

ALLEGATO 1.

DETERMINAZIONE QUANTITATIVA DELL'AMIANTO IN CAMPIONI IN MASSA.

ASPETTI GENERALI DEL PROBLEMA ANALITICO.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

b) La risposta diffrattometrica delle varie forme di amianto dipende fortemente dall'integrità della struttura cristallina.

Il processo di comminazione porta in genere ad una diminuzione della cristallinità dell'amianto contenuto nel campione e quindi ad un abbassamento della risposta diffrattometrica che può falsare gravemente l'analisi. Questo è vero soprattutto se il processo di comminazione è condotto con metodi drastici (ad es. "a secco").

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

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

SCELTA DELLE TECNICHE ANALITICHE.

Tenendo conto di tutti gli aspetti del problema appena sottolineati e avendo chiaro che forse, ad oggi, la soluzione ideale al problema analitico della determinazione dell'amianto in campioni in massa non esiste, sono proposte nel seguito come tecniche di riferimento per tale misura la diffrazione a raggi X (DRX) con metodo del filtro d'argento per la determinazione dell'amianto in campioni in cui è presente in concentrazioni superiori o uguali a 1% (vedi paragrafo A) e la microscopia elettronica in scansione (SEM) per la determinazione dell'amianto in campioni in cui è presente in concentrazioni inferiori a 1% (vedi

paragrafo B). Recenti applicazioni della spettrometria IR in trasformata di Fourier, anche accoppiata con la microscopia ottica, hanno permesso di rivelare concentrazioni di amianti in campioni di massa dell'ordine dell'1%.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

PROCEDURA DI ANALISI DEI CAMPIONI.

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

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

(SI)

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

| | |
|--|---|
| SUPERIORE A = 3 * 105 fibre/mg (a) | INFERIORE A = 3 * 105 fibre/mg (a) |
| MISURA DELLA CONCENTRAZIONE DI AMIANTO MEDIANTE DRX CON FILTRO D'ARGENTO | MISURA DELLA CONCENTRAZIONE DI AMIANTO MEDIANTE SEM ANALITICO |

CONCENTRAZIONE INFERIORE ALLA
SENSIBILITÀ DELLA DRX

MISURA DELLA CONCENTRAZIONE DI
AMIANTO MEDIANTE SEM ANALITICO

(a) Il limite di 3 * 105 fibre/mg è stato fissato in base al fattore di conversione da numero di fibre a peso

proposto dall'USEPA per la MOCF (vedi paragrafo 5.7B).

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

1A) Campo di applicazione.

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

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

2A) Principio del metodo.

Macinazione controllata del campione in massa fino a raggiungere una granulometria vicina a quella degli standards di amianto puro usati per la costruzione della curva di taratura; studio dell'effetto che la macinazione ha sulla risposta diffrattometrica dell'amianto contenuto nel campione; sospensione di una parte della polvere in adatta soluzione disperdente; filtrazione di una quantità nota di polvere in sospensione su membrana filtrante in argento; analisi diffrattometrica dei vari tipi di amianto per confronto con una curva di taratura; correzione dell'attenuazione dell'intensità dei picchi analitici misurati (attenuazione dovuta all'assorbimento dei raggi da parte del campione).

Il metodo di correzione è basato sull'uso del filtro d'argento che ha la doppia funzione di supporto filtrante e di standard interno. In pratica, dalla misura dell'attenuazione del picco di diffrazione dell'argento si ricava il fattore di correzione per l'attenuazione dei picchi analitici delle varie forme di amianto.

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

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

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

3A) Reagenti.

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

3.2A NaCl di purezza RPE.

3.3A Tensioattivo tipo Areosol OT.

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

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

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

4A) Apparecchiatura.

Attrezzatura di uso comune di laboratorio e:

4.1A Mulino per la macinazione controllata del campione.

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

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

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

4.5A Diffrattometro a R.X.

5A) *Determinazione quantitativa dell'amianto.*

5.1A Macinazione del campione.

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

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

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

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

Il complesso dei risultati ottenuti sembra indicare che il processo di comminuzione delle fibre, nella seconda fase sia causato essenzialmente da successive sfaldature delle fibre lungo piani paralleli al loro asse maggiore, processo che porta alla formazione di fibrille più sottili ma di lunghezza abbastanza costante; la tecnica di macinazione impiegata non sembra invece privilegiare, in questa seconda fase, la frattura trasversale delle fibre, che comporta la rottura dei forti legami esistenti tra gli atomi di Si e di O nei tetraedri SO_4 , della struttura cristallina del serpentino.

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

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

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

Nella Tabella 2 appare un quadro riassuntivo dei risultati: sia le granulometrie che le risposte diffrattometriche appaiono in funzione dei tempi di macinazione. Questa tabella ci permette di scegliere il tempo di macinazione più adeguato nelle nostre condizioni. Tale tempo può essere compreso tra 15 e 30

minuti: infatti in questo intervallo si tende a raggiungere un livello di plateau sia per quanto riguarda la lunghezza delle fibre sia per quanto riguarda l'abbassamento della risposta diffrattometrica del crisotilo. Un tempo più lungo di macinazione non sembra comportare ulteriori vantaggi, e le differenze di granulometria con gli standards sembrano sufficientemente ristrette.

