



STABILIMENTO DI TARANTO

Trasmissione via p.e.c.:

Spett.le
Ministero dell'Ambiente e della tutela del Territorio e del
Mare
DG Valutazioni Ambientali
Via C. Colombo,44 - 00147 Roma
aia@pec.minambiente.it

Spett.le
Istituto Superiore per la Ricerca Ambientale-ISPRA
Via Vitaliano Brancati, 48 - 00144 Roma
protocollo.ispra@ispra.legalmail.it

Spett.le
ARPA Puglia - Direzione Generale
Corso Trieste, 27 - 70126 Bari
dir.generale.arpapuglia@pec.rupar.puglia.it

Dipartimento Provinciale di Taranto
Ospedale Testa – C.da Rondinella - 74123 Taranto
dap.ta.arpapuglia@pec.rupar.puglia.it

Taranto, 08.03.17
Ns. Rif.: Dir. 137/2017

OGGETTO: Prot. ISPRA n.63442 del 31/10/2016 – Osservazioni alla proposta di procedura di cui al punto 14 della tabella riportata al paragrafo 14 del Piano di Monitoraggio e Controllo dello stabilimento ILVA di Taranto allegato al D.M. n.194 del 13/07/2016

Relativamente a quanto in oggetto, si trasmette la procedura per la definizione di un piano di campionamento standardizzato per ciascuna tipologia di rifiuto. Tale piano è stato redatto in conformità alla normativa vigente (UNI 10802:2013, UNI EN 14899:2006 e UNI CEN/TR 15310:1-5) con la collaborazione del Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Bari. Si allega anche il manuale, elaborato dall'Università di Bari, che definisce una guida generale per la redazione di specifici piani di campionamento.

Distinti Saluti

ILVA S.p.A.
In Amministrazione Straordinaria
Stabilimento di Taranto
Il Direttore di Stabilimento
Ing. Antonio Bufalini

ILVA S.p.A. IN AMMINISTRAZIONE STRAORDINARIA
via Appia SS km 648 - 74123 Taranto - tel. +39 099 4811 - fax +39 099 4812271 - telex 860049

SEDE LEGALE E OPERATIVA: viale Certosa 239 - 20151 Milano - tel. +39 02 300351 - fax +39 02 30035536
Cap.Soc. euro 549.390.270,00 int.vers. - codice fiscale, partita IVA e numero iscrizione registro imprese Milano: 11435690158



PIANO DI CAMPIONAMENTO

Il presente piano di campionamento viene redatto in conformità a quanto disposto dalla norma UNI EN 14899:2006, dalla norma UNI 10802: 2013 ed ai rapporti tecnici CEN/TR 15310 dalla 1 alla 5 per l'esecuzione del campionamento di rifiuti c/o lo stabilimento ILVA di TARANTO.



ELEMENTI CHIAVE DEL PIANO DI CAMPIONAMENTO

IDENTIFICAZIONE DELLE PARTI INTERESSATE

Piano di campionamento completato da _____	Per conto di _____	ILVA Spa in A.S.
Cliente (Società) _____	Produttore del rifiuto _____	
Contatto _____	Contatto _____	
Altre parti interessate _____		
Campionamento eseguito da (Società) _____	ILVA Spa in A.S.	Cognome e nome del/dei campionatore/i _____

LIVELLO DELLE PROVE

Obiettivo del campionamento

- Classificazione di pericolosità/non pericolosità ai sensi del D.Lgs 152/06 e s.m.i. _____
- Determinazione della possibilità di recupero ai sensi del DM 186/2006 (recupero N.P) _____
- Determinazione della possibilità di recupero ai sensi DM 161/2002 (recupero P) _____
- Verifica del rispetto dei criteri di accettabilità in discarica ai sensi del DM 27/09/2010 e s.m.i. _____
- Individuazione di caratteristiche merceologiche _____
- Altro: analisi granulometrica _____

