nel promemoria al paragrafo successivo
T(°C):	temperatura in gradi centigradi registrata durante il campionamento
P(kPa):	pressione in chiloPascal registrata durante il campionamento
Nome del lavoratore:	identificativo del lavoratore campionato
Luogo:	luogo del campionamento (per i campioni ambientali)
Fase lav.:	fase lavorativa della persona campionata. Una lista di fasi lavorative, in relazione alle lavorazioni già indicate nel *MODULO RACCOLTA DEI DATI RELATIVI ALLO STABILIMENTO E AL RILIEVO,* è riportata nel promemoria al paragrafo successivo
Att. circ.:	descrizione dettagliata della attività svolta dalla persona campionata

1° int.:	inizio e fine del primo intervallo di campionamento
2° int.:	inizio e fine del secondo intervallo di campionamento
3° int.:	inizio e fine del terzo intervallo di campionamento
Tempo tot.:	tempo totale di campionamento
Sesso:	sesso della persona campionata
Età (anni):	classe di età della persona campionata
Tipo di campionamento:	tipologia di campionamenti di campionamento (ad es. ambientale o personale)
Condizioni atmosferiche:	condizioni atmosferiche registrate durante il campionamento
Dist. Generazione dell'inquinante (m):	distanza in metri tra il dispositivo di campionamento è il punto in cui si genera la SLC
Vel. aria sist. raccolta (m/s):	velocità dell'aria in metri al secondo all'ingresso del sistema di campionamento
Sistemi per impedire a propagazione:	sistemi per impedire la propagazione della SLC
DPI:	dispositivi di protezione individuale impiegati
Pulizia locali:	periodicità nella pulizia dei locali di lavoro

Sezione **Dopo il campionamento**

Flusso (ml/min):	flusso il millilitri al minuto registrato alla fine del campionamento
Peso filtro (mg):	peso finale in milligrammi del filtro
T(°C):	temperatura in gradi centigradi registrata alla fine del campionamento
P(kPa):	pressione in chiloPascal registrata alla fine del campionamento
Note:	spazio per eventuali annotazioni relative al campionamento

D.3 PROMEMORIA DEI MATERIALI E DELLE FASI LAVORATIVE

LISTA DI MATERIALI PER IL CAMPO "*A CONTATTO CON*"

Abrasivi	Alabastro	Ardesia	Arenaria	Argilla	Basalto	Brecce	Calcare
Calce	Calcestruzzo	Caolino	Cemento	Ceramica - impasto	Ceramica - prodotto finito	Cotto	Diaspro
Gesso naturale	Gesso cotto	Ghiaia	Gneiss	Grafite	Granito	Granodiorite	Laterizi
Marmo	Marna	Peperino	Porfido	Pozzolana	Quarzite	Refrattari	Riolite
Sabbia	Sabbia silicea	Scagliola	Scisti	Talco	Tufo	Vetro artificiale	

LISTA DI FASI LAVORATIVE SUDDIVISE PER LAVORAZIONI PER IL CAMPO "*FASE LAV.*"

LAVORAZIONI	FASI LAVORATIVE							
Cave di rocce compatte per blocchi regolari	Utilizzo di esplosivi	Taglio con filo elicoidale	Taglio con filo diamantato	Taglio con macchine tagliatrici	Sezionatura dei banchi	Trasporto dei blocchi	Pulizia piazzale	
Cave di rocce compatte per inerti e simili	Abbattimento con esplosivi	Escavazione con ripper	Escavazione con martelli demolitori	Asporto	Trasporto	Pulizia piazzale	Frantumazione	Vagliatura
	Macinazione	Lavaggio	Essiccazione	Stoccaggio				
Cave di rocce incoerenti, argilla e caolini	Escavazione	Asporto	Trasporto	Pulizia piazzale	Frantumazione	Vagliatura	Macinazione	Lavaggio
	Essiccazione	Stoccaggio						
Edilizia civile e industriale, demolizioni	Preparazione cantiere	Scavo e fondazione	Installazione ponteggio metallico	Installazione impianto elettrico da cantiere	Costruzione 2° solaio e successivi	Costruzione solaio di copertura	Tramezzature	Impianti tecnologici
	Intonaci esterni	Posa rivestimenti e pavimenti	Rivestimento scale	Tinteggiatura interna	Tinteggiatura e finitura esterna	Smontaggio ponteggio metallico	Pavimentazioni esterne	Opere di giardinaggio
Fabbricazione di ceramiche - piastrelle	Stoccaggio materie prime	Macinazione materie prima	Preparazione impasti	Colaggio	Pressatura	Essiccazione	Cottura	Preparazione smalti
	Smaltatura	Vetrinatura	Seconda cottura	Scelta	Magazzino			
Fabbricazione di ceramiche - sanitari	Stoccaggio materie prime	Preparazione modelli e forme in gesso	Preparazione impasti	Colaggio	Essiccazione	Rifinitura	Collaudo	Preparazione smalti
	Smaltatura	Cottura	Scelta	Ricottura	Magazzino prodotti finiti			
Fabbricazione di ceramiche - stoviglie	Stoccaggio materie prime	Preparazione impasti	Formatura	Colaggio	Rifinitura	Essiccazione	Cottura	Smaltatura
	Vetrinatura	Decorazione	Seconda cottura	Scelta	Magazzino			
Fabbricazione laterizi, piastrelle in cotto	Prelievo materie prime in cava	Stoccaggio materie prime	Miscelazione	Macinazione	Estrusione	Taglio	Essiccazione	Cottura
	Scelta	Magazzino						
Fabbricazione prodotti in cemento e calcestruzzo	Stoccaggio materie prime	Miscelazione cemento e inerti	Formatura	Essiccazione	Distaffatura	Magazzino		
Lavorazione di marmi e pietre ornamentali	Stoccaggio blocchi	Movimentazione blocchi	Riquadratura blocchi	Segagione blocchi	Pulizia piazzale	Stoccaggio lastre	Taglio lastre	Lucidatura lastre
	Levigatura lastre	Bocciardatura lastre	Movimentazione lastre	Magazzino prodotti finiti	Pulizia locali			
Lavorazione meccanica di rocce e minerali	Frantumazione	Vagliatura	Macinazione	Lavaggio	Essiccazione	Stoccaggio	Pulizia piazzale	
Movimenti terra: scavi, sterri, riporti, ecc.	Escavazione	Asporto	Trasporto					
Produzione a macchina di vetreria comune	Stoccaggio materie prime	Dosaggio e miscelazione materie prime	Fusione	Taglio del vetro fuso	Formatura	Ricottura	Controllo qualitativo	
Produzione leganti minerali - calce	Prelievo delle materie prime in cava (calcari)	Lavorazione meccanica delle materie prime	Stoccaggio e trasporto materie prime	Cottura	Idratazione calce viva	Spegnimento calce viva	Insaccamento	Magazzino
	Pulizia del piazzale							
Produzione leganti minerali - cemento	Prelievo delle materie prime in cava)	Lavorazione meccanica delle materie prime	Stoccaggio e trasporto materie prime	Macinaz. e omogeneiz. delle materie prime	Macinazione carbone per alimentazione forno	Cottura	Raffreddamento e stoccaggio klinker	Macinazione del clinker con aggiunta additivi
	Insaccamento	Magazzino	Pulizia dei piazzali					

