

**CARATTERISTICHE PRESTAZIONALI
PER L'UTILIZZO DI MATERIALI INERTI RICICLATI
DA COSTRUZIONE E DEMOLIZIONE
CIRCOLARE 15 LUGLIO 2005 N. 5205**

VERIFICA DI ECOCOMPATIBILITA'

**Allegato n.3 al D.M. 5 Febbraio 1998
E successive modifiche ed integrazioni**

RIFERIMENTI NORMATIVI

1.D.Lgs. n. 22/1997

2.D.M. 5 Febbraio 1998

3.D.M. 9 Gennaio 2003

4.D.M. 27 Luglio 2004

5.D.M. 5 Aprile 2006

6.Nota del Ministero Dell'Industria del 20 maggio 1998 - prot. 15257 F1-2

7.Direttiva 9 Aprile 2002 del Ministero Dell'Industria

8.Decreto 2 Maggio 2006

9.D.Lgs. n.152/2006

Principi generali

- Le attività, i procedimenti e i metodi di recupero di ciascuna delle tipologie di rifiuti individuati dal decreto non devono costituire un pericolo per la salute dell'uomo e recare pregiudizio all'ambiente, in particolare non devono:
 - a) creare rischi per l'acqua, l'aria, il suolo e per la fauna e la flora;
 - b) causare inconvenienti da rumori e odori;
 - c) danneggiare il paesaggio e i siti di particolare interesse;

Classi di rifiuti recuperabili in base al ALLEGATO N. 1 D.M. 5 FEBBRAIO 2008

- 1. RIFIUTI DI CARTA, CARTONE E PRODOTTI DI CARTA
- 2. RIFIUTI DI VETRO IN FORMA NON DISPERSIBILE
- 3. RIFIUTI DI METALLI E LORO LEGHE SOTTO FORMA METALLICA NON DISPERSIBILE
- 4. RIFIUTI CONTENENTI METALLI DERIVATI DALLA FONDERIA, FUSIONE E RAFFINAZIONE DI METALLI
- 5. ALTRI RIFIUTI CONTENENTI METALLI
- 6. RIFIUTI DI PLASTICHE
- 7. RIFIUTI CERAMICI E INERTI
- 8. RIFIUTI DERIVATI DA OPERAZIONI DI CONCIATURA E DELL'UTILIZZO DEL CUOIO E RIFIUTI TESSILI
- 9. RIFIUTI DI LEGNO E SUGHERO
- 10. RIFIUTI SOLIDI IN CAUCCIU' E GOMMA
- 11. RIFIUTI DERIVATI DALL'INDUSTRIA AGROALIMENTARE
- 12. FANGHI
- 13. RIFIUTI CONTENENTI PRINCIPALMENTE COSTITUENTI INORGANICI CHE POSSONO A LORO VOLTA CONTENERE METALLI O MATERIE ORGANICHE
- 14. RIFIUTI RECUPERABILI DA RSU E DA RIFIUTI SPECIALI NON PERICOLOSI ASSIMILATI PER LA PRODUZIONE DI CDR
- 15. RIFIUTI RECUPERABILI MEDIANTE PROCEDIMENTI DI DIGESTIONE ANAEROBICA
- 16. RIFIUTI COMPOSTABILI
- 17. RIFIUTI RECUPERABILI CON PROCESSI DI PIROLISI E GASSIFICAZIONE
- 18. RIFIUTI DESTINATI ALLA PRODUZIONE DI FERTILIZZANTI.

TIPOLOGIA DI RIFIUTI RIENTRANTI NELLA CLASSE CERAMICI E INERTI

- **7.1 Tipologia:** rifiuti costituiti da laterizi, intonaci e conglomerati di cemento armato e non, comprese le traverse e traversoni ferroviari e i pali in calcestruzzo armato provenienti da linee ferroviarie, telematiche ed elettriche e frammenti di rivestimenti stradali, purchè privi di amianto [101303] [170101] [170102] [170103] [170104] [170701] [200301].
- **7.2 Tipologia:** rifiuti di rocce da cave autorizzate [010202] [010399] [010401] [010403] [010406].
- **7.3 Tipologia:** sfridi e scarti di prodotti ceramici crudi smaltati e cotti [101201] [101206] [101299]
- **7.4 Tipologia:** sfridi di laterizio cotto ed argilla espansa [101203] [101206] [101299].

.

TIPOLOGIA DI RIFIUTI RIENTRANTI NELLA CLASSE 7 CERAMICI E INERTI

- **7.5 Tipologia:** sabbie esauste [101299] [101099] .
- **7.6 Tipologia:** conglomerato bituminoso, frammenti di piattelli per il tiro al volo [170301] [200301].
- **7.7 Tipologia:** rifiuti costituiti da carbonati ed idrati di calcio, silici colloidali [050101] [060501] [070702] .
- **7.8 Tipologia:** rifiuti di refrattari, rifiuti di refrattari da forni per processi ad alta temperatura [101207] [100112] [100408] [100608] [100807] [100206] [100507] [100706] [101108] [101308] [060401] [070199].

TIPOLOGIA DI RIFIUTI RIENTRANTI NELLA CLASSE 7 CERAMICI E INERTI

- **7.9 Tipologia:** scarti di refrattari a base di carburo di silicio [101207].
- **7.10 Tipologia:** sabbie abrasive di scarto e granulati, rottami e scarti di mole abrasive [120101] [120102] [120103] [120104] [120201].
- **7.11 Tipologia:** pietrisco tolto d'opera [170501] [170701].
- **7.12 Tipologia:** calchi in gesso esausti [101206] [101299] [200301] [101399] [170104] .
- **7.13 Tipologia:** sfridi di produzione di pannelli di gesso; demolizione edifici [101399] - [170104].
- **7.14 Tipologia:** detriti di perforazione [010502] [010599] [170501].
- **7.15 Tipologia:** fanghi di perforazione [010501] [010502] [010599].
- **7.16 Tipologia:** calci di defecazione [020402] [020499] [020799].

TIPOLOGIA DI RIFIUTI RIENTRANTI NELLA CLASSE 7 CERAMICI E INERTI

- **7.17 Tipologia:** rifiuti costituiti da pietrisco di vagliatura del calcare [010102] [020499] [020799] [010202] [020402] [020701] [010302] [010401] [100299].
- **7.18 Tipologia:** scarti da vagliatura latte di calce [060301] [101304] [070199].
- **7.19 Tipologia:** inerti da tinkal [060301] [060401] [060499] [060399].
- **7.20 Tipologia:** rifiuti e rottami di cermets [100807] [160205].
- **7.21 Tipologia:** pomice esausta [200116].

TIPOLOGIA DI RIFIUTI RIENTRANTI NELLA CLASSE 7 CERAMICI E INERTI

- **7.22 Tipologia:** rifiuti da abbattimento fumi di industrie siderurgiche (silica fumes) [100203] [060801].
- **7.23 Tipologia:** conchiglie [020203] [020102] [200303].
- **7.24 Tipologia:** scorie vetrose da gassificazione di carbone [061399] [100199] [050699].
- **7.25 Tipologia:** terre e sabbie esauste di fonderia di seconda fusione dei metalli ferrosi [100299] [100904] [100901] [100902] [100206] .

TIPOLOGIA DI RIFIUTI RIENTRANTI NELLA CLASSE 7 CERAMICI E INERTI

- **7.26 Tipologia:** rottami di quarzo puro (070199)
- **7.27 Tipologia:** materiali fini da filtri aspirazioni polveri di fonderia di ghisa e da rigenerazione sabbia [100203] [100299]
- **7.28 Tipologia:** supporti inerti di catalizzatori [061201] [061202] [070106] [070206] [070306] [070406] [070506] [070606] [160102] [190109] [050302].
- **7.29 Tipologia:** rifiuti di lana di vetro e lana di roccia [170602].
- **7.30 Tipologia:** sabbia e conchiglie che residuano dalla vagliatura dei rifiuti provenienti dalla pulizia degli arenili [170502] [200303].
- **7.31 Tipologia:** terre da coltivo, derivanti da pulizia di materiali vegetali eduli e dalla battitura della lana sucida; terre e rocce di scavo [020199] [020401] [170501].

Materiale da sottoporre al test di cessione

circolare 13 Luglio 2005 n. 5205

- CORPO DEI RILEVATI STRADALI
- SOTTOFONDI STRADALI
- STRATI DI FONDAZIONE
- RECUPERI AMBIENTALI RIEMPIMENTI E COLMATE
- STRATI ACCESSORI AVENTI FUNZIONI ANTIGELO.....
- COSTRUZIONE DEGLI STRATI IN MISTO CEMENTATO
- CORPO RILEVATI FERROVIARI

ALLEGATO 3 - D.M. 5 FEBBRAIO 1998

TEST DI CESSIONE NELLA FORMA ORIGINARIA

- **Principio del metodo** : l'eluizione dei componenti viene effettuata tramite immersione del campione in acqua deionizzata, la quale viene rinnovata ad intervalli di tempo prestabiliti, per un totale di durata della prova di 16 giorni,
- **Materiale da sottoporre ad analisi** :
- il campione da sottoporre ad analisi deve essere nella stessa forma fisica in cui si prevede l'impiego.
- Il campione da sottoporre ad analisi deve essere rappresentativo.
- Per i materiali inertizzati il test va condotto dopo un periodo sufficientemente lungo dalla loro preparazione.
- Determinare il volume (V_p) del materiale da sottoporre ad analisi in litri, ed il peso in Kg.

ALLEGATO 3 - D.M. 5 FEBBRAIO 1998 (continuo)

- **Reagenti**
- Usare solo reagenti puri per analisi e acqua deionizzata.
- Acido nitrico, concentrazione 1M HNO₃.
- **Attrezzature e strumentazione**
- I contenitori utilizzati debbono poter esser chiusi al fine di evitare l'esposizione all'anidride carbonica atmosferica che può causare variazioni di pH.
- Contenitori consigliati in polietilene o polipropilene .
- La grandezza dei contenitori deve essere tale che possa contenere un rapporto in peso tra campione e soluzione estraente uguale a 5. Inoltre la grandezza del contenitore deve permettere che il campione possa essere immerso almeno 2 cm sotto il livello dell'acqua.

**ALLEGATO 3 - D.M. 5 FEBBRAIO 1998
(continuo)**

- I contenitori vanno lavati con acido nitrico 1M e di seguito con acqua deionizzata.
- I filtri debbono avere pori da 0,45 μm .
- I filtri prima dell'uso devono essere lavati acido nitrico 1M.
- La determinazione dei metalli nelle soluzioni estraenti vanno eseguite con tecniche adeguate e con strumentali scientificamente validi.