Destinazione rifiuto

- Recupero interno _____
- Recupero esterno/vendita _____
- Discarica interna per rifiuti pericolosi _____
- Discarica interna per rifiuti non pericolosi _____
- Smaltimento in impianti terzi autorizzati _____
- Altro _____

Produzione del rifiuto

- OCCASIONALE (specificare quantità _____) CONTINUA (Specificare quantità prodotte giornaliere / mensili / annue _____)
- ALTRO _____

Frequenza di campionamento

- Mensile Semestrale Annuale Altro _____

COSTITUENTI SOTTOPOSTI A PROVA

Caratteristiche fisiche del rifiuto tal quale

- | | |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Solido non polverulento _____ | <input type="checkbox"/> Solido polverulento _____ |
| <input type="checkbox"/> Fangoso pompabile (liquido) _____ | <input type="checkbox"/> Fangoso palabile (pastoso) _____ |
| <input type="checkbox"/> Liquido _____ | <input type="checkbox"/> Altro _____ |

Giacitura POLVERI / RIFIUTI GRANULARI / RIFIUTI GROSSOLANI

- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> Fusti / tini / sacchi / big-bags / piccoli con _____ | <input type="checkbox"/> Ammassi / silos / tramogge _____ |
| <input type="checkbox"/> Materiali in movimento: cascate _____ | <input type="checkbox"/> Materiali in movimento: nastri trasportatori _____ |
| <input type="checkbox"/> Altro _____ | |

Giacitura FANGHI PASTOSI

- Materiali statici (contenitori, fusti, serbatoi, cumuli ...) _____
- Materiali in movimento (nastri trasportatori, barre estruse) _____

Giacitura RIFIUTI LIQUIDI

- Fusti o botti Piccoli contenitori Serbatoi Vasche o fosse Tubazioni in flusso

Materiale da campionare

Codifica del campione (CER §⁽¹⁾) _____

 Descrizione (CER §) _____

 Altra descrizione del rifiuto _____

Area\Reparto produttore del rifiuto _____

Fonte e origine del materiale (processo / attività di produzione dello stesso, materia prime rientranti nel ciclo produttivo che origina il rifiuto)

(1) = § presunto, da ribadire tramite giudizio di caratterizzazione



STABILIMENTO DI TARANTO

Eventuali contaminanti presenti nel ciclo produttivo che origina il rifiuto:

- POPs ⁽²⁾
 AMIANTO
 PCB
 FIBRE ARTIFICIALI VETROSE
 ALTRI CONTAMINANTI _____

⁽²⁾ = POPs: Inquinanti organici persistenti elencati nell'allegato IV del regolamento CE n. 850/2004 e s.m.i. quali: Tetrabromodifeniletere, Pentabromodifeniletere, Esabromodifeniletere, Eptabromodifeniletere, Acido perfluorottano sulfonato e suoi derivati, Dibenzo-p-diossine e dibenzofurani clorurati (PCDD/PCDF), DDT (1,1,1-tricloro2,2,-bis(4clorofenil)etano), Clordano, Esaclorocicloesano (compreso il lindano), Dieldrin, Endrin, Eptacloro, Esaclorobenzene, Clordecone, Aldrin, Pentaclorobenzene, Bifenili policlorurati (PCB), Mirex, Toxafene, Esabromobifenile, esabromociclododecano .

Dettaglio dell'ubicazione del campionamento (luogo e punto di campionamento) _____**Quantitativo in deposito da campionare** _____**Individuazione di eventuali parametri critici ⁽³⁾:**

- ASSENTI
 PRESENTI (indicare l'elenco)

⁽³⁾ = Par. 4.5.2. della norma UNI 10802:13: ... "la definizione statistica di 'critica' è quella che ci sia più del 5% di probabilità che la concentrazione media di un costituente in un cumulo superi il livello di conformità".

Parametri critici assenti o presenti sulla base delle caratterizzazioni preliminari già disponibili.