Allegato E - DETERMINAZIONE DELLA SILICE LIBERA CRISTALLINA AERODISPERSA: RAPPORTO DI PROVA

Il presente allegato propone:

1) un prototipo di scheda per la trasmissione dei dati di campionamento al laboratorio che effettua la prova;
2) uno schema di rapporto di prova, redatto sulla base di tutte le informazioni utili a garantire conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025.

Le informazioni richieste dal laboratorio al committente sono, come già sottolineato nella sezione 4.2 di questo manuale, funzionali ad orientare in modo corretto la procedura d'analisi e possono agevolare l'analista nell'interpretazione dei dati sperimentali rilevati.
Il rapporto di prova è specificamente riferito a determinazioni diffrattometriche della SLC, ma, con le opportune modifiche, può essere adattato anche al caso l'analisi venga effettuata con altra tecnica strumentale. Di seguito al rapporto vengono riportate alcune informazioni di chiarimento relative ai contenuti del rapporto stesso.
È evidente che nel caso in cui il laboratorio che esegue la prova non sia responsabile anche della fase di campionamento, la certificazione dovrà essere emessa solo relativamente alla determinazione analitica ed il risultato finale espresso in termini di tenore di SLC (mg o % in peso). In tal caso, chi è chiamato a valutare i dati di concentrazione di SLC, anche ai fini del confronto con valori limite di riferimento, dovrà calcolare il contributo dell'incertezza associata al volume di campionamento e tenerne conto, attraverso le leggi della propagazione degli errori, ai fini del calcolo dell'incertezza associata alla concentrazione di analita aerodisperso. A tal fine è opportuno che ogni rapporto di prova sia accompagnato da un documento nel quale siano riportati in dettaglio i parametri di campionamento per ognuno dei prelievi d'aria effettuati.

E.1 RAPPORTO DI TRASMISSIONE DATI DI CAMPIONAMENTO

Scheda N.* | Data*

Attività produttiva* | -

Mansione

Punto di prelievo

Tipo di campionamento ❑ personale ❑ area	
Filtro N°* ..... tipo ..... ❑	
Ciclone:* ❑ Casella ❑ Dorr-Oliver ❑ GK269 ❑ GS 3	
Δ peso filtro* (mg).....	
Peso filtro iniziale*(mg).....	
Flusso* di campionamento (l/min)	

*- CAMPI OBBLIGATORI

E.2 RAPPORTO DI PROVA

Determinazione diffrattometrica di quarzo aerodisperso (redatto in conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025 – Ed. Novembre 2000)[39]

INFORMAZIONI GENERALI

Rapporto di prova N°: Data di emissione:
Committente:
Ditta:
Rif. Committente: Rif. Laboratorio:

DATI SU PRELIEVO E CAMPIONE

Identificazione campione			Flusso e durata del prelievo[40]
N° Rif. Committente	N° Rif. Laboratorio	Localizzazione mansione o punto di prelievo	

Metodo di prelievo[41]:	Scostamenti dal metodo:
Data del prelievo:	Esecutore del prelievo:

DATI SULLA PROCEDURA DI PROVA

Data ricezione campione:
Tecnica Analitica:
Metodo di analisi utilizzato[42]:
Scostamenti dal metodo:
Strumentazione utilizzata[43]:
Condizioni operative[44]:
Data della prova:

[39] analogo titolo identificativo è da intendersi valido nel caso delle altre fasi della SC.

[40] Parametri dichiarati dal committente e necessari ai fini del calcolo della concentrazione di quarzo aerodisperso (cfr "risultati della prova").

[41] indicare il tipo di selettore granulometrico impiegato, il flusso di campionamento, la natura e la porosità della membrana da sottoporre ad analisi.

[42] indicare se il metodo d'analisi utilizza uno standard interno o esterno, qual è il CRM impiegato per la taratura strumentale e se gli standard di taratura sono stati ottenuti attraverso impolveramento per via eolica o per via umida. Infine indicare l'intervallo di lavoro e quello di linearità del metodo.

[43] indicare marca e modello del diffrattometro impiegato.

[44] tubo generatore di raggi X: anticatodo in ….; tensione di acquisizione: … KV; Intensità di acquisizione: … mA; Fenditura divergente: …°; Fenditura ricevente: …°; Passo (2ϑ): …°; Tempo di acquisizione/passo: … sec; Intervallo angolare d'analisi: 2ϑ=…°÷…°.