ESECUZIONE DEL TEST DI CUI ALL'ALLEGATO 3

- Il test va condotto ad una temperatura di 20 ± 5 °C .
- Volume d'acqua pari a $V = 5 \times V_p$.
- Rinnovare l'acqua del recipiente dopo 2, 8, 24, 48, 72, 102, 168, e 384 ore (16 giorni). Le soluzioni ottenute vanno filtrate su membrana ed acidificare il campione dopo la misurazione del pH e della conducibilità con acido nitrico 1M a pH=2.
- Non acidificare una parte della soluzione estraente per analizzare gli anioni e sostanze alogenate (solfati, nitrati, cloruri).
- I valori limite vanno confrontati con la risultante dalla sommatoria delle concentrazioni riscontrate nelle otto fasi di estrazione.
- Il pH di 5,5-12 dovrà essere rispettato per ognuna delle soluzioni ottenute nelle 8 fasi estrattive.

LIMITI DI RIFERIMENTO

Parametri	Unità di misura	Concentrazioni limite
• Nitrati	mg/l NO ₃	50
• Fluoruri	mg/l F	1.5
• Solfati	mg/l SO ₄	250
• Cloruri	mg/l Cl	200
• Cianuri	µg/l Cu	50
• Bario	mg/l Ba	1
• Rame	mg/l Cu	0.05
• Zinco	mg/l Zn	3
• Berillio	µg/l Be	10
• Cobalto	µg/l Co	250
• Nichel	µg/l Ni	10
• Vanadio	µg/l V	250
• Arsenico	µg/l As	50
• Cadmio	µg/l Cd	5
• Cromo totale	µg/l Cd	50
• Piombo	µg/l Pb	50
• Selenio	µg/l Se	10
• Mercurio	µg/l Hg	1
• Amianto	mg/l	30
• COD	mg/l O	30
• pH		5<>12.0

TECNICHE ANALITICHE PIU' USATE PER LE ANALISI

- **Cationi** : Spettrof. Assorbimento atomico, ICP ottico, ICP-MS.tratti da IRSA-CNR.
- **Mercurio**: Spettrofotometria AMA, IRSA-CNR.
- **Anioni** : Cromatografia ionica IRSA-CNR.
- **Fluoruri**: Potenzionetria con elettrodo selettivo
- **Cianuri**: Metodo spettrofotometrico IRSA-CNR
- **pH**: Metodo potenziometrico IRSA-CNR
- **Conducibilità**: Metodo conduttometrico IRSA-CNR
- **COD**: Metodo Volumetrico IRSA-CNR
- **Amianto**: tecnica ponderale dopo esame microscopico

MODIFICHE TECNICHE AL TEST DI CESSIONE

IN BASE AL DECRETO 2 MAGGIO 2006

- Per la determinazione del test di cessione si applica l'appendice A alla norma UNI 10802, secondo la metodica prevista dalla norma UNI EN 12457-2.
- Nei casi in cui il campione da analizzare presenti una granulometria molto fine, si deve utilizzare una ultracentrifuga (20000 G) per almeno 10 minuti.
- Solo dopo tale fase si potrà procedere alla successiva fase di filtrazione secondo quanto riportato al punto 5.2.2 della norma UNI EN 12457-2.

LIMITI DI RIFERIMENTO

**I risultati delle analisi devono essere
confrontati
con quelli della tabella
DI CUI**

ALLEGATO 3 - D.M. 5 FEBBRAIO 1998

LA NORMA UNI 10802

SCOPO E CAMPO DI APPLICAZIONE

La presente norma specifica:

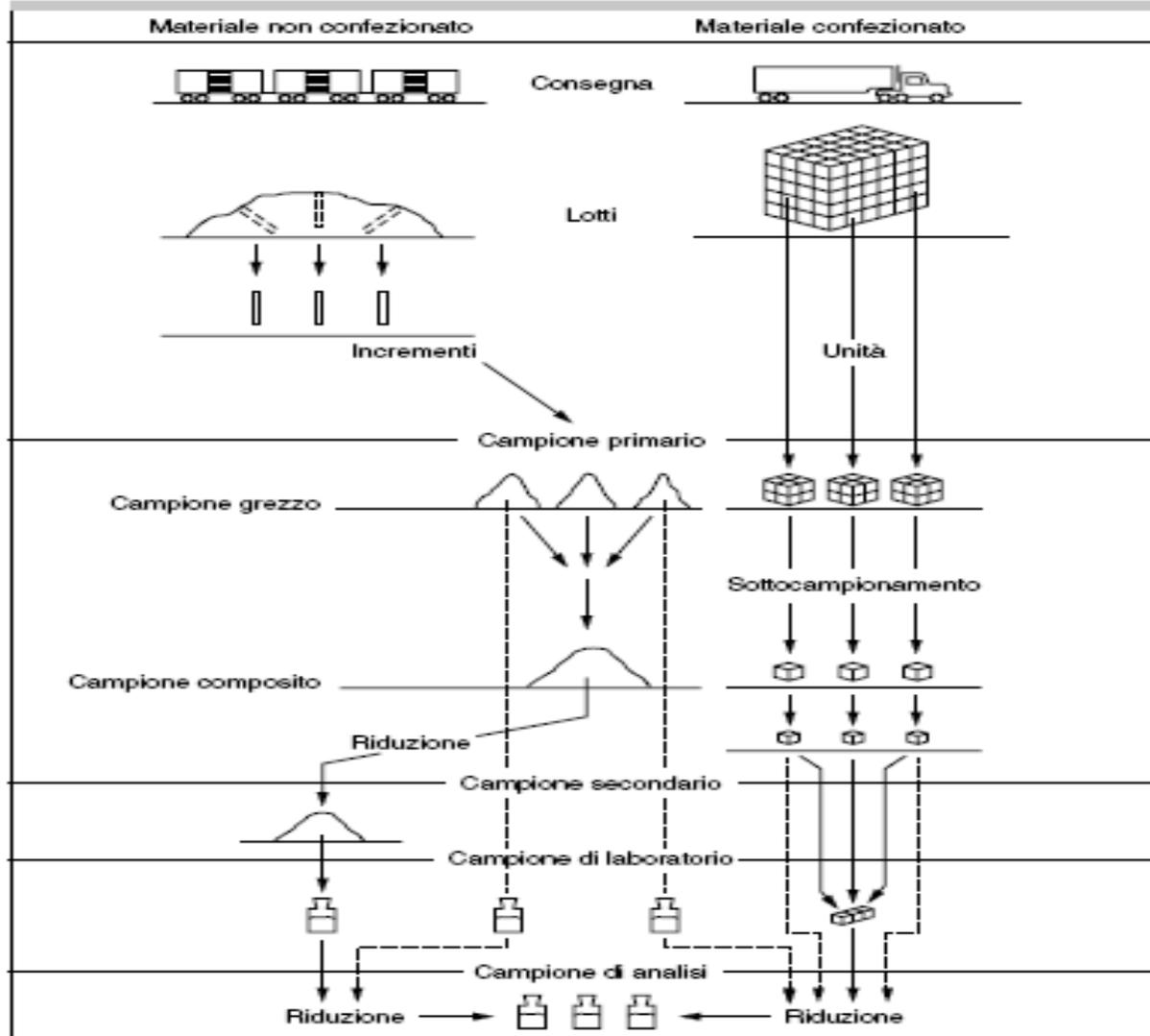
- un procedimento di campionamento manuale di rifiuti liquidi, granulari, pastosi e fanghi in relazione al loro diverso stato fisico e giacitura.
- i procedimenti di preparazione ed analisi degli eluati.

PRINCIPALI RIFERIMENTI NORMATIVI

- **UNI EN 12457-1** Caratterizzazione dei rifiuti - Lisciviazione - Prova di conformità per la lisciviazione di rifiuti granulari e fanghi - Prova a singolo stadio, con un rapporto liquido/solido di 2 l/kg, per materiali con elevato contenuto di solidi e con particelle di dimensioni minori di 4 mm (con o senza riduzione delle dimensioni)
- **UNI EN 12457-2** ...come sopra....10 l/kg,
- **UNI EN 12457-3** ...come sopra. Prova a doppio stadio, con rapporti liquido/solido di 2 l/kg e 8....
- **UNI EN 12457-4** ...come sopra.... Prova a singolo stadio, con un rapporto liquido/solido di 10 l/kg, per materiali con particelle di dimensioni minori di 10 mm
- **UNI EN 12506** Caratterizzazione dei rifiuti - Analisi degli eluati per : pH, As, Ba, Cd, Cl-, Co, Cr, Cr(VI), Cu, Mo, Ni,NO₂ - , Pb, S totale, SO₄²⁻ , V e Zn.
- **UNI EN 13370** Caratterizzazione dei rifiuti - Analisi degli eluati per ammonio, AOX, conducibilità, Hg, indice fenolo,TOC, CN-facilmente liberabile, F-.

Esempio di procedura di campionamento UNI 10820

Esempio di procedura di campionamento



PREPARAZIONE DEL PIANO DI CAMPIONAMENTO

Il primo passo per la stesura del piano di campionamento è quindi la definizione degli obiettivi del campionamento, che sono dettati da quanto è richiesto dal cliente.

Questi obiettivi (per esempio caratterizzazione di un rifiuto per lo smaltimento in discarica, per il suo recupero o termodistruzione) condizionano le scelte ulteriori riguardanti la strategia e le tecniche da applicare e il tipo di caratterizzazioni analitiche necessarie.

Procedimento di campionamento METODO UNI 10802

Campionamento casuale

Campionamento sistematico

Campionamento sistematico

- **Determinazione del numero di unità da prelevare da un lotto per migliorare l'accuratezza.**
- **Determinazione della massa minima da campionare per migliorare l'accuratezza.**
- **Varianza totale e precisione.**
- **Controllo di qualità.**

Raccomandazioni

- Campionare il materiale all'atto della sua generazione nel processo produttivo.
- Le unità prelevate da un singolo lotto devono avere massa il più possibile uniforme.
- Personale specializzato con un responsabile
- Idonea strumentazione e sicurezza
- Indicazione delle apparecchiature usate per il campionamento
- Seguire specifiche regole generali
- Attenzione nella manipolazione dei materiali.
- Verbale di campionamento
- Modulo di descrizione del campione, modulo di catena di custodia modulo di richiesta analisi, - modulo per le analisi di campo.
- Trattamento, conservazione, imballaggio e trasporto dei campioni.

Campionatori per liquidi

- **Bottiglie zavorrate**
- **Barattolo zavorrato**
- **Gabbie zavorrate per bottiglie**
- **Cilindri a valvola**
- **Campionatori di fondo con valvola**
- **Campionatori a tubo**
- **Campionatori a pompa**
- **Campionatori a sifone**

Campionatori per solidi

- Succhielli
- Sonde campionatrici
- Pompe
- Palette

PREPARAZIONE DEL CAMPIONE PER LA DETERMINAZIONE DI PARAMETRI CHIMICO-FISICI

- **Generalità** : La preparazione di campioni di analisi partendo dal campione di laboratorio o dal campione primario, comprende operazioni generalmente diverse in dipendenza dello stato fisico.
- **Rifiuti solidi** : operazioni di riduzione granulometrica di miscelazione e di riduzione dimensionale. Per i materiali non discreti nei quali le singole fasi non risultano facilmente distinguibili si applica lo schema riportato nella successiva diapositiva.