Eventuali problemi che incidono sul programma di campionamento _____**APPROCCIO DEL CAMPIONAMENTO**

- CAMPIONAMENTO PROBABILISTICO
 CAMPIONAMENTO A GIUDIZIO ESPERTO

METODOLOGIA DI CAMPIONAMENTO**Popolazione** _____**Scala** _____**Valutazione della Variabilità**

- Variabilità temporale trascurabile, visto il processo di formazione del rifiuto
 Variabilità spaziale trascurabile, visto il processo di formazione del rifiuto
 Altro _____

Parametri statistici

La norma UNI CEN/TR 15310-1/2013 riporta in appendice D le modalità di calcolo delle dimensioni del campione da prelevare e dei relativi incrementi. Considerando la **densità apparente** del rifiuto pari a ___ **g/cm³**, il **diametro massimo delle particelle** pari a ___ **cm** e avendo a disposizione la caratterizzazione preliminare del rifiuto (n.° ___ certificati analitici) si ottengono i seguenti risultati:

Livello di confidenza _____**Dimensione dell'incremento** _____**Numero di incrementi per campione composito** _____**Dimensione campione** _____**Numero minimo di campioni** _____**Numero scelto di campioni** _____

Data del campionamento _____
 Durata prevista per il campionamento _____
 Tecnica di campionamento da adottare UNI 10802:2013 - Scheda rifiuto n.° _____
 Attrezzatura da utilizzare _____

Imballaggio da utilizzare per la raccolta del campione

- | | |
|---|--|
| <input type="checkbox"/> Contenitore in vetro _____ | <input type="checkbox"/> Busta in PE _____ |
| <input type="checkbox"/> Bottiglia in PE _____ | <input type="checkbox"/> Vials _____ |
| <input type="checkbox"/> Bottiglia in vetro _____ | <input type="checkbox"/> Contenitore in PE _____ |
| <input type="checkbox"/> Altro _____ | |

Eventuali analisi da eseguire in situ: _____

Laboratorio analitico utilizzato

I parametri che verranno analizzati dal laboratorio e i risultati analitici che si otterranno, verranno confrontati con i limiti previsti dalla legislazione vigente in materia di classificazione e smaltimento dei rifiuti (Decisione 2000/532/CE e s.m.i., D.Lgs 152/06 parte IV e s.m.i., D.Lgs. n. 36/2003, DM 27/09/2010) e, ove pertinente, con la normativa relativa al recupero (D.M. 05/02/98 e D.M. 186/2006). I metodi analitici impiegati ed limiti di rilevabilità relativi saranno tali da poter verificare la conformità ai limiti di legge applicati.

Precauzioni di sicurezza da adottare

1. Prima dell'inizio dei lavori, effettuare tra i soggetti interessati all'intervento, un sopralluogo sul posto oggetto dell'attività di campionamento. Tale sopralluogo sarà teso individuare preliminarmente i rischi interferenti nonché definire e distinguere gli accessi alle zone di lavoro (accesso pedonale, accesso carrabile, zona movimentazione mezzi e sollevamenti, ecc.). Effettuare le preliminari riunioni di coordinamento al fine di gestire i suddetti rischi interferenti. Per l'esecuzione dei lavori, definire le modalità di accesso all'area di lavoro, così come previsto dalla procedura di Stabilimento PGSL 05.
2. Dettagliare quanto concordato nelle riunioni di coordinamento circa la gestione delle interferenze che si generano con potenziali altre attività in corso al momento del campionamento (sfasamento temporale e/o spaziale, misure di prevenzione e protezione, altro).
3. Definire i d.p.i. obbligatori da utilizzare durante l'esecuzione dell'attività; nella fattispecie: tuta di tipo tyvek, mascherina per la protezione delle vie respiratorie di tipo Abek P3, guanti, occhiali panoramici, elmetto di protezione, scarpe, altro eventualmente da definire in fase. Obbligatorio l'utilizzo di rilevatore CO. Formalizzare la consegna dei d.p.i. al personale operante e attestare relativa formazione per i d.p.i. di 3ª categoria.
4. Definire i mezzi e le attrezzature da utilizzare per l'esecuzione delle attività (es. carrelli sollevatore, ecc.) e il personale che ne farà uso attestando adeguata formazione.
5. Per la gestione dell'emergenza, saranno descritte le azioni e le misure da adottare e riportati i numeri utili da contattare in caso di emergenza.
6. I contenuti del predetto piano, delle riunioni di coordinamento, i rischi delle sostanze, dei prodotti e di rifiuti con i quali il personale operante potrebbe potenzialmente entrare in contatto, saranno divulgati a tutti gli operatori interessati. Pertanto, saranno formalizzate apposite riunioni di sicurezza.
7. Condividere quant'altro emerso nelle riunioni di coordinamento ed eventualmente aggiornare le misure definite.