Risultati della prova

N° progressivo analisi	Denominazione e N° Rif. Committente	Peso polvere alla ricezione (mg)	Contenuto in quarzo (mg)	Contenuto in quarzo (% in peso)	Concentrazione di quarzo aerodisperso (mg/m^3)[45]

LDR:
LDQ

Incertezza estesa[46]:
VLE-TWA (ACGIH):
NOTE:
……
……
……

Il responsabile del Laboratorio

_____

L'analista

_____

[45] per il calcolo della concentrazione di quarzo aerodisperso si fa riferimento al volume d'aria campionata quale dichiarato dal committente.

[46] Informazioni circa l'incertezza sono necessarie nel rapporto di prova quando ciò influisce sulla validità o sull'applicazione dei risultati di prova, quando le istruzioni del cliente lo richiedono, o quando l'incertezza ha influenza sulla conformità con un limite specificato" (UNI CEI EN ISO/IEC 17025, 5.10.3.1. c).

E.3 ELENCO DELLE INDICAZIONI CONTENUTE NEI RAPPORTI DI PROVA

E.3.1 PREMESSA

Il rapporto di prova deve includere: un titolo identificativo, il nome e l'indirizzo del laboratorio che ha eseguito la prova, un'identificazione univoca del rapporto (come il numero di serie) ed una identificazione su ogni pagina al fine di garantire che sia riconosciuta come parte del rapporto stesso.

E.3.2 Informazioni generali

N. del rapporto di prova: numero progressivo che contraddistingue il rapporto di prova.
Data di emissione.
Committente: estremi della struttura che ha commissionato l'analisi e nominativo del tecnico/professionista richiedente.
Ditta: denominazione della ditta presso la quale è stato prelevato il campione o codice identificativo assegnato dal committente.
Rif. committente: numero di protocollo della richiesta inoltrata dal committente.
Rif. Laboratorio: eventuale identificazione da parte del laboratorio che esegue l'analisi.

E.3.3 Dati su prelievo e campione

Identificazione campione: il numero o la lettera identificativi del campione/i così come assegnati dal committente, il corrispondente numero progressivo del laboratorio. Localizzazione punto o mansione di prelievo: esatta localizzazione del punto di prelievo o la mansione indagata (esempio: "*centro ambiente sala macchine"; "addetto alla rifinitura materiale"*).
Flusso e durata del prelievo: parametri che permettono il calcolo del volume di campionamento e, di conseguenza l'emissione del dato di concentrazione di quarzo aerodisperso. Nel caso in cui il laboratorio che esegue la prova non sia responsabile né sia a conoscenza dei parametri di campionamento, la certificazione dovrà essere emessa solo relativamente alla determinazione analitica ed il risultato finale espresso in termini di tenore di SLC (mg o % in peso). Qualora invece siano noti i dati di campionamento, questi possono essere riportati nel rapporto di prova come "dati dichiarati" dal committente. In tal caso il rapporto di prova dovrà prevedere anche i seguenti campi:
Metodo di prelievo: metodo o metodi adottati nell'effettuazione del prelievo.
Scostamenti dal metodo: indicazione degli eventuali scostamenti dalle procedure indicate nel metodo adottato come riferimento.
Data del prelievo: quale dichiarata dal committente.
Esecutore del prelievo: tecnico / professionista che ha effettuato il prelievo.

Eventuali ulteriori dati relativi all'esistenza di impianti di aerazione nel reparto, alla fonte di emissione dell'inquinante, al tempo di esposizione ecc. possono essere considerati informazioni aggiuntive e rientrano nei "dettagli delle condizioni ambientali durante il campionamento che possono avere effetti sull'interpretazione dei risultati" (UNI CEI EN ISO/IEC 17025, 5.10,3.2 d).

E.3.4 Dati sulla procedura di prova

Data ricezione campione:	data corrispondente alla consegna del campione al laboratorio di analisi.
Tecnica di indagine:	descrizione sintetica della tecnica analitica adottata.
Metodo di analisi utilizzato:	identificazione del metodo, normato, non normato o interno (esempio: "*metodo NIOSH 7500*") adottato per la determinazione analitica.
Scostamenti dal metodo:	eventuali scostamenti in una o più operazioni contemplate dal metodo adottato.
Strumentazione utilizzata:	descrizione dettagliata della strumentazione utilizzata (casa produttrice, modello ecc.).
Condizioni operative:	condizioni strumentali adottate per l'effettuazione della/e prova/e. Vanno segnalati e giustificati, per ciascuna prova, eventuali scostamenti dalle condizioni operative standard.
Data della prova:	data/e di effettuazione della/e prova/e.

E.3.5 Risultati della prova

N° progressivo d'analisi:	il numero o la lettera identificativi del campione/i così come assegnati dal Laboratorio.
Denominazione e N° Rif. Committente:	il numero o lettera identificativi del campione/i così come assegnati dal committente.
Quantità di analita:	espressione del risultato analitico come quantità rilevata sul supporto o come % in peso e/o come concentrazione.
LDR (Limite di Rilevabilità):	concentrazione minima di un analita, in un campione, che si può distinguere dal bianco. È pari almeno a tre volte lo scarto tipo del bianco (citare in ogni caso la fonte della definizione adottata).
LDQ (Limite di Quantificabilità):	pari almeno a dieci volte lo scarto tipo del bianco (citare in ogni caso la fonte della definizione adottata).
Incertezza estesa:	indicare il procedimento impiegato per calcolarla[47].
Note :	eventuali indicazioni aggiuntive sulla determinazione effettuata (eventi o fattori che possono aver influenzato i risultati, ecc.) e valutazioni relative al confronto tra i risultati della prova e il VLE-TWA.