Metodi per materiali solidi

- **Procedura di preparazione del campione da rifiuti solidi (da campione grezzo) fig. 20a pag. 72/UNI 10802.**
- **procedura di preparazione del campione da rifiuti solidi (da incremento o sotto-lotto) fig. 20b pag 73/UNI 10802.**
- **Importante è rispettare sempre la quantità minima di campione necessaria all'origine**

Essiccamento

- I campioni da analizzare devono essere essiccati all'aria o in stufa prima di ogni operazione, al fine di minimizzare perdite per adesione alle superfici dei materiali delle apparecchiature utilizzate per la riduzione dimensionale
- La scelta del metodo deve tenere conto di possibili perdite per volatilizzazione e alterazione del campione.
- L'essiccamento all'aria è condotto, compatibilmente con il materiale da essiccare, **a temperatura non maggiore di 40 °C**, stendendo il materiale in maniera da formare uno strato di spessore non maggiore di due volte la sua pezzatura e rimescolandolo di tanto in tanto.
- Nel caso di essiccamento in stufa **non deve essere superata la temperatura di 105 °C.**

Riduzione granulometrica

Le più comuni apparecchiature utilizzate per questa operazione (vedere figura 21 pag. 75 uni 10802) comprendono:

- frantoi a mascella (jaw crusher);
- frantoi a rulli (roll crusher);
- mulini a piatti (plate mill);
- mulini a martelli (hammer mill);
- mulini ad anelli (ring mill);
- mulini a palle (ball mill).

Le parti delle apparecchiature che vengono in contatto con il materiale da frantumare devono essere costituite da materiale resistente all'abrasione durante il trattamento del campione.

Le ultime tre apparecchiature sono particolarmente indicate per l'operazione finale di macinatura.

Miscelazione ed omogeneizzazione

Va eseguita prima di procedere alla riduzione dimensionale.

La procedura di miscelazione deve essere scelta sulla base delle caratteristiche fisiche del materiale: la scelta del sistema deve essere oculata al fine di non ottenere l'effetto opposto di quello desiderato, favorendo la separazione di materiali di granulometria o di densità maggiori.

Se il campione è destinato alla misura del contenuto di acqua, la miscelazione deve essere fatta nel minor tempo possibile.

Possono essere utilizzati i seguenti strumenti:

- a) derivatore manuale (figura 22)
- b) ripartitore meccanico (figura 23)
- c) Tecnica della miscelazione a striscia (figura 24):
- d) Utilizzo di miscelatori meccanici (figura 25).

Precisione ed accuratezza dell'operazione di preparazione dei campioni

Per la precisione e l'accuratezza dell'operazione di preparazione dei campioni si fa riferimento alle ISO 3085 e ISO 3086 (sviluppate per i minerali ferrosi, ma applicabili anche ad altri tipi di materiali).

- La contaminazione del materiale trattato rappresenta una delle maggiori cause di inaccuratezza ed è attribuibile direttamente alle apparecchiature utilizzate o cross contamination).
- Le parti delle apparecchiature che entrano in contatto con il rifiuto devono essere realizzate in materiale resistente all'abrasione.

prospetto 22 pag 84 uni 10802 : Massa del campione primario per la determinazione del contenuto di acqua

- **Pezzatura : 5 mm**
- **Spessore massimo dello strato da essiccare : 7 mm**
- **Massa minima : 0,1 Kg**
- **Differenza massima fra pesate successive : 0,1 g**
- **Accuratezza della pesata : 0,01 g**
- **Tempo minimo di essiccamento : 3 h**

Annotazioni per l' essiccamento

- I campioni primari di pezzatura fino a 10 mm non richiedono la riduzione dimensionale.
- I campioni primari di pezzatura maggiore che non siano troppo coesivi o umidi devono essere macinati sotto i 10 mm, minimizzando la perdita di acqua in questa fase. (vedere punto 14.4).
- I campioni primari di pezzatura maggiore di 10 mm che sono troppo coesivi o umidi devono essere prima pesati ed essiccati all'aria (vedere punto 14.3) fino ad ottenere un materiale che fluisce liberamente. Sono quindi ripesati ed infine macinati sotto i 10 mm. Nel calcolo del contenuto di acqua si deve tenere conto di entrambe le fasi di essiccamento.
- È consigliabile sottoporre a quest'ultima procedura anche i campioni primari di pezzatura maggiore di 22,4 mm.

PROVE DI ELUIZIONE (PROVA DI CONFORMITÀ) PER RIFIUTI GRANULARI E MONOLITICI DI FORMA REGOLARE E IRREGOLARE

Introduzione :Le prove per la caratterizzazione del Comportamento dei rifiuti solidi sono generalmente divise in tre categorie:

Categoria 1: prove di "caratterizzazione di base" che danno informazioni sul comportamento alla lisciviazione a lungo termine e sulle proprietà tipiche dei rifiuti stessi. In questo tipo di prove vengono valutati parametri chimico-fisici.

Categoria 2: prove di "conformità" caratterizzate da una facile e veloce esecuzione tecnica, con possibilità di variare alcuni parametri operativi e destinate a determinare se il rifiuto è conforme allo specifico comportamento previsto dalla caratterizzazione di base o a valori di riferimento quali quelli legislativi.

Categoria 3: prove di "verifica sul campo", ovvero prove veloci per confermare la congruenza del rifiuto con il campione sottoposto alla prova di conformità.

Prova di eluizione per rifiuti definiti monolitici

- Il campione di materiale monolitico, di dimensione minima in tutte le direzioni di 4 cm,
- Rapporto minimo volume/superficie pari a 0,67 cm.
- Saturazione preventiva sotto vuoto con acqua demineralizzata
- Contatto con il lisciviante (acqua demineralizzata), ad un rapporto volume lisciviante/area del campione di analisi di 10, in 3 successivi cicli di rinnovo nell'arco di 48 h.
- La prova si basa sull'assunzione che il rilascio dal monolita avvenga dall'area della superficie esposta
- i risultati devono a rigore essere espressi in milligrammi al centimetro quadrato.
- Considerato che il volume del lisciviante i risultati possono essere espressi in mg/l di eluato congruentemente con i limiti di legge.
- I parametri da valutare subito dopo la fine della prova sono: pH e conducibilità.

Reagenti e apparecchiature

- Recipienti di vetro (con tappo di materiale inerte) o polietilene ad alta densità (HDPE) o polipropilene (PP), secondo la UNI EN ISO 5667-3, di volume tale da minimizzare il volume morto.
- Apparato di lisciviazione costituito da un contenitore cilindrico di vetro o di materiale plastico rigido di spessore elevato (resistente al vuoto) diametro di circa 13 cm e altezza compresa fra 20 cm e 21 cm per un volume totale compreso fra 2 650 ml e 2 800 ml, con un sistema magnetico di agitazione a barretta magnetica ricoperta di PTFE e ingabbiata.
- Apparato di levigazione.
- Resina epossidica preventivamente verificata per il rilascio di contaminanti.

Altri apparecchi e reagenti

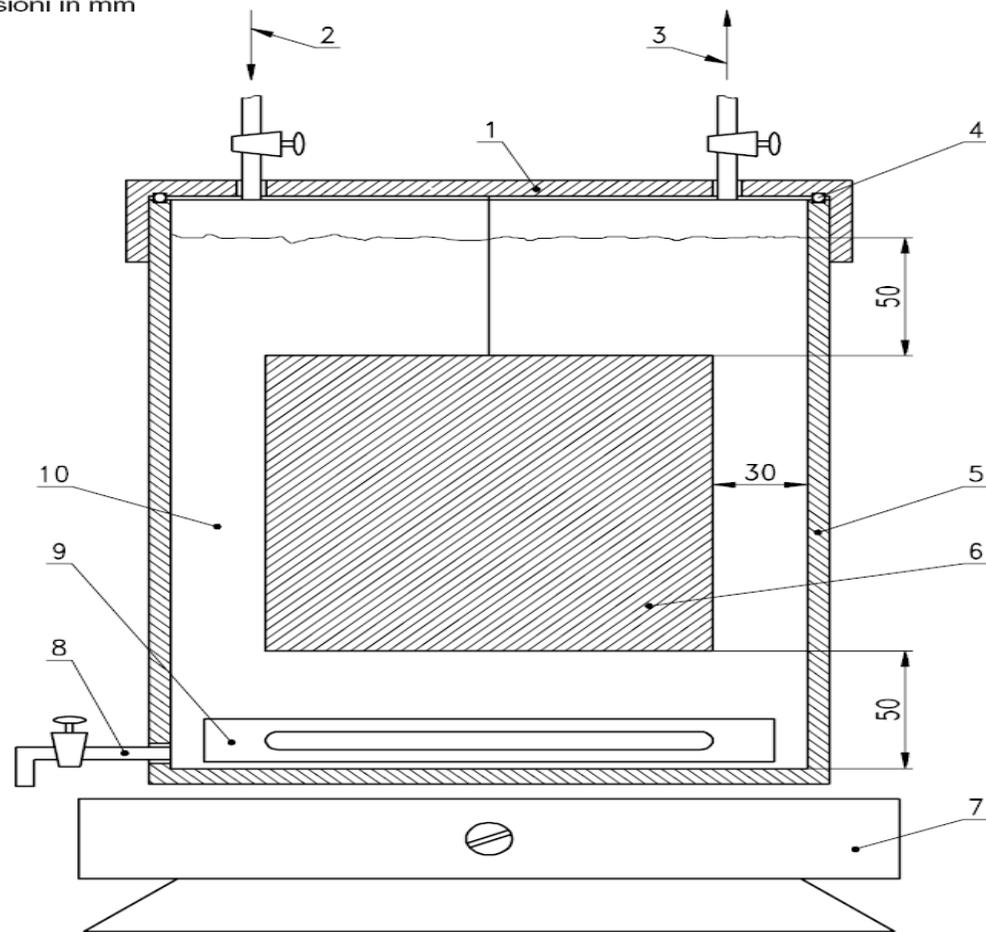
- Apparato di filtrazione sotto vuoto (da 2 500 Pa a 4 000 Pa) o ad alta pressione (>0,5 MPa).
- pH-metro.
- Conduttimetro.
- Asta graduata con divisioni ogni millimetro o calibro.
- Termometro con divisioni ogni decimo di grado.
- Bilancia con accuratezza almeno di 0,1 g (bilancia tecnica).
- Filtri a membrana da 0,45 μm condizionati con HNO_3 0,1 M e acqua deionizzata o di purezza equivalente.
- Lisciviante: acqua con pH compreso tra 5 e 7 e conducibilità <0,5 mS/m (UNI EN ISO 3696, grado 3).
- Acido nitrico 0,1 (HNO_3) moli/l di grado analitico.
- Acido nitrico (HNO_3) 10% (VV).