Sotto-campionamento

Procedimento dettagliato: _____

Requisiti di imballaggio, conservazione, immagazzinaggio e trasporto

Imballaggio _____
 Conservazione _____
 Immagazzinaggio _____
 Trasporto _____



STABILIMENTO DI TARANTO

Allegati

Schede di sicurezza SI NO

Foto

Scheda di campionamento n.° 25

Catena di custodia

Altro _____

Firma rappresentante produttore rifiuto

Firma campionatore

Firma redattore piano di campionamento



**UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI BARI
ALDO MORO**

Dipartimento di Chimica

Via E. Orabona, 4 - 70126 BARI

Direzione: ☎ +39 080 5442132.

Telefax: ☎ +39 080 5443435

direzione.chimica@uniba.it

PROCEDURE DI CAMPIONAMENTO DI RIFIUTI SOLIDI
(big bag e cumuli)

COMMITENTE: ILVA S.p.A.

Bari, 20/12/2016

Il Direttore del Dipartimento

Prof. Francesco Fracassi



INDICE

1. INTRODUZIONE.....	3
2. GENERALITÀ	5
3. A- OBIETTIVI DEL PROGRAMMA.....	7
4. B- INFORMAZIONI SUI RIFIUTI.....	8
5. C- POPOLAZIONE.....	9
6. D- SCALA DI CAMPIONAMENTO.....	11
7. E- VARIABILITÀ.....	13
8. F- APPROCCIO DI CAMPIONAMENTO.....	14
8.1 Documentazione di campionamento.....	15
8.2 campionamento di polveri, rifiuti granulari e rifiuti grossolani.....	15
9. G - PARAMETRO STATISTICO E AFFIDABILITÀ.....	17
9.1 distribuzione normale.....	18
9.2 distribuzione log-normale.....	24
9.3 affidabilità.....	24
9.4 <i>t</i> di Student.....	27
10. H- DIMENSIONI DEL CAMPIONE E DELL'INCREMENTO.....	28
10.1 dimensioni minime dell'incremento.....	28
10.2 dimensioni minime del campione.....	29
11. I- CAMPIONI COMPOSITI O INDIVIDUALI.....	31
12. L- NUMERO DI CAMPIONI E UBICAZIONE PRELIEVI.....	32
13. SICUREZZA.....	35
14. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE DI LABORATORIO.....	36
14.1 Creazione di coni e quartatura.....	36
14.2 Confezionamento.....	37
14.2 Catena di custodia.....	38
15. PREPARAZIONE DEL PIANO DI CAMPIONAMENTO.....	39
APPENDICE 1	40
APPENDICE 2	42
APPENDICE 3	45
APPENDICE 4	47



1. INTRODUZIONE

In data 15 novembre 2016, ILVA S.p.A. in amministrazione straordinaria ha commissionato al Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Bari Aldo Moro, uno studio finalizzato all'elaborazione di procedure di campionamento rifiuti solidi in big bag e in cumuli, adeguato alle specifiche esigenze della società, nonché la redazione di un manuale da utilizzare come guida per la preparazione di specifici piani di campionamento.