E.3.6 Firmatari

Firma dell'analista e del responsabile del laboratorio

[47] "I laboratori di prova devono avere e devono applicare procedure per stimare l'incertezza delle misure. In certi casi la natura dei metodi di prova può escludere il calcolo dell'incertezza di misura rigoroso e valido dal punto di vista metrologico e statistico. In questi casi il laboratorio deve almeno tentare di identificare tutte le componenti dell'incertezza e fare una stima ragionevole, e deve garantire che l'espressione del risultato non fornisca un'impressione errata dell'incertezza." (UNI CEI EN ISO/IEC 17025, 5.4.6.2).

BIBLIOGRAFIA

RIFERIMENTI RIFERITI AL TESTO

- Alessi M., Costatino C. (2001) - *Laboratori di analisi amianto: standardizzazione e controlli di qualità. Atti del 7° Convegno di Igiene Industriale "Le Giornate di Corvara". Associazione Italiana degli Igienisti Industriali*.
- Almich B.P., Carson G.A. (1974) - *Some effects of charging on 10-mm nylon cyclone performance*. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 34: 603-612
- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) (2001) - *Valori Limite di Soglia e Indici Biologici di Esposizione 2000*. Traduzione italiana a cura dell'AIDII. G Ig Ind, supp. 26.
- ANGQ (Associazione Nazionale Garanzia Qualità) (2003) - *Corso pratico sul calcolo dell'incertezza di misura per le prove chimiche*. Dispense dell'edizione tenutasi a Modena del dicembre 2003
- Bartley, D.L, Chen, C-C, Song, R, Fischbach, T.J (1994) - *Respirable aerosol sampler performance testing. AIHA Journal* 55(11):1036.
- Bastianelli U. (1983) - *Prove di fattibilità di una analisi I.R. direttamente su filtro di campionamento, del quarzo cristallino nell'aria*. Perkin-Elmer Italiana S.p.A. Padova,.
- Blachman, M.W. and Lippmann, M. (1974) - *Performance characteristics of the multicyclone aerosol sampler. AIHA J.* 35(6):311-326.
- Briant J.K., Moss O.R. (1984) - *The influence of electrostatic charges on the performance of 10-mm nylon cyclones*. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 45: 440-445.
- Buhrke VE, R Jenkins, DK Smith. (1998) - *A practical guide for the Preparation of Specimens for x-ray fluorescence and x-ray diffraction analysis*. Wiley-VCH.
- Caplan K. J., Doemeny L., Sorenson S. D. (1977) - *Performance Characteristics of the 10 mm Cyclone Respirable Mass Sampler. Part 1 - Monodisperse studies*. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 38: 83.
- Carsey, T.P., Shulman, S.A. and Lorberau, C.D. (1987) - *An investigation of the performance of the 10-mm nylon cyclone.* Appl. Ind. Hyg. 2(2):47-52.
- Castellet y Ballarà G, F. Cavariani, M. De Rossi, P. De Simone, C. Fanizza, A. Marconi (2003) - *La determinazione della silice cristallina nei materiali massivi mediante diffrattometria: l'importanza della granulometria nella scelta degli standards di riferimento*. In: Atti del 21° Congresso Nazionale AIDII, Como, 25-27 Giugno, 2003. A cura di D Cavallo, M Casciani, G F Peruzzo, GB Bartolucci, Pavia 2003. p. 142-146.
- Castellet y Ballarà G, F. Cavariani, M. De Rossi, P. De Simone, C. Fanizza, L. Palumbo, A. Marconi (2004) - *Individuazione di un appropriato materiale standard di riferimento per la determinazione della silice cristallina in alcuni materiali massivi utilizzati in edilizia mediante diffrattometria.* In: Atti del Convegno Nazionale di Igiene Industriale-Le Giornate di Corvara, 31.03-02.04.2004, Corvara. p. 73-76.
- Castellet y Ballara' G., A. Marconi, F. Falleni, U. Verdel (1998) - *La stima dell'esposizione ai fini della valutazione del rischio di silicosi: revisione di alcuni criteri per la determinazione della conformita' al limite*. In: Atti del 17° Congresso Nazionale AIDII. Le Collane della Fondazione Maugeri – I Documenti 16, Pavia, 1998. pp. 105-114.
- Cecala A.B. Volkwein J., Timko R.J., Williams K.L (1983) - *Velocity and orientation effects on the 10-mm nylon Dorr-Oliver cyclone*. ROI 8764. U.S. Bureau of Mines, Pittsburgh, PA.