5.2A Deposizione del campione sul filtro d'argento.

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

Durante la filtrazione si raccomanda di seguire gli accorgimenti al successivo punto 5.3A.

5.3A Preparazione degli standards per le curve di taratura.

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

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

5.4A Misure al diffrattometro.

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

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

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

tra il primo fondo e il secondo fondo opportunamente scelti, per ottenere l'intensità del picco

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

integrazione del picco corrispondente, per ottenere l'intensità del fondo

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

di integrazione del picco corrispondente, per ottenere l'intensità del fondo

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

Da tale misura si otterranno i valori:

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

5.5A Calcoli.

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

(picco analitico dell'amianto)

(picco analitico dell'argento in presenza del campione)

(picco analitico dell'argento in assenza del campione)

5.6A Curva di taratura.

La retta di taratura è rappresentata dalla seguente relazione:

dove:

m = pendenza della retta

b = intercetta della retta

X = contenuto in massa di amianto

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

con:

e

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

L'attenuazione è provocata dall'assorbimento dei raggi X da parte del campione. Quando tale effetto non è trascurabile occorre effettuare la correzione. Nella Tabella n. 4 viene mostrato sia l'effetto di attenuazione riscontrato sperimentalmente a carico dell'intensità dei picchi analitici del crisotilo o della crocidolite da parte di varie matrici minerali, sia il risultato della correzione.

6 A) Espressione dei risultati.

La percentuale di amianto presente nel campione sarà:

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

7 A) Interferenze.

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

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

campioni da analizzare provengano dalle attività minerarie di estrazione del crisotilo.

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

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

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

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

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

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

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

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

1 B) Oggetto e campo di applicazione.

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

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

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

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

2 B) Principio del metodo.

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

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

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

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

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

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

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

3 B) Apparecchiature e materiali da impiegare.

Attrezzature di uso comune in laboratorio e:

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

3.2 B Mortaio d'agata.

3.3 B Bilancia analitica.

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

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

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

3.7 B Portacampioni in alluminio o grafite per SEM.

3.8 B Collante conduttore all'argento o alla grafite.

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

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

3.11 B Spettrometro X a dispersione di energia.

4B) Campionamento.

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

5B) Procedimento.

5.1 B Comminuzione del campione.

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

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

la sospensione in alcol isopropilico è quindi trasferita in stufa.

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

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

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

Mediante il dispositivo di filtrazione descritto al punto 3.6 B filtrare una aliquota nota della dispersione preparata, contenente circa 0.1 mg del campione in polvere, su un filtro a membrana in policarbonato di 2 mm di diametro con porosità di 0.4 - 0.8 μm . Alternativamente possono essere utilizzati filtri in esteri di cellulosa delle stesse dimensioni, tuttavia questi filtri non si presentano al SEM con una superficie liscia e le irregolarità osservabili potrebbero rendere più difficile il riconoscimento delle fibre più sottili, per questo, nel caso del loro uso è consigliabile utilizzare porosità non superiori a 0.4 μm .

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

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

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

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

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

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

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

5.4 B Scelta delle condizioni strumentali.

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

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

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

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

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

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

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

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

Identificare e classificare le fibre in base alla loro morfologia ed alla loro composizione; in linea generale per la classificazione delle varietà minerali degli amianti sarà sufficiente una analisi qualitativa con riconoscimento, nello spettro X della fibra, delle righe degli elementi caratteristici con le attese intensità relative (generalmente saranno presenti sullo spettro anche righe più deboli corrispondenti ad elementi, come Fe, Al, Mn, presenti in tracce);

tenere presente che se sulla fibra o sull'aggregato di fibre di amianto è depositato o aggregato materiale di altra natura (non necessariamente evidente sull'immagine elettromicroscopica), le righe X degli elementi presenti nella composizione del materiale appaiono sullo spettro finale.

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

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

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

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

(a)

dove:

A = area effettiva del filtro (mm^2);

a = area del campo di lettura (mm^2);

n = numero campi di lettura;

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

da = densità degli anfiboli ($\text{gr}/\text{cm}^3 = \text{mg}/\text{mm}^3$);

dc = densità del crisotilo ($\text{gr}/\text{cm}^3 = \text{mg}/\text{mm}^3$);

vi = volume dell'i-esima fibra di crisotilo (mm^3);

vj = volume dell'j-esima fibra di anfibolo (mm^3);

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

(b)

dove:

N = numero delle fibre individuate;

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

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

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

(c)

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

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

(d)

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

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

(e)

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

(f)

5.7 B Osservazioni.

Sensibilità del metodo.

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

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

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

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

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

Significatività delle misure di concentrazione.