I risultati dello studio sono riassunti nel presente elaborato che rappresenta anche il richiesto manuale in quanto contiene le istruzioni per l'elaborazione di piani di campionamento di rifiuti solidi (granulari e pastosi) contenuti in big bag e in cumuli. Lo studio è stato condotto in conformità alla UNI 10802 del 2013 e norme in essa citate, tra le quali rivestono particolare importanza la UNI CEN/TR 15310-1 e UNI EN 14899 per quanto concerne:

- I principi statistici del campionamento e gli strumenti statistici necessari per la definizione dei programmi di prova:
- la preparazione e applicazione del piano di campionamento.

La necessità di eseguire un campionamento basato su idonei presupposti statistici deriva direttamente dallo scopo del campionamento stesso: la preparazione di una piccola massa omogenea rappresentativa di una grande massa, spesso eterogenea. Tale traguardo può essere raggiunto solo eseguendo un idoneo campionamento elaborato su basi statistiche. Un'analisi accurata e precisa su un campione non adeguatamente prelevato e quindi non sufficientemente rappresentativo dell'intera massa che si vuole caratterizzare è un'inutile e dispendiosa operazione.

Nello specifico, il campionamento riguarderà rifiuti e/o sottoprodotti e quindi dovrà essere finalizzato a rispettare anche quanto previsto dal D.M. 5/2/1998 e dal D.M. del 27/09/2010 *"Definizione dei criteri di ammissibilità dei rifiuti in discarica, in sostituzione di quelli contenuti nel decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio 3 agosto 2005."*

Quest'ultimo decreto prescrive che il campionamento dei rifiuti ai fini della caratterizzazione chimico-fisica sia effettuato in modo tale da ottenere un campione rappresentativo secondo i criteri, le procedure, i metodi e gli standard di cui alla norma UNI 10802 "Rifiuti liquidi, granulari, pastosi e fanghi – Campionamento manuale e preparazione ed analisi degli eluati" e alle norme UNI EN



14899 e UNI EN 15002. Viene anche prescritto che campionamento e analisi chimiche dei rifiuti siano eseguite da persone e istituzioni **indipendenti** e qualificate, con comprovata specifica esperienza e un efficace sistema di controllo della qualità. Il produttore dei rifiuti può farsi carico autonomamente del campionamento e delle analisi solo qualora abbia costituito un appropriato sistema di garanzia della qualità, compreso un controllo periodico indipendente, così come fatto da ILVA.



2. GENERALITÀ

Per la definizione del piano di campionamento, la UNI 10802/2013 rimanda alla UNI EN 14899/2005, ove è illustrata la procedura da seguire.

Quest'ultima norma inquadra il prelievo dei campioni in un più generale ambito denominato programma di prova, finalizzato appunto alla caratterizzazione del rifiuto il primo elemento essenziale è la "Preparazione e applicazione del Piano di Campionamento", suddiviso in tre fasi:

- FASE 1- Definizione del piano di campionamento.
- FASE 2- Esecuzione del piano di campionamento;
 - Prelievo del campione;
 - Preparazione del campione di laboratorio;
 - Registrazione del campione;
 - Conservazione del campione.
- FASE 3- Trasporto del campione in laboratorio.

Successivamente alla predisposizione e messa in opera del Piano di Campionamento, il Programma di prova prevede altri step quali: trasporto in laboratorio e conservazione, preparazione della porzione alla prova, estrazione, analisi etc..

La UNI EN 14899/2005 definisce e chiarisce le soprariportate fasi della "Preparazione e applicazione del Piano di Campionamento", schematizzandoli nella figura n. 2. Ogni fase è suddivisa in sottofasi che prevedono importanti momenti decisionali, fondamentali per l'elaborazione di un programma adeguato alle esigenze. Si tratta di un'importantissima guida di lavoro **che deve necessariamente essere integrata con quanto riportato nel prospetto n. 2 della norma UNI CEN/TR 15310-1/2013**, al fine di tener conto dei principi statistici che consentono al campionamento di raggiungere gli obiettivi proposti.