Apparato di lisciviazione

Legenda

- | | | | |
|---|-----------------------|----|---------------------------------|
| 1 | Coperchio di plastica | 6 | Campione di analisi |
| 2 | Ingresso azoto | 7 | Aggitatore magnetico |
| 3 | Vuoto | 8 | Scarico |
| 4 | Guarnizione (O-ring) | 9 | Barra magnetica e alloggiamento |
| 5 | Contenitore | 10 | Lisciviante |

Dimensioni in mm



Preparazione del campione di analisi

1. Il campione sottoposto alla prova deve essere rappresentativo del campione di laboratorio.
2. Misurare la superficie geometrica del campione di analisi utilizzando un metro con divisione millesimale o un calibro.
3. Nel caso di campioni monolitici di forma geometrica irregolare, il campione di analisi è costituito da un frammento, rappresentativo del campione di laboratorio, la cui superficie geometrica sia misurabile e di almeno 4 cm in ogni direzione.
4. Il rapporto minimo volume/area deve essere 0,67 cm.
5. Se la misurazione della superficie geometrica risulta incerta o difficoltosa, il campione di analisi deve essere levigato in maniera da ottenere una faccia piana di superficie misurabile.

Tabella A1/UNI 10802 esempio

Esempio di campioni per analisi di differente forma

Forma	Dimensione cm	Volume (<i>V</i>) cm ³	Area (<i>A</i>) cm ²	<i>V/A</i> cm	<i>L/A</i> cm	Volume di lisciviante (<i>L</i>) cm ³	Volume totale cm ³ *)	Volume minimo del recipiente cm ³ **)
Cilindro	4 · 10 (h)	126	151	0,83	10	1 507	1 633	1 570
Cilindro	5 · 10 (h)	196	196	1,00	10	1 963	2 159	1 900
Cilindro	5 · 8 (h)	157	165	0,95	10	1 649	1 806	1 710
Cubo	4 di lato	64	96	0,67	10	960	1 024	1 493
Cubo	5 di lato	125	150	0,83	10	1 500	1 625	2 012
Parallelepipedo	4 · 4 · 8 (h)	128	160	0,80	10	1 600	1 728	1 920
Parallelepipedo	4 · 4 · 10 (h)	160	192	0,83	10	1 920	2 080	2 133
Parallelepipedo	5 · 5 · 8 (h)	200	210	0,95	10	2 100	2 300	2 414

*) Campione più lisciviante.
 **) Il volume del recipiente è stato calcolato considerando che almeno 3 cm separino il campione dalle pareti e/o dagli angoli del recipiente e che ci siano almeno 5 cm tra la parte superiore del recipiente (incluso il volume morto) e il fondo dello stesso (incluso lo spazio per ospitare l'agitatore) (vedere figura A.1).

ESECUZIONE DELLA PROVA

La prova viene condotta a temperatura compresa tra 15 °C e 25 °C.

Procedimento

- a) Lavare i contenitori con acido nitrico diluito al 10% e risciacquare abbondantemente con acqua demineralizzata (fino a $\text{pH} \geq 5$).
- b) Pesare il campione e determinarne la superficie totale di lisciviazione, determinarne il volume ed il rapporto volume/area.
- c) Porre il campione di analisi in un volume di lisciviante pari a 10 volte la sua area
- d) Applicare il vuoto al recipiente per 5 min e quindi riportare a pressione atmosferica.
- e) Dopo 2 h \pm 5 min separare l'eluato, riporlo in un contenitore e chiudere ermeticamente.
- f) Rinnovare il lisciviante senza risciacquare il contenitore ed il campione di analisi.
- g) Filtrare l'eluato come indicato nella UNI EN 12457-2, punto 5.2.2.

Ripetere le operazioni da c) a g) dopo 16 h \pm 20 min e dopo ulteriori 30 h \pm 35 min per un

totale di durata della prova di 48 h (dopo 48 h la prova è terminata e non è quindi necessario

rinnovare il lisciviante). Tenere separati i tre eluati.

A.3.7 Calcoli

Dall'analisi degli eluati ricavare i valori di concentrazione totale (C_{tot}), espressi in milligrammi al litro, utilizzando la formula seguente:

$$C_{\text{tot}} = \sum C_i$$

dove:

C_i

è la concentrazione (milligrammi al litro) dell'analita di interesse nell'eluato a ciascuna delle tre fasi della prova (2 h, 16 h e 30 h).

A.3.8 Rapporto di prova

Il rapporto di prova deve contenere almeno le informazioni seguenti:

A.3.8.1 Informazioni generali

- Riferimento della presente norma.
- Natura del rifiuto.
- Riferimento al campione di laboratorio.
- Data di ricevimento del campione di laboratorio

Continuo prova

Preparazione dell'eluato per le analisi

Dividere ognuno dei 3 eluati in un appropriato numero di aliquote per le differenti analisi

chimiche

Nota Per le analisi di metalli in traccia l'eluato deve essere acidificato a $\text{pH} = 2$ mediante acido nitrico. Se avviene una precipitazione di sali, l'eluato deve essere diluito da 5 a 10 volte prima dell'acidificazione. Tale diluizione deve essere considerata nei calcoli finali. Un'aliquota di eluato non diluito deve essere acidificata e conservata per determinare quei costituenti che risultano presenti sotto al limite di rilevabilità.

Bianco

Deve essere determinato il contributo del bianco dato dal lisciviante, dagli apparati di lisciviazione e filtranti e dai reagenti, sottoponendo lo stesso volume di lisciviante all'intera procedura.

La concentrazione di ogni singolo analita nel bianco deve essere minore del 20% di quella rinvenuta nell'eluato o del valore limite con il quale deve essere comparato l'eluato stesso. Se ciò non si verificasse si deve provvedere ad una pulizia generale delle apparecchiature e ripetere la prova.

Il bianco ha esclusivo valore di controllo di qualità della procedura adottata.

I valori di bianco non devono essere sottratti da quelli dell'eluato.

Continuo prova

Calcoli

Dall'analisi degli eluati ricavare i valori di concentrazione totale (C_{tot}), espressi in milligrammi al litro, utilizzando la formula seguente:

$$C_{tot} = \sum C_i$$

dove: C_i è la concentrazione (milligrammi al litro) dell'analita di interesse nell'eluato a ciascuna delle tre fasi della prova (2 h, 16 h e 30 h).

Rapporto di prova

- Informazioni generali
- Informazioni sulla prova di eluizione
- Informazioni sulla caratterizzazione analitica dell'eluato
- Responsabile del procedimento analitico.
- Risultati delle determinazioni analitiche sull'eluato.
- Risultati e data delle determinazioni analitiche sull'ultimo bianco.
- Incertezza del dato

UNI EN 12457-2

- La presente fornisce informazioni sulla lisciviazione di rifiuti granulari e fanghi nelle condizioni sperimentali di rapporto liquido/solido di 10 l/kg di sostanza secca. Essa si applica ai rifiuti con particelle di dimensioni minori di 4 mm, con o senza riduzione delle dimensioni.
- La presente norma europea è stata sviluppata per esaminare principalmente i composti inorganici dei rifiuti.
- Il procedimento produce un eluato che deve essere successivamente caratterizzato dal punto di vista fisico e chimico .
- Nota 1: Il procedimento non può essere applicato ai materiali con contenuto d'acqua o con affinità all'acqua tali che non sia possibile ottenere una buona miscelatura del solido con la quantità di liquido predeterminata.
- Nota 2: Il procedimento non può essere applicato ai materiali che reagiscono con l'agente lisciviante.
- Nota 3: Macinando il materiale, si ottiene l'esposizione di nuove superfici. Questo può portare a un cambiamento nelle proprietà di lisciviazione.
- La presente prova non può essere utilizzata da sola per determinare il comportamento alla lisciviazione di un rifiuto, come specificato nella ENV 12920.
- La presente norma europea non tratta gli aspetti relativi a salute e sicurezza.

PROVA DI CONFORMITÀ

Principio

1. Il campione con particelle di dimensioni minori di 4 mm è portato a contatto con l'acqua in condizioni definite.
2. La presente norma europea si basa sull'assunto che l'equilibrio, o il quasi equilibrio, sia raggiunto tra le fasi liquida e solida nel corso della durata della prova.
3. Il residuo solido è separato mediante filtrazione.
4. Le proprietà dell'eluato sono misurate utilizzando i metodi sviluppati per l'analisi dell'acqua.
5. Dopo la prova vengono registrate le condizioni di lisciviazione in termini di pH, conduttività e in via opzionale di potenziale di ossidoriduzione richieste dai rifiuti.

Nota

Tali parametri controllano spesso il comportamento alla lisciviazione dei rifiuti e sono pertanto importanti per la verifica della prova di lisciviazione.

PROVA DI CONFORMITÀ

Apparecchiatura e reagenti

1. **Bottiglie di vetro o di polietilene (HDPE) / polipropilene (PP)**
2. **Un miscelatore a rovesciamento:** (5 giri/min - 10 giri/min) o **un agitatore a rotazione** che induca la rotazione della bottiglia a circa 10 giri/min.
3. **Apparecchiatura di filtrazione, un dispositivo di filtrazione sotto vuoto** (tra 30 kPa e 70 kPa) (da 300 mbar a 700 mbar) o **un'apparecchiatura di filtrazione ad alta pressione** (<0,5 MPa) (5 bar). Il risciacquo è obbligatorio.
4. **Pre-risciacquare o pulire** in modo analogo la membrana filtrante di 0,45 µm per la filtrazione con 0,1 mol/l di HNO₃ e acqua.

PROVA DI CONFORMITÀ

5. **Apparecchiatura per la macinazione:** frantoio a mascella o dispositivo di taglio.
6. **Staccio** con luce di maglia di 4 mm nominali.

Nota A causa della setacciatura, può verificarsi la contaminazione del campione in misura tale da influenzare la lisciviazione di alcuni composti di interesse, per esempio cobalto e tungsteno dall'apparecchiatura di carburo di tungsteno oppure cromo, nichel e molibdeno all'apparecchiatura di acciaio inossidabile.

7. **Centrifuga** funzionante tra 3 000 g e 4 000 g.
8. **Un dispositivo per la misurazione della conducibilità elettrica**
9. **Un pH-metro** in conformità alla ENV 12506.
10. **Due termometri** per la misurazione della temperatura dell'aria e dell'agente lisciviante.
11. **Misuratore del potenziale di ossidoriduzione** (facoltativo).
12. **Bilancia** con accuratezza di almeno 0,1 g.
13. **Cilindri di misurazione** per la determinazione del volume con accuratezza dell'1%.
14. **Uno strumento o utensili** per la ripartizione del campione o per dare forma conica o per la divisione in quarti per il sotto-campionamento dei campioni di prova (facoltativo).
15. **Acqua distillata, acqua demineralizzata, acqua de-ionizzata o acqua di purezza equivalente** ($5 < \text{pH} < 7,5$) con una conduttività $< 0,5$ mS/m in conformità alla qualità 3 specificata nella EN ISO 3696.
16. **Acido nitrico**, (HNO_3) 0,1 mol/l (qualità analitica).