- Chakravarti, Laha e Roy (1967) - *"Handbook of methods of applied statistics", Volume I,* John Wiley and Sons, pg. 392-394.
- Chan T., Lippmann M. (1977) - *Particle collection efficiencies of air samplings cyclones: an empirical theory*. Environ. Sci. Technol. 11: 377-382
- Chemical Manufacturers Association (CMA) (1994) - *Special issue-papers presented at the international symposium: Issues and Controversy: The measurement of crystalline silica,* Cambridge, MA, USA, august 20-21, 1992. *Anal Chim Acta* vol. 286.
- Chen, C.-C., Lai, C.-Y., Shih, T.-S. and Hwang, J.-S. (1999). *Laboratory performance comparison of respirable samplers*. *AIHA J.* 60(5):601-611.
- Chung FH and DK Smith. *Industrial applications of X-ray diffraction*. Marcel Dekker Inc, 2000.
- Community Bureau of Reference (BCR) (1980) - *Certification report on reference materials of defined particle size - Quartz (BCR No. 66, 67, 68, 70).* Commission of the European Communities, EUR 6825 en.
- D.M. Sanità 7 luglio 1997 - *Approvazione della scheda di partecipazione al programma di controllo qualità per l'idoneità dei laboratori di analisi che operano nel settore "amianto"*. Gazz. Uff. n° 236 del 09/10/1997.
- Eller P.M., Feng H.A., Song R.S., Key-Scwartz R.J., Esche C.A., Groff J.H. (1999) - *Proficiency analitycal testing (PAT) silica variability, 1990-1998*. Am Ind Hyg Assoc J, **60**: 533-539.
- Elton NJ, PD Salt, JM Adams (1992) - *The determination of low levels of quartz in commercial kaolins by x-ray diffraction. Powder Diffract* 7:71-76.
- EURACHEM (1998) - *The fitness for purpose of analytical methods – a laboratory guide to method validation and related topics* Edition 1
- European Directive 90/394/EEC (1990) - *Directive on carcinogenic substances. Official Journal of the European Communities*, L 374.
- Fanizza C, G Castellet y Ballarà, F Cavariani, M De Rossi, P De Simone, T Turesi, F Paglietti, A Marconi. (2003) - *La silice cristallina in edilizia: materiali e livelli di esposizione. In: Le Giornate di Corsara* - 9° Convegno di Igiene Industriale, 19-21 marzo 2003, Corvara (BZ). p. 287-291.
- Gautam M., Sreenath A. (1997) - *Performance of respirable multi-inlet cyclone*. Journal of aerosol science 28 (7): 1265-1281.
- Görner, P. and Fabriès, J.-F. (1996) - *Industrial aerosol measurement according to the new sampling conventions*. Occup. Hyg. 3:361-376.
- Görner, P., Wrobel, R., Micka, V., Skoda, V., Denis, J. and Fabriès, J.-F. (2001) - *Study of fifteen respirable aerosol samplers used in occupational hygiene.* Ann. occup. Hyg. 45(1):43-54.
- Grunder F. I.: Pat program report: background and current status. Am Ind Hyg Assoc J, 2001, **62**: 736-738.
- Gudmundsson, A. and Lidén, G. (1998) - *Determination of cyclone model variability using a time-of-flight instrument.* Aerosol Sci. Technol. 28:197-214.
- Harper M., Wroblewski S.C.: Laboratory selection (1997) - *Criteria that can be used to select a laboratory*. Atti della National Conference to Eliminate Silicosis, Washington, D.C.,
- Hazard Review, Department of health and human services (2002) - *Health Effects of Occupational Exposure to Respirable Crystalline Silica*. NIOSH April 2002
- Health and Safety Executive (1988) - *Quartz in respirable airborne dust. Laboratory method using X-ray diffraction (Direct method). Methods foe the determination of hazardous substances*: MDHS 51/2. UK HSE, 1988, London.

- Hewett P., Ganser G.H. (1997) - *Simple procedures for calculating confidence intervals around the sample mean and exceedence fraction derived from lognormally distributed data*, Appl. Occup. Environ. Hyg., 12(2)
- Higgins R. I. Dwell P. (1967) - *A gravimetric size-selecting personale dust sampler*. In: Inhaled particles and vapours II, 575-585. C.N. Davies, Ed. Pergamon Press, London
- I manuali di ARPA (2003) - *Linee guida per la validazione dei metodi analitici e per il calcolo dell'incertezza di misura. Accreditamento e certificazione. Agenzia Regionale Prevenzione e Ambiente dell'Emilia-Romagna*. Ed. Labanti & Nanni, Bologna, settembre 2003.
- II.ZZ.SS. (Istituto Zooprofilattico Sperimentale) (2002) - *Linee guida per la valutazione e l'espressione dell'incertezza di misura dei metodi chimici: Gruppo di lavoro interregionale.* Dispense rev.0 del 27/05/2002.
- International Agency for Research on Cancer (IARC) (1997) - *Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans: Silica and Some Silicates.* Monographs, Vol. 68, Lyon, France. World Health Organization, IARC
- International Agency for Research on Cancer (1997) - *IARC Mongraphs on the evaluation of carcinogenic Risks to Humans: Silica, some silicates, coal dust and para-aramid fibrils.* IARC, Lyon, France. 68,
- ISO 3534-1 (1993) - *Statistics-vocabulary and symbols-part 1: probability and general statistical terms*.
- ISO 5725-1 (1994) - *Accuratezza dei metodi e dei risultati di misura. Parte 1. Principi generali e definizioni.*
- ISO TC 146/SC 02 N367 - *Workplace air-guidelines for ensuring the quality of respirable crystalline silica measurements*
- ISSN 1123-3117. Rapporti ISTISAN 03/30 (2000) - *Quantificazione dell'incertezza nelle misure analitiche.* Seconda edizione della Guida EURACHEM/CITAC CG 4. Istituto Superiore di Sanità.
- ISTISAN 04/15 (2004) - *Trattamento dei dati inferiori al limite di rivelabilità nel calcolo dei risultati analitici.* A cura di Edoardo Menichini, Giuseppe Viviano e il Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità "Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali", v, 19 p.
- Jeyaratnam M., Negar N. (1993) - *Comparison of alfaquartz standard sikkron F600 (HSE A9950) with the nist respirable alfaquartz standard srm1878 for bulk and on-filter analisys*. Ann Occup Hyg 37, 2: 167-179.
- John W. (1988) - *Thoracic and Respirable Particulate Mass Sampler: Current status and Future needs*. In: Advances in air sampling, pp 25-38. ACGIH, Lewis Publishers, Inc.,Chelsea, MI
- Kar K., Gautam M. (1995) - *Orientation Bias of the Isolated 10 mm Cyclone at Low Stream Velocity*. Am Ind. Hyg. Assoc. J. 56: 1090-1098
- Kenny L. C., Gussman R. A. (2000) - *A direct approach to the design of cyclones for aerosol-monitoring applications.* J. Aerosol Sci. 31 (12): 1407-1420
- Kenny L. C., Gussman R. A. (1997) - *Characterization and modelling of a family of ciclone aerosol preseparators.* J. Aerosol Sci. 28 (4): 677-688
- Kenny Lee C. (1996) - *Developments in Workplace Aerosol Sampling*. Analyst. 121: 1233-1239
- Liden G. (1993) - *Evaluation of the SKC personal respirable dust sampling cyclone*. Appl. Occup. and Environ. Hyg. 8 (3): 178-190
- Liden G., A. Gudmundsson (1996) - *Optimization of a cyclone to the international sampling convention for respirable dust. Appl. Occup.and Environ*. Hyg. 11 (12): 1398-1408