Il risultato di tale integrazione, per quanto concerne la Fase 1 "Definizione del Piano di Campionamento" è riportato per grandi linee nella seguente figura 2.1.

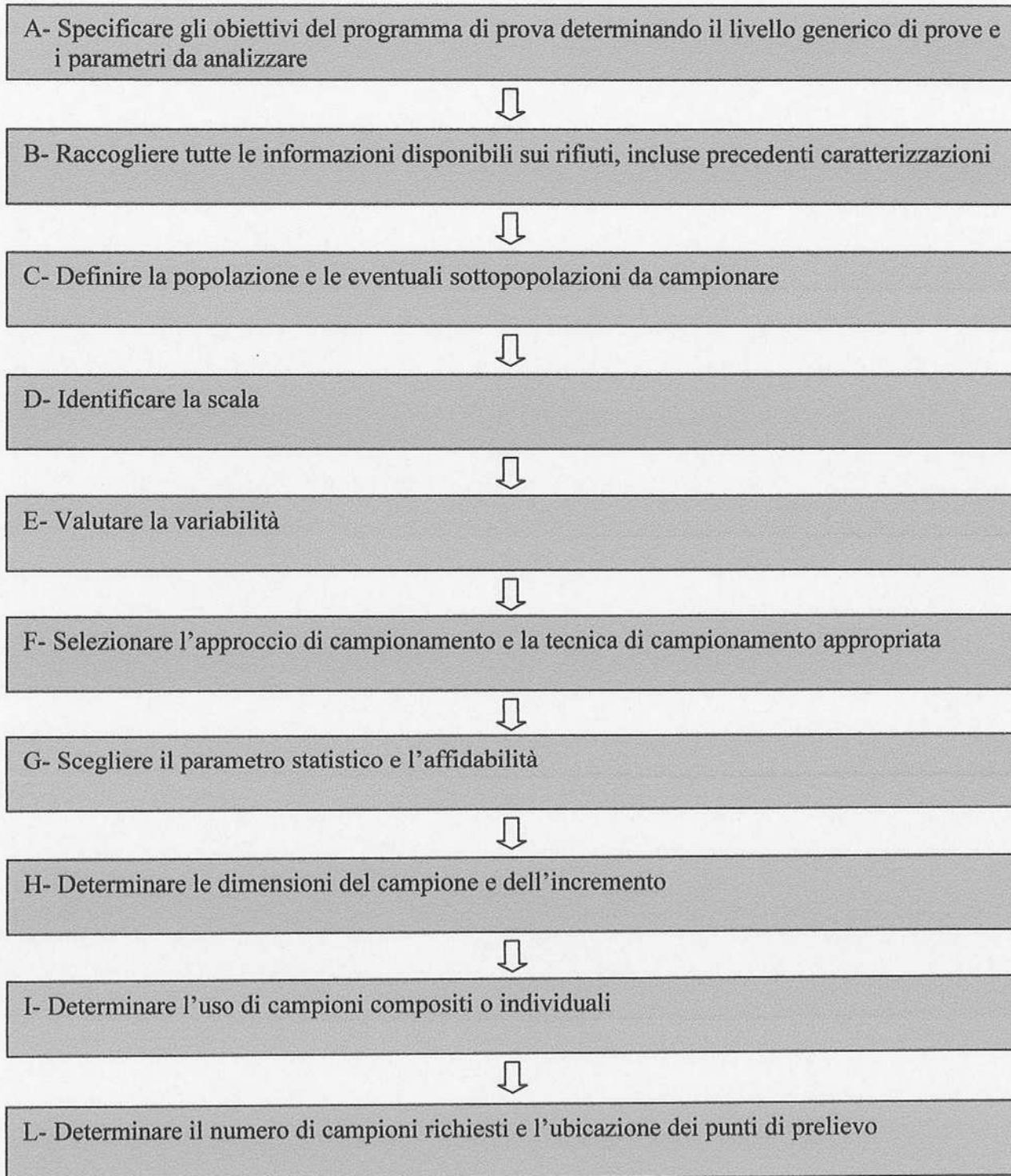


Figura 2.1. Definizione del piano di campionamento con indicazione delle sottofasi. Schema elaborato utilizzando la figura 2 della UNI EN 14899/2006 e il prospetto 1 della UNI CEN/TR. 15310-1/2013.