Strategia di campionamento e preparazione dei campioni

- **Strategia di campionamento** : Prelevare un campione di laboratorio di almeno 2 kg del materiale. Utilizzare uno strumento per la ripartizione del campione (4.2.14) oppure suddividere il campione in forme coniche o in quarti.
- **Riduzione delle dimensioni delle particelle**: Le prove devono essere effettuate su materiale con granulometria di almeno il 95% (massa) minore di 4 mm. Pertanto, il campione di laboratorio deve essere passato allo staccio . Se il materiale di dimensioni eccessive è maggiore del 5% (massa), l'intera frazione di dimensioni eccessive deve essere macinata con un'apparecchiatura di macinazione . In nessun caso si deve macinare finemente il materiale. Il materiale non macinabile deve essere separato e pesato e si deve registrare la natura del materiale. Il metodo di riduzione delle dimensioni applicato deve essere documentato e registrato nel rapporto di prova. Le frazioni separate devono essere miscelate per costituire il campione di prova. Se il campione di laboratorio non può essere macinato o setacciato a causa del suo contenuto d'umidità, è consentito, unicamente in questo caso, essiccare il campione di laboratorio. La temperatura di essiccazione non deve essere maggiore di 40 °C.

Determinazione della sostanza secca ed umidità

La massa del residuo secco deve essere determinata a $105\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ in conformità alla ISO 11465 o, per i fanghi, in conformità alla EN 12880. La determinazione deve essere effettuata in parallelo su una porzione di prova diversa dalla porzione di prova di lisciviazione.

$DR = 100 \times MD / MW$ dove:

DR è il rapporto del contenuto di sostanza secca (%);

MD è la massa della porzione di prova essiccata (kg);

Mw è la massa della porzione di prova non essiccata (kg).

Il rapporto del contenuto di umidità (MC in %) è calcolato come segue:

$$MC = 100 \times (MW - MD) / MD$$

Preparazione della porzione di prova

Dal campione di prova preparare una porzione di prova con una massa totale MW (misurata con una precisione di 0,1 g) contenente $0,090 \text{ kg} \pm 0,005 \text{ kg}$ di massa secca (MD). Utilizzare uno strumento per la ripartizione del campione (4.2.14) oppure ripartire il campione in forme coniche o in quarti.

$$MW = 100 \times MD / DR \quad (3)$$

dove:

DR è il rapporto del contenuto di sostanza secca (%);

MD è la massa della porzione di prova essiccata (kg);

MW è la massa della porzione di prova non essiccata (kg).

PROCEDIMENTO

- La prova di lisciviazione è condotta a temp. ambiente (20 ± 5) °C.
- Collocare la porzione di prova con la massa totale MW corrispondente a $0,090 \text{ kg} \pm 0,005 \text{ kg}$ di massa secca MD in una bottiglia. Ed aggiungere agente lisciviante (L), formando un rapporto liquido/solido (L/S) = $10 \text{ l/kg} \pm 2\%$ durante l'estrazione.
 $L = (10 - MC / 100) \times MD$ dove:
 L è il volume dell'agente lisciviante utilizzato (in l);
 MD è la massa secca della porzione di prova (in kg);
 MC è il rapporto del contenuto d'umidità (in %);
- collocare la bottiglia tappata nel dispositivo di agitazione ed agitare per $24 \text{ h} \pm 0,5 \text{ h}$; durante l'estrazione si dovrebbe fare attenzione a impedire la decantazione dei solidi nella bottiglia e si dovrebbe evitare l'eccessiva abrasione, che porta a una significativa riduzione delle dimensioni delle particelle.

PROCEDIMENTO

Fase di separazione liquido/solido

- Lasciare decantare la sospensione per 15 min \pm 5 min;
- filtrare l'eluato quasi completamente su una membrana filtrante da 0,45 μ m utilizzando un dispositivo di filtrazione sotto vuoto o a pressione. Non è consentito risciacquare il filtro con acqua o altro solvente dopo la filtrazione.

Quando non è possibile eseguire la filtrazione come sopra specificato in meno di un'ora con una portata di eluato di almeno 30 ml/cm²/h, deve essere applicato un procedimento di separazione liquido/solido specifico per il caso considerato e si devono registrare i dettagli nel rapporto di prova. Il procedimento specifico non deve includere l'uso di additivi.

PROCEDIMENTO

Ulteriore preparazione dell'eluato per l'analisi

Suddividere l'eluato in un numero adeguato di sotto-campioni per le diverse analisi chimiche e conservarli in conformità ai requisiti della EN ISO 5667-3.

Determinare le concentrazioni dei composti di interesse utilizzando i metodi di analisi degli eluati.

Nota Nei casi in cui sono sottoposti a lisciviazione contenuti elevati di solidi solubili (conduttività >75 mS/cm), l'acidificazione degli eluati può portare alla precipitazione dei sali. Ciò può essere evitato diluendo tali campioni da 5 a 10 volte prima dell'acidificazione. Si deve tenere conto di tale diluizione addizionale nei calcoli. Una quantità del campione non diluito dovrebbe essere acidificata e conservata, nel caso in cui la diluizione da 5 a 10 volte porti tale campione al di sotto del limite di rivelabilità per alcuni determinanti. Tale procedimento dovrebbe essere documentato nel rapporto di prova.

PROCEDIMENTO

Prova in bianco per la verifica del procedimento di lisciviazione

Un volume di 0,95 l di agente lisciviante è sottoposto all'intero procedimento (ad eccezione della fase di setacciatura, di macinazione e di ripartizione, ma inclusa la fase di analisi degli eluati).

L'eluato di tale prova in bianco deve soddisfare i seguenti requisiti minimi:

1. la concentrazione di ogni elemento considerato deve essere $< 20\%$ rispetto alla concentrazione determinata nell'eluato del rifiuto sottoposto a prova o minore del 20% della concentrazione nell'eluato di un valore limite al quale deve essere confrontato il risultato della misurazione.
2. Se i suddetti requisiti non sono soddisfatti, è necessario ridurre la contaminazione.
3. I risultati delle prove in bianco non devono essere sottratti dai risultati della prova di lisciviazione.

Nota Le disposizioni di cui sopra per la prova in bianco non tengono conto delle fasi di setacciatura, macinazione e ripartizione. Al fine di rendere minima la contaminazione di queste operazioni si avvina scartando il materiale.

CALCOLO

L'analisi dell' eluato fornisce le concentrazioni dei composti espresse in mg/l. I risultati finali sono espressi come la quantità del composto lisciviato relativa alla massa totale del campione, in mg/kg di sostanza secca.

Calcolare la quantità di un composto lisciviato dal materiale, basata sulla massa secca del materiale originale, dall'equazione:

$A = C \times [(L/M D) + (MC / 100)]$ dove:

A è il rilascio di un composto con $L/S = 10$ (in mg/kg di sostanza secca);

C è la concentrazione di un particolare composto nell'eluato (in mg/l) (5.3.2);

L è il volume dell'agente lisciviante utilizzato (in l);

MC è il rapporto del contenuto di umidità come definito nel punto 3.12, espresso come percentuale della massa secca .

MD è la massa secca della porzione di prova (in kg).

DOCUMENTAZIONE E RAPPORTO DI PROVA

Nel rapporto devono essere inclusi almeno le voci dell'elenco seguente:

Preparazione dei campioni

- Il riferimento della presente norma europea*;
- la natura dei rifiuti (per esempio, rifiuti granulari, fanghi)*;
- il riferimento del campione di laboratorio* e dei documenti di accompagnamento*;
- la data di ricezione in laboratorio del campione di laboratorio*;
- l'indirizzo del laboratorio e il/i nome/i della/e persona/e responsabile/i*;
- la massa del campione di laboratorio*;
- il metodo di riduzione delle dimensioni*;
- la frazione maggiore di 4 mm*;
- la frazione di materiale non macinabile*;

Produzione dell'eluato

- La massa grezza *MW* (kg) della porzione di prova*;
- il rapporto del contenuto di umidità *MC* (%) dei rifiuti*;
- l'indirizzo del laboratorio e il/i nome/i della/e persona/e responsabile/i*;
- la data* della prova che ha prodotto l'eluato;
- il volume dell'agente lisciviante aggiunto per l'estrazione *L* (l)*;
- la descrizione del procedimento di separazione liquido/solido*;
- i risultati delle misurazioni immediate (valore del pH*, conduttività*, temperatura*)

DOCUMENTAZIONE E RAPPORTO DI PROVA

Determinazione analitica :

Poiché la fase di analisi non è inclusa nello scopo e campo di applicazione della presente norma europea, deve essere incorporato il rapporto analitico specificato nelle norme dedicate a tale analisi, compresa la data di analisi, le condizioni di conservazione fino all'esecuzione dell'analisi, il limite di quantificazione del metodo analitico utilizzato, l'indirizzo del laboratorio e il/i nome/i dell'/degli operatore/i.

7.4 Calcoli e informazioni sulla prova in bianco

- I risultati del calcolo delle quantità liscivate in mg/l e in mg/kg di massa secca con i riferimenti ai paragrafi della presente norma europea*;
- la data dell'ultima prova in bianco eseguita*;
- i risultati dell'ultima prova in bianco, compresi gli elementi considerati per il materiale sottoposto a prova e i livelli al di sopra dei quali i risultati possono essere considerati validi*.

Incertezza della prova di lisciviazione

L'incertezza del risultato finale di una prova di lisciviazione è composta dai seguenti contributi:

- l'origine del materiale (variazione nei processi di produzione);
- il metodo di campionamento primario (differenze nella rappresentatività);
- il pre-trattamento del campione (ripartizione del campione primario nel/i campione/i di laboratorio e preparazione della porzione di prova dal campione di laboratorio prima della prova di lisciviazione);
- la prova di lisciviazione stessa e le variazioni dei parametri sperimentali come consentito dalle tolleranze;
- l'analisi chimica (incertezza nella determinazione della concentrazione degli eluati).