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

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

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

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

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

Definizioni, abbreviazioni e simboli.

Amianto o Asbesto: termine generico comprendente alcuni minerali naturali rappresentati da silicati idrati facilmente separabili in fibre sottili, flessibili, resistenti alla trazione o al calore e chimicamente inerti. I minerali definiti come amianto comprendono le varietà asbestiformi del serpentino (crisotilo), della riebeckite (crocidolite), della serie cummingtonite grunerite (amosite), della antofillite, della tremolite e della actinolite.

Asbestiforme: Tipo specifico di fibrosità minerale in cui le fibre posseggono elevata resistenza alla trazione o alla flessibilità.

Filtro d'argento: Membrana di Argento metallico avente struttura porosa.

DRX: Difrattometria a raggi X.

LLD: Limite inferiore di rivelabilità.

UICC: Union International Contre le Cancer (Unione Internazionale Contro il Cancro).

K Cu: Riga di riferimento dell' Anticatodo di Rame.

0: Angolo di diffrazione.

I_p Intensità del Picco Totale.

I_{f1} Intensità del primo fondo.

I_{f2} Intensità del secondo fondo.

I_n Intensità del picco netto.

Intensità del picco dell'argento nel filtro vergine.

Intensità corretta del picco netto.

Fattore di correzione.

T_n Trasmittanza del campione.

R Rapporto tra il seno dell'angolo di diffrazione dell'argento e il seno dell'angolo di diffrazione dell'analita.

Cps Colpi per secondo (unità di misura dell'intensità di un picco di diffrazione)

X Peso dell'amianto contenuto nella polvere depositata sul filtro d'argento.

W Peso totale della polvere depositata sul filtro d'argento.

Aggregato di amianto: particella costituita da più fibre aggregate a formare fasci o oggetti di forma complessiva non fibrosa.

SEM: microscopio elettronico a scansione.

ppm: parti per milione

crocidolite: amianto costituito dalla varietà fibrosa della riebkite (anfibolo costituito da silicato di Na e Fe).

crisotilo: amianto costituito dalla varietà fibrosa del serpentino (fillosilicato costituito da silicato di Mg).

amosite: amianto costituito dalla varietà fibrosa della cummingtonite (anfibolo costituito da silicato di Mg e Fe).

tremolite: anfibolo costituito da silicato di Mg e Ca.

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

| Componente | LLD(μg) |
|------------|----------------------|
|------------|----------------------|

| | |
|---------------------------------|-----|
| Crisotilo | 7.4 |
| Amosite | 6.3 |
| Crocidolite | 4.2 |
| Crocidolite in Talco | 5.3 |
| Crocidolite in Cemento Portland | 5.0 |
| Crocidolite in SiO ₂ | 5.0 |

Tempo di integrazione del picco analitico principale: 400 secondi.

Area di deposizione sul filtro d'argento: 1.0 cm²

Peso totale dei campioni in matrice: 0.5 mg.

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

| Componente | LLD(μg) |
|------------|----------------------|
|------------|----------------------|

| | |
|---------------------|-----|
| Crisotilo puro | 2.2 |
| in Talco | 2.7 |
| in Cemento Portland | 2.7 |
| in SiO ₂ | 3.1 |
| in TiO ₂ | 3.5 |

Tempo di integrazione del picco analitico principale: 1.000 secondi.

Area di deposizione sul filtro d'argento: 1.0 cm²

Peso totale dei campioni in matrice: 0.5 mg.

Tabella 2 - Risposta diffrattometrica e granulometrica dei campioni.

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

mg: media geometrica sg: deviazione standard geometrica

ma: media aritmetica s: standard

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

Condizioni operative

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

=====

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

=====

(*)

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

=====

| Componente | Pendenza (cps/μg) | |
|---------------------|-------------------|----------|
| | non corretta | corretta |
| Crisotilo puro | 0.66 | - |
| in Talco | 0.50 | 0.57 |
| in Cemento Portland | 0.56 | 0.64 |
| in SiO ₂ | 0.47 | 0.56 |
| in TiO ₂ | 0.44 | 0.55 |
| Crocidolite pura | 0.92 | - |
| in Talco | 0.71 | 0.94 |
| in Cemento Portland | 0.73 | 0.89 |
| in SiO ₂ | 0.63 | 0.88 |

=====

Tabella 5

| | | | | | | | |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|
| N | 4 | 8 | 16 | 32 | 64 | 100 | 400 |
| DN / N | 0.5 | 0.35 | 0.25 | 0.18 | 0.13 | 0.10 | 0.05 |
| es / | | | | | | | |
| | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | | | |
| DC / C | 0.48 | 0.46 | 0.40 | 0.35 | | | |
| C (ppm) (a) | 120 | 250 | 500 | 1000 | 2000 | 3000 | 1% |

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

Figura 1

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

Figura 2

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

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

Figura 4
Cinetica delle fibre di crisotilo.

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