3. A- OBIETTIVI DEL PROGRAMMA

Questa sottofase attiene alla identificazione e specificazione degli obiettivi del programma di prova che determina il livello generico di prove e i parametri da analizzare.

Innanzitutto è necessario definire il **responsabile di progetto** che è anche il responsabile dell'elaborazione del piano di campionamento.

Per quanto concerne l'obiettivo del programma di prova, nella maggior parte dei casi di interesse di ILVA esso consiste nella caratterizzazione del rifiuto ai fini di un corretto avvio a recupero in procedura ordinaria e/o semplificata o avvio allo smaltimento.

Ne consegue che il generico livello di prove richiesto, oltre all'inevitabile caratterizzazione di base, può consistere nelle seguenti scelte (anche contemporanee):

- verifica della conformità all'allegato n. 1, sub 1 del D.M. 5/2/1998 (avvio a recupero in procedura semplificata di rifiuti non pericolosi);
- verifica della conformità dei rifiuti ammessi in ingresso ad uno specifico impianto di recupero autorizzato in procedura ordinaria (desumibili dall'atto di autorizzazione dell'impianto stesso);
- verifica dei requisiti di cui al Decreto Ministeriale del 27/09/2010, per lo smaltimento in discarica;
- verifica della conformità dei rifiuti ammessi in ingresso ad uno specifico impianto di smaltimento autorizzato in procedura ordinaria (desumibili dall'atto di autorizzazione dell'impianto stesso);
- verifica della conformità a eventuali normative estere (nel caso di spedizione transfrontaliere dei rifiuti).

I parametri da analizzare dipenderanno da quale dei sopraccitati generici livelli di prove sarà ritenuto applicabile.

4. B- INFORMAZIONI SUI RIFIUTI

Come sarà mostrato nel prosieguo di questo manuale, la caratterizzazione di un rifiuto e quindi il relativo piano di campionamento non possono prescindere da informazioni il più possibile dettagliate sul rifiuto stesso. È in modo particolare necessario disporre di informazioni sulla sua omogeneità e su sue precedenti caratterizzazioni chimiche, in modo da avere per i singoli parametri chimici che si intende determinare, valori preliminari (di partenza) della varianza, deviazione standard e valore medio. Queste informazioni sono indispensabili per determinare il numero di campioni necessari a caratterizzare una massa di rifiuti, gli intervalli di confidenza e altri importantissimi parametri statistici. Qualora tali informazioni non siano disponibili, per poter predisporre il piano di campionamento è indispensabile procedere ad una caratterizzazione preliminare dei rifiuti in modo da stimare i parametri statistici necessari a elaborare un corretto piano di campionamento. I dati così ottenuti potranno comunque poi essere inglobati nella caratterizzazione finale in esecuzione del piano di campionamento.

In aggiunta alle caratteristiche chimiche e di omogeneità del rifiuto, particolarmente importanti sono le seguenti informazioni:

- conoscenza del processo primario dal quale il rifiuto proviene;
- natura del rifiuto;
- modalità di stoccaggio (cumuli, big bag, vasche, etc.).

5. C- POPOLAZIONE

Il termine "popolazione" è di origine statistica e per quanto concerne il campionamento dei rifiuti sta semplicemente a indicare l'insieme del materiale che si intende caratterizzare.