Validazione

- In uno studio europeo di validazione condotto in conformità alla ISO 5725-5 sono state stabilite le caratteristiche prestazionali delle prove di lisciviazione di conformità della EN 12457-2 per i componenti inorganici.
- La validazione della EN 12457-2 è stata effettuata con 12 - 14 laboratori europei su sette tipi di rifiuti.
- i rifiuti esaminati coprono tutte le classi di dimensioni dei granuli alle quali si applica la prova di lisciviazione di conformità.
- La valutazione statistica è stata condotta in conformità alla ISO 5725-5:1998, Si sono ottenuti i valori medi, lo scarto tipo di ripetibilità (s_r , test) e lo scarto tipo di riproducibilità (s_R)

Tipi di rifiuti sottoposti a prova di validazione

prospetto 1 Tipi di rifiuti sottoposti a prova e composti analizzati nella validazione della EN 12457-2

Classe dimensioni granuli	Tipo di rifiuti sottoposti a prova e numero di riferimento EWC (European Waste Catalogue)		Composti analizzati ^{a)}
Polveri/fanghi	MSWI Residuo solido di filtrazione (FCM)	EWC 19 01 05	F, Cl, NO ₂ [*] , Ba, Cr VI
	Liquami (SEW)	EWC 19 08 05	Co, Ni, NH ₄ [*] , TOC, SO ₄
	Terreno contaminato (COS)	EWC 17 05 03	As, Pb, Co, Cd, Ni
	Fanghi chimici (CHS)	EWC 06 05 02	Cr VI, Cr, F [*] , Cl, Cd [*]
A grana grossa	Residui di sabbiatura (SBW)	EWC 12 01 16	Ba, Cu [*] , Mo F, Zn
	Ceneri pesanti di inceneritore (MBA)	EWC 19 01 11	Ba, Cu, Mo, Sb, SO ₄ ²⁻
	Scorie da processi metallurgici (MES)	EWC 10 04 01	Sb, Ba, B, As [*] , Pb

a) I composti contrassegnati con * sono stati analizzati, ma non erano inclusi nella determinazione delle caratteristiche prestazionali delle prove per i motivi giustificati nel prospetto 2.

Calcolo del limite di riproducibilità

- La riproducibilità, come la ripetibilità, è determinata anche come un intervallo attorno a un risultato di misurazione (ovvero "limite di riproducibilità"). Tale intervallo corrisponde alla differenza massima prevedibile (con una confidenza statistica del 95%) tra un risultato di prova e un altro risultato di prova ottenuto da un altro laboratorio, con entrambi i risultati di prova ottenuti nelle condizioni seguenti:
- Le prove sono eseguite in conformità a tutti i requisiti della presente norma da due laboratori diversi, utilizzando le proprie strutture e sottoponendo a prova i campioni di laboratorio ottenuti dallo stesso campione primario e preparati con i medesimi procedimenti.
- Il limite di riproducibilità è stato calcolato utilizzando la relazione: $R = f \times \sqrt{2} s_R$ con il
- fattore critico di intervallo $f = 2$.

Calcolo del limite di ripetibilità

La ripetibilità è determinata come un intervallo attorno a un risultato di misurazione . Tale intervallo corrisponde alla differenza massima prevedibile (con una confidenza statistica del 95%) tra un risultato di prova e l'altro ed entrambe i risultati di prova ottenuti nelle condizioni seguenti:

1. Le prove sono eseguite dallo stesso laboratorio utilizzando le proprie strutture e sottoponendo a prova i campioni di laboratorio ottenuti dallo stesso campione primario e preparati con i medesimi procedimenti.
2. Il limite di ripetibilità è stato calcolato utilizzando la relazione: $r_{\text{test}} = f \times \sqrt{2} s_{r,\text{test}}$ con il fattore di intervallo critico $f = 2$.

Valutazione statistica di validazione

La valutazione statistica del punto 6 della ISO 5725-5:1998 si basa, tra gli altri, sui due principi base seguenti:

- una distribuzione pressoché normale per le differenze calcolate per ciascuna coppia di risultati: ciò che non avviene generalmente nel programma di validazione;
- un presupposto che i risultati estremi sono forniti da laboratori di "scarsa qualità" e, di conseguenza, il metodo solido calcola la ripetibilità e la riproducibilità sulla base dei laboratori di "buona qualità" senza essere influenzato dai risultati dei laboratori di "scarsa qualità". Inoltre, si presume che il gruppo di tali valori estremi non sia troppo importante.

prospetto 2 Risultati degli studi di validazione della EN 12457-2 (Continua)

EN 12457-2			Scarto tipo di ripetibilità	Scarto tipo di riproducibilità	Limite di ripetibilità (confrontando due misurazioni)	Limite di riproducibilità (confrontando due misurazioni)	Numero di laboratori	Scarto tipo di ripetibilità dell'analisi degli eluati
Campione	Elemento	Media						
Campione	Elemento	mg/kg	$s_{r, \text{test}} \%$	$s_R \%$	$r_{\text{test}} \%$	$R \%$	N	$s_{r, \text{anal}} \%^{e)}$
MBA	Mo	0,48	17,7	26,7	50	75	12	7,3
MBA	Sb	0,29	19,1	36,0	53	101	12	5,5
MBA	SO ₄	1 517	15,6	39,6	44	111	14	3,9
MBA	Ba	1,62	11,9	37,0	33	104	13	2,6
MBA	Cu	4,57	18,3	22,8	51	64	14	1,8
MESr ^{b) g)}	As	0,047	38,4	39,7	108	111	10	10
MESr	Sb	0,76	30,9	34,9	87	98	13	2,2
MESr	Ba	6,20	8,4	26,1	24	73	13	1,9
MESr	B	1,96	15,3	31,0	43	87	12	3,6
MESr ^{c)}	Pb	1,20	31,1	81,2	87	227	13	4,4
Campione	Elemento	mg/kg	$s_{r, \text{test}} \%$	$s_R \%$	$r_{\text{test}} \%$	$R \%$	N	$s_{r, \text{anal}} \%^{e)}$
MES ^{c)}	As	0,087	51,0	83,5	143	234	11	3,4
MES	Sb	0,67	15,5	38,7	43	108	13	4,6
MES	Ba	6,2	17,9	27,9	50	78	13	1,7
MES	B	2,45	19,1	44,5	53	125	13	24
MES ^{c)}	Pb	1,36	36,7	55,1	103	154	13	3,4
Campione	Elemento	mg/kg	$s_{r, \text{test}} \%$	$s_R \%$	$r_{\text{test}} \%$	$R \%$	N	$s_{r, \text{anal}} \%^{e)}$
SBW	Ba	7,20	34,82	50,69	97	142	11	3,6
SBW ^{b)}	Cu	0,19	26,70	109,58	75	307	9	9,0

Valore tipico e intervallo dello scarto tipo per l'analisi di un eluato di riferimento

Analisi dell'eluato di riferimento	Medio	Minimo	Massimo
Scarto tipo di ripetibilità s_r %	2,9%	2%	9%
Scarto tipo di riproducibilità s_R %	7,7%	6%	23%

Risultati della validazione della prova di lisciviazione di conformità, EN 12457-2	Valore tipico	Intervallo osservato
Limite di ripetibilità, r	24%	7% - 100%
Limite di riproducibilità, R	72%	20% - 160%

INFORMAZIONI CIRCA L'INFLUENZA SUI RISULTATI DI PROVA DEI PARAMETRI CHE INFLUENZANO LA LISCIVIAZIONE

- **Influenza del tempo di contatto**
- **Influenza del rapporto liquido/solido (L/S)**
- **Influenza del pH**
- **Influenza delle proprietà di riduzione**
- **Influenza della riduzione delle dimensioni**
- **Influenza della lisciviazione dei contaminanti organici**
- **Influenza della miscelazione dei rifiuti e dell'agente lisciviante**
- **Influenza della temperatura**
- **Incertezza analitica e incertezza della prova di lisciviazione**
- **Valutazione dei risultati di prova**

APPENDICE C ESEMPIO DI SCHEDA TECNICA PER LA EN 12457-2
(informativa)

Codice campione:
Natura dei rifiuti:
Descrizione dei campioni:

Peso del campione (kg):
Data di ricezione:

Metodo di riduzione delle dimensioni:
Frazione di non macinabile (% *m/m*):
Frazione di dimensioni eccedenti (% *m/m* > 4 mm):
Massa della porzione di prova *M* (in kg):
Metodo di separazione liquido/solido:

Contenuto d'umidità (in % *m/m*):
Volume di agente lisciviante *L* (in l):

Data della determinazione del bianco:

Data della prova di lisciviazione:

Parametri	
PH	
Temperatura (°C)	
Conducibilità (mS/m)	
Potenziale di ossidoriduzione (mV)	

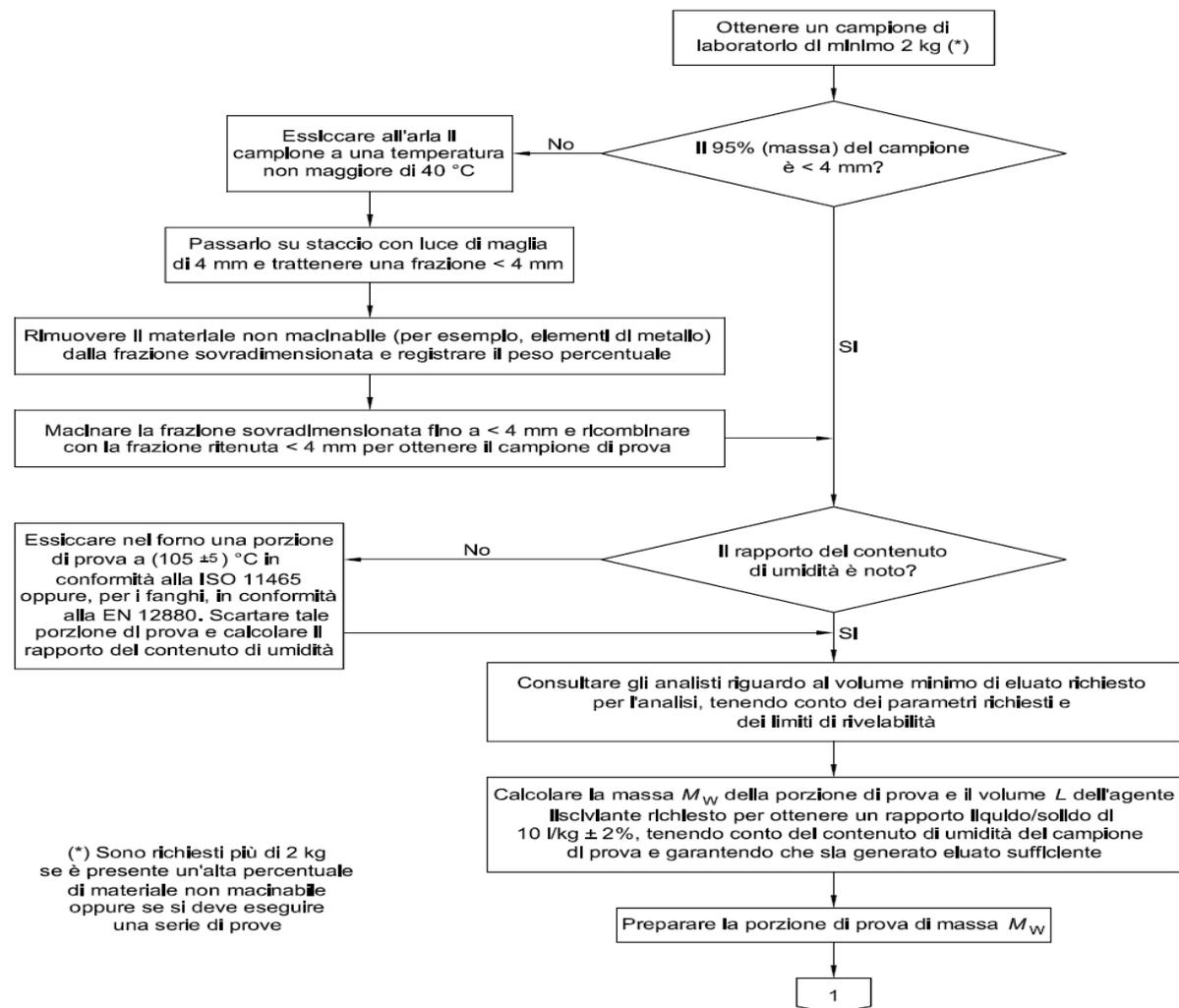
Composti	Limite di determinazione (mg/l)	Bianco (mg/l)	Concentrazione nell'eluato (mg/l)	Quantità lisciviata (mg/kg)