- Liden G., A. Gudmundsson (1997) - *Semi-empirical modelling to generalize the dependence of cyclone collection efficiency on operating condition and cyclone design.* J.Aerosol Sci. 28 (5): 853-874
- Lidén, G., Kenny, C. (1991) - *Comparison of measured respirable dust sampler penetration curves with sampling conventions*. Ann. occup. Hyg. 35(5):485-504.
- Lidén, G., Kenny, C. (1992). *The performance of respirable dust samplers: Sampler bias, precision and inaccuracy*. Ann. occup. Hyg. 36(1):1-22.
- *Linee guida per la validazione dei metodi analitici e per il calcolo dell'incertezza di misura. Accreditamento e certificazione*. Agenzia Regionale Prevenzione e Ambiente dell'Emilia-Romagna. I manuali di ARPA. Ed. Labanti & Nanni, Bologna, settembre 2003
- *Linee guida per la valutazione e l'espressione dell'incertezza di misura dei metodi chimici: II.ZZ.SS*. (Istituto Zooprofilattico Sperimentale). Gruppo di lavoro interregionale. Dispense rev.0 del 27/05/2002
- Lorberau C. D., Carsey T.P., Fischbach T.J., Mulligan K.J. (1990) - *Evaluation of Direct-on-filter methods for the determination on respirable quartz*. Appl Occup Environ Hyg, 5: 27-35.
- Marconi A, S Massera, F Cavariani, U Verdel (2002) - *Rassegna delle tecniche analitiche per la determinazione della SiO_2 cristallina aerodispersa: prestazioni e limitazioni d'uso*. In: Atti del 20° Congresso Nazionale AIDII, a cura di GB Bartolucci, A Foschini, G Nano, Pavia, 2002. pp. 315-320.
- Maynard A.D. (1996) - *Sampling errors associated with sampling plate-like particles using Higgins-Dwell type personal respirable cyclone*. J. Aerosol Sci. 27(4): 575-586
- Maynard, A.D, Kenny, L.C (1995) - *Sampling efficiency determination for three models of personal cyclone, using an Aerodynamic Particle Sizer*. J.Aerosol Sci. 26(4):671-684.
- MDHS 101 -*Crystalline silica in respirable airborne dusts: direct on filter analyses by infrared spectroscopy and X-ray diffraction*
- MDHS 14/3 - *General methods for sampling and gravimetric analysis of respirable and inhalable dust*
- Metodo UNICHIM n. 285 - *Ambienti di lavoro. Determinazione della frazione respirabile delle polveri atmosferiche*
- Miles W. J. (1999) - *Issues and controversy: the mesaurement of crystalline Silica: review papers on analitical methods* . Am Ind Hyg Assoc J. 60: 396-402
- National Institute of Occupational Safety and Health (1984) - *NIOSH Method 7500: Silica, crystalline, respirable*. Rev. 1, 5/15/89. NIOSH Manual of Analytical Methods, Cincinnati, Ohio.
- NIOSH - National Institute for Occupational Safety and Health (1994) - *Method 7500: Silica, crystalline by XRD.* In NIOSH Manual of Analytical Methods 4th Edn. Cassinelli, M.E. & O'Connor, P.F. eds. U.S.A.
- NIOSH - National Institute for Occupational Safety and Health: Method 7601 (1994) - *Silica, crystalline by VIS*. In NIOSH Manual of Analytical Methods 4th Edn. Cassinelli, M.E. & O'Connor, P.F. eds. U.S.A.
- NIOSH - National Institute for Occupational Safety and Health: Method 7602 (1994) - *Silica, crystalline by IR.* In NIOSH Manual of Analytical Methods 4th Edn. Cassinelli, M.E. & O'Connor, P.F. eds. U.S.A.
- NIOSH - National Institute for Occupational Safety and Health: Method 7501 (1994) - Silica, amorphous. In NIOSH Manual of Analytical Methods 4th Edn. Cassinelli, M.E. & O'Connor, P.F. eds. U.S.A.
- Norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025 (2000) - *Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e taratura.*