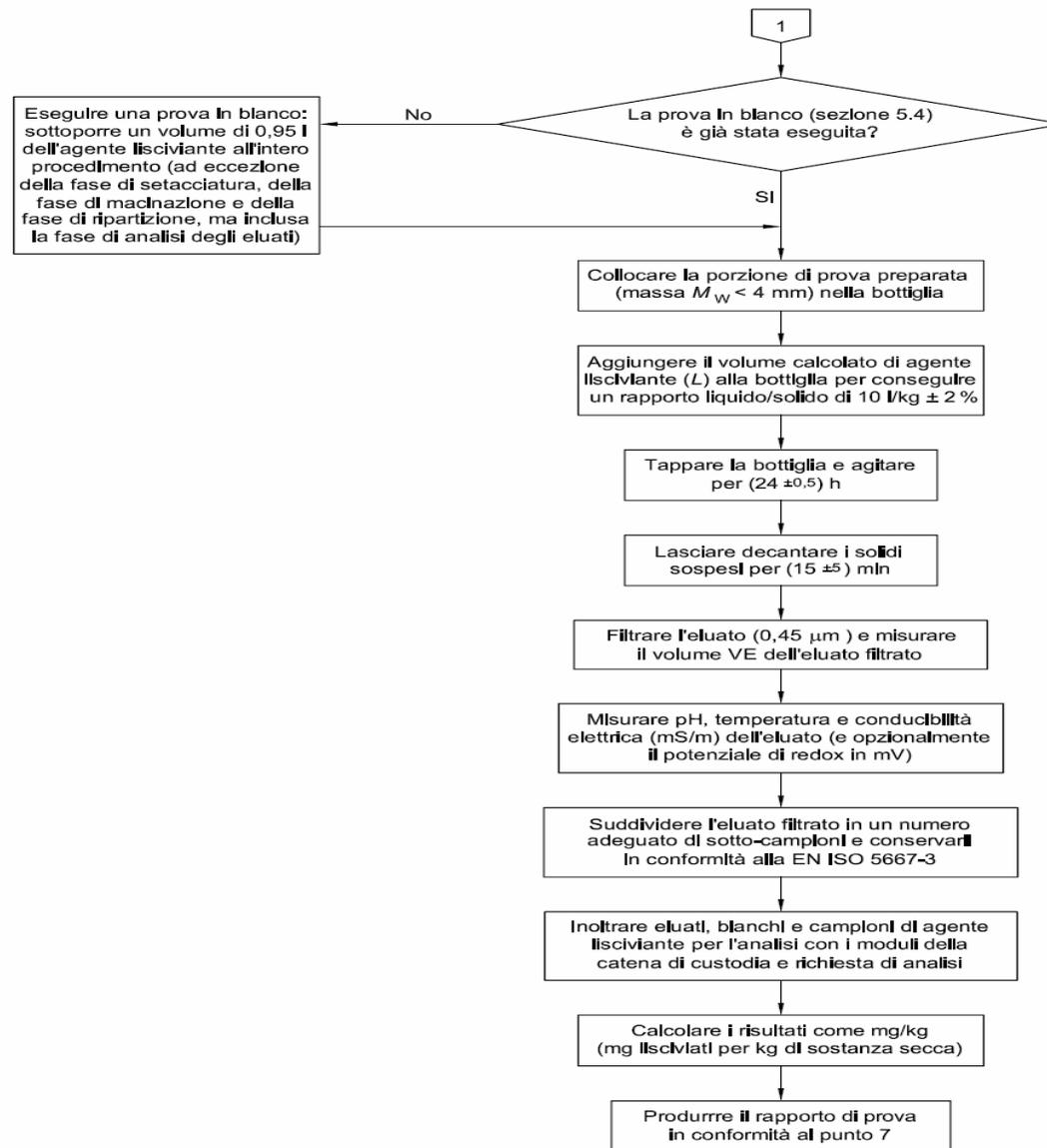
Deviazione dalla EN 12457-2 e giustificazione:

Laboratorio:
Indirizzo:
Città:

Funzionario responsabile:
Firma:
Tel.: Fax:

APPENDICE D **DIAGRAMMA DI FLUSSO PER LA EN 12457-2**
(informativa)





UNI EN ISO 11885

La norma descrive un metodo per la determinazione di elementi totali, disciolti o presenti sotto forma di particelle, in acqua grezza, potabile e di scarico, valido per gli elementi di seguito elencati: alluminio, antimonio, arsenico, bario, berillio, bismuto, boro, cadmio, calcio, cromo, cobalto, rame, ferro, piombo, litio, magnesio, manganese, molibdeno, nichel, fosforo, potassio, selenio, silicio, argento, sodio, stronzio, zolfo, stagno, titanio, tungsteno, vanadio, zinco, zirconio.

Il prospetto 1 fornisce un elenco di questi elementi, delle lunghezze d'onda raccomandate e dei limiti tipici stimati di rivelazione strumentale utilizzando la nebulizzazione pneumatica convenzionale. I limiti di rivelazione reali operativi dipendono dal campione e, con il variare della matrice del campione, possono variare anche tali concentrazioni.

Il prospetto 2 elenca gli elementi e le interferenze spettrali più importanti, alle lunghezze d'onda raccomandate per l'analisi.

Lunghezze d'onda raccomandate e limiti di rivelazione tipici

Elemento	Lunghezza d'onda nm	Limite di rivelazione mg/l	Elemento	Lunghezza d'onda nm	Limite di rivelazione mg/l	
Ag	328,068	0,02	Mo	202,030	0,03	
	338,289	0,02		204,598	0,05	
Al	308,215	0,1	Na	589,592	0,1	
	396,152	0,1		588,995	0,02	
	167,08	0,04		330,237	0,02	
As	193,696	0,1	Ni	231,604		
	197,197	0,1		P	178,287	0,5
	189,042	0,08	213,618		0,1	
B	208,959	0,005	214,914		0,1	
	249,678	0,006	177,428	0,5		
	247,773	0,01	Pb	220,353	0,2	
Ba	233,527	0,004		283,306	0,07	
	455,403	0,002	S	182,036	0,5	
	493,409	0,003		180,669	0,5	
	313,042	0,002	Sb	206,833	0,1	
	234,861	0,005		217,581	0,1	
	313,107		Se	196,026	0,1	
Bi	223,061	0,04		203,985	0,1	
	306,772	0,08	Si	251,611	0,02	
Ca	315,887	0,1		212,412	0,02	
	317,933	0,01		288,158	0,03	
	393,366	0,002	Sn	235,848	0,1	
Cd	214,438	0,01		189,980	0,1	
	226,502	0,01		Sr	407,771	0,0005
	228,802	0,01	421,552		0,01	
Co	228,616	0,01	460,733		0,1	
	Cr	205,552	0,01	Ti	334,941	0,005
		267,716	0,01		336,121	0,01
		283,563	0,01		337,280	0,01
284,325		0,01	368,520		0,01	
Cu	324,754	0,01	V	290,882	0,01	
	327,396	0,01		292,402	0,01	
Fe	259,940	0,02		310,230	0,01	
	238,20			311,071	0,01	
K	766,490		W	207,911	0,03	
	769,90	2		209,860	0,06	
Li	460,286	0,9		239,709	0,06	
	670,784	0,002		222,589	0,06	
Mg	279,079	0,03		202,998	0,06	
	279,553	0,0005	Zn	206,191	0,01	
	285,213	0,001		213,856	0,005	
Mn	257,610	0,002	Zr	343,823	0,01	
	293,306	0,02		354,262	0,05	
				339,198		

Interferenze spettrali

Elemento	Lunghezza d'onda nm	Elementi interferenti	Elemento	Lunghezza d'onda nm	Elementi interferenti
Ag	328,068 338,289	Cr	Mo	202,030 204,598	Al, Fe
Al	308,215 396,152 167,08	Mn, V, Fe Mo, Cu Fe	Na	589,592 588,995 330,237	Ar
As	193,696 197,197 189,042	Fe, Al Fe, Al Al	Ni	231,604	Co
B	208,959 249,678 247,773	Al, Mo Fe, Cr Fe	P	178,287 213,618 214,914 177,428	I Cu, Fe, Mo, Zn Cu, Al, Mg Cu
Ba	233,527 455,403 493,409 313,042 234,861 313,107	Fe, V V Fe	Pb	220,353 283,306	Al, Co, Ti
Bi	223,061 306,772	Cu Fe, V	S	182,036 180,669	Cr, Mo Ca
Ca	315,887 317,933 393,366	Co Fe, V	Sb	206,833 217,581	Cr, Mg, Co, Mn
Cd	214,438 226,502 228,802	Fe Fe As, Co	Se	196,026 203,985	
Co	228,616	Ti	Si	251,611 212,412 288,158	
Cr	205,552 267,716 283,563 284,325	Fe, Mo Mn, V Fe, Mo Fe	Sn	235,848 189,980	Mo, Co
Cu	324,754 327,396	Ti, Fe	Sr	407,771 421,552 460,733	
Fe	259,940 238,20	Co	Ti	334,941 336,121 337,280 368,520	Ca, Cr, Si
K	766,490 769,90	Mg, Ar	V	290,882 292,402 310,230 311,071	Fe, Mo Fe, Mo, Cr Fe, Mn, Ti, Cr
Li	460,286 670,784	Fe	W	207,911 209,860 239,709 222,589 202,998	Cu
Mg	279,079 279,553 285,213	Fe	Zn	206,191 213,856	Cr Cu, Ni, Fe
Mn	257,610 293,306	Fe, Mo, Cr Al, Fe	Zr	343,823 354,262 339,198	

DEFINIZIONI

metalli disciolti in un campione d'acqua che passano attraverso una membrana filtrante di 0,45 µm di porosità.

metalli sotto forma di particolato: Metalli presenti in un campione d'acqua che sono trattenuti da una membrana filtrante di 0,45 µm di porosità.

metalli totali: Concentrazione dei metalli presenti in un campione non filtrato dopo la digestione (vedere 8.1.3), o la somma delle concentrazioni dei metalli disciolti (vedere 8.1.1) e di quelli presenti sotto forma di particolato (vedere 8.1.2).

limite di rivelazione strumentale: Concentrazione, equivalente ad un segnale dovuto all'analita, uguale a tre volte lo scarto tipo di una serie di dieci misurazioni ripetute del segnale del bianco dei reagenti, alla stessa lunghezza d'onda.

sensibilità: Pendenza della curva che esprime la relazione tra l'intensità del segnale di emissione e la concentrazione del campione.

soluzione di controllo dello strumento: Soluzione multielementare di concentrazioni note, preparata dall'analista al fine di controllare e di verificare quotidianamente la prestazione dello strumento (vedere 5.7).

soluzione di controllo delle interferenze: Soluzione contenente sia elementi interferenti che elementi da analizzare, a concentrazioni note, che può essere impiegata per verificare il rumore di fondo ed i fattori di correzione interelementari.

soluzione di controllo indipendente della taratura: Soluzione, ricavata da una fonte esterna, i cui valori di concentrazione sono noti, da impiegarsi per verificare le soluzioni di riferimento per la taratura.

soluzioni di riferimento per la taratura : Serie di soluzioni a concentrazioni note, utilizzate dall'analista per la taratura dello strumento (cioè per la preparazione della curva di taratura).

intervallo dinamico di linearità: Intervallo di concentrazioni nell'ambito del quale la risposta analitica rimane lineare.

bianco dei reagenti: Acqua deionizzata, che contiene la stessa matrice acida delle soluzioni di taratura e che ha subito l'intero processo analitico.

bianco per la taratura: Acqua deionizzata acidificata con acido nitrico o cloridrico.

metodo delle aggiunte note: Tecnica analitica che comprende la misura di due frazioni della soluzione del campione: una tal quale e una con aggiunta di una concentrazione nota dell'analita (vedere 8.1.3.2).

duplicazione del campione: Analisi di due porzioni dello stesso campione.

Acido nitrico, $\rho(\text{HNO}_3) = 1,40 \text{ g/ml}$.

Perossido di idrogeno, H_2O_2 , frazione in volume 30%.

Acido solforico, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/ml}$.

Acido cloridrico, $c(\text{HCl}) = 0,2 \text{ mol/l}$.

Solfato di ammonio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Soluzioni concentrate degli elementi Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Zn e Zr a concentrazioni in massa di 1 000 mg/l ciascuna.

Soluzioni di riferimento miste intermedie

Soluzione di riferimento multielementare I ρ (Al, Be, Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mn, Mo, Ni, V, Zn, Bi, Si, Sr, W e Zr) = 10 mg/l.

Soluzione di riferimento multielementare II ρ (Sn, Ti, As, Se, Sb) = 10 mg/l.

Soluzione di riferimento elementare III ρ (Ba) = 10 mg/l.

Soluzione di riferimento elementare IV ρ (Ag) = 10 mg/l.

Soluzione di riferimento elementare V ρ (B) = 10 mg/l.

Soluzione di riferimento multielementare VI ρ (Ca, Mg, Na, K, S, P)=10mg/l.

Per ciascun elemento di queste soluzioni di riferimento I, trasferire $(10 \pm 0,1)$ ml di ciascuna soluzione concentrata commerciale da 1 000 mg/l (5.7) in un matraccio tarato da 1 l. Aggiungere 50 ml di acido nitrico (5.2). Portare a volume con acqua.

Soluzione del bianco dei reagenti Versare in un recipiente di polietilene o politetrafluoretilene (PTFE) 1 ml di acido nitrico (5.2) e 100 ml di acqua.

APPARECCHIATURA

Spettrometro ad emissione atomica al plasma accoppiato induttivamente, comprendente:

- spettrometro ad emissione atomica controllato informaticamente, con correzione del rumore di fondo;
- generatore di radiofrequenze;
- alimentazione di gas argon (di tipo per saldatura o migliore).

Bottiglie da campionamento, di 250 ml o 500 ml di capacità, di materiale plastico (quali il polietilene ad alta densità o il PTFE), per il prelievo e la conservazione dei campioni. I recipienti devono essere stati preventivamente lavati con acido nitrico al 10% in volume prima dell'uso.

Vetreteria di laboratorio (bicchieri, imbuti con filtro, matracci tarati e pipette), da utilizzarsi esclusivamente nella preparazione delle soluzioni elementari. Prima dell'uso, tutta la vetreria deve essere immersa in acido nitrico al 10% in volume per una notte.

Distributori di acido, di volume variabile.

Apparecchiatura di filtrazione a membrana e filtri, di 0,45 μm di porosità, da utilizzarsi esclusivamente nella preparazione delle soluzioni elementari.

MANEGGIAMENTO E CONSERVAZIONE DEI CAMPIONI

Generalità

Valgono i requisiti indicati nella ISO 5667-3.

Per la determinazione degli elementi in traccia occorre, in primo luogo, evitare che si verifichino contaminazioni o perdite degli elementi da determinare. Sono potenziali fonti di contaminazione la polvere presente nell'ambiente di laboratorio, le impurità nei reagenti e nell'apparecchiatura di laboratorio che entrano in contatto con il campione.

I recipienti dei campioni possono generare errori sia positivi che negativi nella misurazione degli elementi in traccia attraverso:

- a) lisciviazione o rilascio superficiale, e
- b) riduzione delle concentrazioni tramite adsorbimento.

La vetreria da laboratorio, inclusi i contenitori dei campioni, deve essere sciacquata, prima dell'uso, con acido nitrico e quindi con acqua deionizzata.

Eseguire le seguenti fasi di conservazione e di pretrattamento (filtrazione e conservazione in ambiente acido) durante il prelievo del campione, o immediatamente dopo.

FASI PRELIMINARI

Fasi preliminari per la determinazione degli elementi disciolti

Filtrare il campione attraverso una membrana filtrante di 0,45 µm di porosità (6.3.2) immediatamente dopo il prelievo (si raccomandano apparecchiature per la filtrazione di vetro o PTFE per evitare un'eventuale contaminazione).

Utilizzare da 50 ml a 100 ml di campione per sciacquare il pallone di filtrazione. Scartare questa porzione e raccogliere il volume richiesto di liquido filtrato. Acidificare il filtrato con 0,5 ml di acido nitrico (5.2) per 100 ml di campione, per assicurarsi che il pH del campione sia < 2.

Fasi preliminari per la determinazione degli elementi presenti sotto forma di particolato

Filtrare un volume misurato di campione, che non ha subito il trattamento di conservazione, con una membrana filtrante di 0,45 µm di porosità immediatamente dopo il prelievo. Trasferire il filtro contenente il materiale presente sotto forma di particolato in un recipiente per la conservazione e/o la spedizione. Non è richiesto alcun conservante.

Fasi preliminari per la determinazione degli elementi totali

Acidificare il campione con 0,5 ml di HNO₃ (5.2) per 100 ml di campione per ottenere un pH < 2 il prima possibile, preferibilmente al momento del prelievo. Non filtrare il campione prima di sottoporlo a lavorazione.

METODO STRUMENTALE E PROCEDIMENTO ANALITICO

Seguire le istruzioni fornite dal produttore del particolare strumento utilizzato.

Nota La sensibilità, il limite di rivelazione strumentale, la precisione, l'intervallo dinamico lineare e gli effetti dovuti alle interferenze dovrebbero essere analizzati e stabiliti per la curva di taratura di ogni analita su quel particolare strumento.

Procedure di controllo della prestazione dello strumento

Controllo indipendente di taratura (Metodo di analisi mediante aggiunte note).

Determinazione degli elementi disciolti

Determinazione degli elementi presenti sotto forma di particolato

Determinazione degli elementi totali

Dati tipici di accuratezza e precisione

Dati tipici relativi ad accuratezza e precisione

Elemento	Valore reale μg/l	Valore medio riportato μg/l	Percentuale media RSD = Vc
Alluminio	50	51,8	4,3
Bario	2 500	2 450	3,8
Berillio	500	488	3,1
Boro	500	490	3,5
Cadmio	50	51,0	2,8
Calcio	2 000	20 878	6,0
Cromo	50	50,3	3,3
Rame	50	49,6	5,1
Ferro	50	50,5	5,0
Piombo	100	101,4	2,6
Magnesio	2 000	2 103	6,0
Manganese	50	49,9	2,7
Nichel	50	51,6	3,3
Fosforo	5 000	4 923	1,7
Potassio	1 000	1 000	10,6
Sodio	2 000	2 035	9,7
Zolfo	20 000	19 988	5,1
Titanio	500	491	4,2
Vanadio	500	510	6,3
Zinco	50	49,0	5,4

Risultato di una prova interlaboratorio

prospetto A.1 **Caratteristiche statistiche del metodo - Soluzioni di riferimento**

Parametro	Elemento													
	B	Ca	Cd	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Na	P	Se	Ti	V	Zn
N° dei laboratori partecipanti	23	25	21	24	26	25	19	22	21	20	21	22	23	24
N° dei valori di misurazione	83	90	72	91	95	91	69	80	80	75	76	81	87	90
Valori di riferimento (mg/l)	3,5	34,5	0,1	0,7	2,5	25,0	0,25	0,5	15,0	6,52	9,0	5,5	0,5	1,3
Media (mg/l)	3,5	34,86	0,098	0,670	2,548	24,93	0,241	0,494	15,07	6,820	8,931	5,449	0,495	1,302
Ripetibilità:														
Scarto tipo σ_r	0,058	0,817	0,003	0,012	0,045	0,391	0,003	0,017	0,331	0,210	0,177	0,086	0,017	0,024
Coefficiente di variazione CV_r	1,6	2,3	2,9	1,8	1,8	1,6	1,4	3,3	2,2	3,1	2,0	1,6	3,5	1,8
Riproducibilità:														
Scarto tipo σ_R	0,176	2,112	0,004	0,034	0,118	0,766	0,007	0,026	0,857	0,374	0,474	0,247	0,039	0,058
Coefficiente di variazione CV_R	5,0	6,1	4,5	5,1	4,6	3,1	2,7	5,2	5,7	5,5	4,2	4,5	7,9	4,5
Recupero, %	100	101,1	97,7	95,7	101,9	99,7	96,5	98,8	100,5	100,4	99,2	99,1	99,0	100,1