- O'Connor BH, WJ Chang 1986. The amorphous character and particle size distributions of powders produced with the micronizing mill for quantitative X-ray powder diffractometry. *X-ray Spectrom* 15: 267-270.
- Ogden T. L. (1983) - *Inhalable, inspirable and total dust. In: Aerosol in the Mining and Industrial Work Environment*, vol. 1, pp185-205. V. A. Marple and B. Y. H. Liu, Eds. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI
- Ogden, T.L., Barker, D. and Clayton, M.P. (1983) - *Flow-dependence of the Casella respirable-dust cyclone*. Ann. occup. Hyg. 27(3):261-271.
- Parametri per la convalida di un metodo analitico chimico. Seminario UNICHIM: Sistemi qualità nei laboratori secondo la norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025. Convalida dei metodi di prova: accuratezza, precisione, ripetibilità, riproducibilità, incertezza. Milano, ottobre 2002.
- Pickard K.J., Walker R.F., West N.G. (1985) - *A comparison of X-ray diffraction and infrared spectophotometric methods for the analysis of α-quartz in airborne dust*. Ann Occup Hyg, 29: 149-167.
- PrCEN/TR 15230-final draft- *Workplace atmospheres-Guidance for sampling of inhalable, thoracic and respirable aerosol fractions*
- Puledda S., A. Marconi (1988) - *Determinazione quantitativa dell'asbesto con la diffrattometria a R.X secondo il metodo del filtro d'argento. I. Applicazione al crisotilo*. G. degli Igien. Ind. 13 (2); 7-31.
- Puledda S., A. Marconi (1990) - *Quantitative x-ray diffraction analysis of asbestos by the silver membrane filter method: application to chrysotile*. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 51 (3); 107-114.
- Quantificazione dell'incertezza nelle misure analitiche. Seconda edizione (2000) della Guida EURACHEM/CITAC CG 4. Istituto Superiore di Sanità. ISSN 1123-3117. Rapporti ISTISAN 03/30
- Quralt I, T Sanfeliu, E Gomez, C Alvarez (2001) - *X-ray diffraction analysis of atmospheric dust using low-background supports*. *J Aerosol Sci* 32: 453-459.
- Ragula Bhaskar, Jianliang Li, Lijun Xu (1994) - *A comparative study of particle size dependency of IR and XRD methods for quartz analysis,* Am. Ind.Hyg.Assoc.J. (55)/July 1994
- Ripanucci G. (1992) - *Guida metodologica per l'accertamento del rischio di silicosi.* Ed. Direzione Generale INAIL-CONTARP.
- Saltzman B. (1984) - *Generalized performance characteristics of miniature cyclones for atmospheric particulate sampling.* Am.Ind.Hyg. Assoc. J. 45: 671-680
- Sass-Kortsak A. M., O'Brien C. R., Bozek P.R., Purdham J. T. (1993) - *Comparison of the 10mm nylon Cyclone, Horizontal Elutriator, and Aluminum Cyclone for Silica and Wood Dust measurement*. Appl.Occup. Environ. Hyg. 8(1): 31-37
- Shinohara Y. (1996) - *Direct quantitative analysis of respirable cristobalite on filter by infrared spectrophotometry*. Ind Health, , 34: 25-34.
- Smith DK (1997) - *Evaluation of the detectability and quantification of respirable crystalline silica by X-ray powder diffraction methods*. Powder Diffr 12(4): 200-227.
- Sweet D.W., Wolowicz F.R., Crable J.V. (1973) - *Spectrofotometric determination of free silica.* Am Ind Hyg Assoc J, 35: 500.
- Tsai, C.-J. and Shih, T.-S. (1995) - *Particle collection efficiency of two personal respirable dust samplers*. AIHA J. 56(9): 911-918.
- Tuchman, D.P. (1992) - *Research toward direct analysis of quartz dust on filters using FTIR spectroscopy*. U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines; Information Circular n° 9309.

- UNI CEI EN ISO/IEC 17025 (2000) - *Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura*.
- UNI CEI ENV 13005 (2000) - *Guida all'espressione dell'incertezza di misura*
- UNI EN 1232 (1999) - *Pompe per il campionamento personale di agenti chimici. Requisiti e metodi di prova.*
- UNI EN 481 (1994) - *Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Definizione delle frazioni granulometriche per la misurazione delle particelle aerodisperse.*
- UNI EN 482 (1998) - *Atmosfera nell'ambiente di lavoro: requisiti generali per le prestazioni dei procedimenti di misurazione degli agenti chimici.*
- UNI EN 689 (1997) - *Atmosfera nell'ambiente di lavoro: guida alla valutazione dell'esposizione per inalazione a composti chimici ai fini del confronto con i valori limite e strategie di misurazione.*
- UNICHIM (2002) - *Parametri per la convalida di un metodo analitico chimico: Sistemi qualità nei laboratori secondo la norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025. Convalida dei metodi di prova: accuratezza, precisione, ripetibilità, riproducibilità, incertezza.*.
- Unichim.: Metodo Unichim 614 (1983) - *Determinazione del numero di particelle di quarzo nella frazione respirabile della polvere atmosferica mediante Microscopia Ottica in Contrasto di Fase*. Manuale n° 124 parte I: controllo degli ambienti di lavoro.
- Verma D. K., Sebestyen A., Julin J. A., Muir D. C. F. (1992) - *A comparison of two methods of sampling and analisys for free crystalline silica alfaquartz*. Appl Occup Environ Hyg, 1992, 11: 758-763.
- Verma DK and DS Shaw (2001) - *A comparison of international silica (α-quartz) calibration standards by Fourier Transform-Infrared Spectrophotometry.* Ann Occup Hyg 45 (6): 429-435.
- Verma DK, DM Johnson, K Des Tombe (2002) - *A method for determining crystalline silica in bulk samples by Fourier Transform Infrared Spectrophotometry.* Ann Occup Hyg 46 (7): 609-615.
- Willeke K e PA Baron (Eds) (1993) - *Aerosol Measurement-Principles, techniques, and applicatios*. Van Nostrand Reihnold-Library of Congress Catalog Card Number 92-11371.
- Zhiyong Xu, Bahne C. Cornilsen, Domenic. C. Popko, Wayne. D. Pennington, James R. Wood, Jann-Yang Hwang (2001) - *Quantitative Minerals Analysis by FTIR Spectroscopy*. Internet Journal of Vibrational spectroscopy, 5, ed. 1. http://www.ijvs.com.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI DEGLI ALLEGATI

- Almich B.P., Carson G.A. (1974) - *Some effects of charging on 10-mm nylon cyclone performance.* Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 34: 603-612
- Bartley D., Chen C-C., Song R., Fischbach T.J. (1994) - *Respirable Aerosol performance testing*. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 55: 1036.
- Blachman M.W., Lippmann M. (1974) - *Performance Characteristics of the Multicyclone Aerosol sampler*. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 35: 311.
- Briant J.K., Moss O.R. (1984) - *The influence of electrostatic charges on the performance of 10-mm nylon cyclones*. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 45: 440-445.
- Caplan K. J., Doemeny L., Sorenson S. D. (1977) - *Performance Characteristics of the 10 mm Cyclone Respirable Mass Sampler. Part 1 - Monodisperse studies*. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 38: 83.
- Cecala A.B. Volkwein J., Timko R.J., Williams K.L. (1983) - *Velocity and orientation effects on the 10-mm nylon Dorr-Oliver cyclone*. ROI 8764. U.S. Bureau of Mines, Pittsburgh, PA.
- Chan T., Lippmann M. (1974) - *Particle collection efficiencies of air samplings cyclones: an empirical theory*. Environ. Sci. Technol. 11: 377-382
- Chen C-C., Huang S-H. (1999) - *Shift of Aerosol penetration in Respirable Ciclone Samplers.* Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 60: 720-729
- Chen C-C., Lai C-Y, Shih T-S, Hwang J-S. (1999) - *Laboratory Performance Comparison of Respirable Samplers*. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 60: 601-611.
- Gautam M., Sreenath A. (1999) - *Performance of respirable multi-inlet cyclone.* Journal of aerosol science 28 (7): 1265-1281.
- Groves W. A., Hanhe R. M., Levine S. P., Schork M. A. (1994) - *A Field Comparison of Respirable Dust Samplers*. Am. Ind. Hyg. Assoc. 55(8): 748-755.
- Harper M., Fang C. P., Bartley D. L., Cohen B.S. (1998) - *Calibration of the SKC Inc. Aluminum Cyclone for Opera in Accordance with ISO/CEN/ACGIH Respirable Aerosol Sampling Criteria.* J.Aerosol Sci. 29: Suppl.1., 347-348.
- Higgins R. I. Dwell P. (1967) - *A gravimetric size-selecting personale dust sampler*. In: Inhaled particles and vapours II, 575-585. C.N. Davies, Ed. Pergamon Press, London.
- HSE MSHA (1999) - *X-ray diffraction determination of quarz and cristobalite in respirable mine dust*. Method P-2. Pittsburgh, PA: U.S. Department of Labor, Mine Safety and Health Administration.
- John W. (1988) - *Thoracic and Respirable Particulate Mass Sampler: Current status and Future needs.* In: Advances in air sampling, pp 25-38. ACGIH, Lewis Publishers, Inc.,Chelsea, MI.
- Kar K., Gautam M. (1995) - *Orientation Bias of the Isolated 10 mm Cyclone at Low Stream Velocity*. Am Ind. Hyg. Assoc. J. 56: 1090-1098.
- Kenny L. C., Gussman R. A. *A direct approach to the design of cyclones for aerosol-monitoring applications*. J. Aerosol Sci. 31 (12): 1407-1420 (2000).
- Kenny L. C., Gussman R. A. (1997) - *Characterization and modelling of a family of ciclone aerosol preseparators*. J. Aerosol Sci. 28 (4): 677-688
- Kenny Lee C. (1996) - *Developments in Workplace Aerosol Sampling.* Analyst. 121: 1233-1239
- Liden G. (1993) - *Evaluation of the SKC personal respirable dust sampling cyclone*. Appl. Occup.and Environ. Hyg. 8 (3): 178-190

- Liden G., Gudmundsson A. (1996) - *Optimization of a cyclone to the international sampling convention for respirable dust*. Appl. Occup.and Environ. Hyg. 11 (12): 1398-1408
- Liden G., Gudmundsson A. (1997) - *Semi-empirical modelling to generalize the dependence of cyclone collection efficiency on operating condition and cyclone design*. J.Aerosol Sci. 28 (5): 853-874.
- Maynard A.D. (1996) - *Sampling errors associated with sampling plate-like particles using Higgins-Dwell type personal respirable cyclone*. J. Aerosol Sci. 27(4): 575-586.
- NIOSH (1994) - *Silica, crystalline by IR. Method 7602*. In: NIOSH Manual of analytical methods, 4th Ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH).
- NIOSH (1994) - *Silica, crystalline by VIS. Method 7601.* In: NIOSH Manual of analytical methods, 4th Ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH)
- NIOSH (1994) - *Silica, crystalline, in coal mine dust, by IR. Method 7603*. In: NIOSH Manual of analytical methods, 4th Ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH).
- NIOSH (1998) - *Particulates not otherwise regulated, respirable. Method 0600* In: NIOSH Manual of analytical methods, 4th Ed. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH)
- NIOSH (1998) - *Silica, crystalline, by XRD: Method 7500.* In: NIOSH Manual of analytical methods, 4th rev. Ed. 2nd suppl. Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication n° 98-119.
- NIOSH (2002) - *Hazard review. Health Effects of Occupational Exposure to respirable Crystalline Silica.* Cincinnati, OH: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH).
- Ogden T. L. (1983) - *Inhalable, insirable and total dust.* In: Aerosol in the Mining and Industrial Work Environment, vol. 1, pp185-205. V. A. Marple and B. Y. H. Liu, Eds. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI
- OSHA (1996) - *Quartz and cristobalite in workplace atmospheres*: Method ID-142. Salt Lake City, UT: U.S. Department of Labor, Occupational Safety and Health Administartion.
- Saltzman B. (1984) - *Generalized performance characteristics of miniature cyclones for atmospheric particulate sampling*. Am.Ind.Hyg. Assoc. J. 45: 671-680
- Sass-Kortsak A. M., O'Brien C. R., Bozek P.R., Purdham J. T. (1993) - *Comparison of the 10 mm nylon Cyclone, Horizontal Elutriator, and Aluminum Cyclone for Silica and Wood Dust measurement.* Appl.Occup. Environ. Hyg. 8(1): 31-37
- Tsai C-J., Shiau H.-G., Lin K.-C., Shih T.S. (1999) - *Effect of deposited particles and particle charge on the penetration of small sampling cyclones*. J. aeros. Sci. 30(3): 313-323