La norma UNI CEN/TR 15310-1/2013 fornisce una distinzione tra "popolazione" e "popolazione complessiva",¹ principalmente applicabile quando si valutano le caratteristiche di rifiuti derivanti nel tempo da un ciclo produttivo e che quindi non trova applicazione nel caso della caratterizzazione dei rifiuti di ILVA oggetto del presente manuale (depositi statici in cumuli e big bag).

In alcuni casi è difficile o persino impossibile campionare determinate parti della popolazione a causa di limitazioni di accesso. In tali circostanze è utile definire una porzione della popolazione, denominata "**sotto-popolazione**", che consente di limitare il campionamento a una massa più piccola dell'intero rifiuto. La sotto-popolazione, quindi, è quella parte di popolazione che è soggetta a campionamento e che è ritenuta sufficiente a caratterizzare l'intera popolazione.

Tra i vari esempi riportati nella UNI CEN/TR 15310-1/2013 per illustrare i concetti di popolazione e sotto-popolazione, l'unico pertinente è il n. 4 di seguito riportato:

“Esempio 4: materiali granulari

Popolazione: I contenuti di un cumulo di rifiuti su un'area specificata

Sotto-popolazione: Tutto il materiale entro 2 metri del perimetro del cumulo”

(evidentemente non è possibile prelevare oltre i 2 metri dal perimetro). In questo caso i campioni ottenuti possono essere rappresentativi solo della sotto-popolazione da cui provengono, a meno che il responsabile di progetto non abbia certezza dell'omogeneità della massa. Il punto 4.5.3.2 della UNI EN 10802/2013 prevede anche che è necessario procedere all'individuazione di sottopopolazioni quando queste devono essere campionate e valutate su base individuale. Ad

¹ UNI CEN/TR 15310-1/2013 Punto 4.2.3 “In genere non è pratico campionare dalla popolazione complessiva. Le difficoltà si manifestano in particolare laddove la popolazione complessiva è relativa al funzionamento dell'intera durata di vita di un impianto. Qualsiasi programma di campionamento associato dovrebbe quindi coprire a grandi linee lo stesso periodo e sarebbe chiaramente inutile se l'operatore dovesse attendere fino alla produzione di quasi tutti i rifiuti prima di essere in grado di operare una valutazione delle sue caratteristiche. È pertanto abituale definire la "popolazione" come un utile sottogruppo della popolazione complessiva che si ritiene tipica di questa popolazione complessiva più ampia. Per esempio, la produzione mensile di ceneri potrebbe essere ritenuta tipica delle prestazioni complessive dell'inceneritore; i contenuti di una fossa in una data particolare potrebbero essere ritenuti tipici dei contenuti in qualsiasi altro giorno dell'anno”.



esempio quando si ritiene che le sottopopolazioni differiscano per qualità o abbiano destinazioni diverse con criteri di accettazione diversi.

Il piano di campionamento deve definire con chiarezza la popolazione e/o le eventuali sottopopolazioni da campionare.

6. D- SCALA DI CAMPIONAMENTO

La "scala di campionamento" o più semplicemente "scala" è un elemento di cruciale importanza per elaborare un programma di campionamento. **La scala definisce il volume o la massa del rifiuto che un campione rappresenta direttamente** e quindi la quantità minima (in massa o volume) di materiale al di sotto della quale le variazioni sono ritenute irrilevanti. La scelta della scala riveste notevole importanza: una scala molto piccola enfatizza i problemi di eterogeneità, una scala molto grande non consente l'adeguata valutazione dell'eterogeneità del materiale. In particolare se la scala viene fatta coincidere con la sottopopolazione (o popolazione, qualora non esistano sottopopolazioni) sarà possibile ottenere il valore delle concentrazioni medie degli analiti con adeguata precisione ma ciò potrebbe non essere sufficiente a garantire l'avvio a smaltimento o recupero con adeguata tranquillità. Potrebbe infatti succedere che a causa dell'elevata eterogeneità non evidenziata dal programma di prova, un container di rifiuti risulti all'analisi sensibilmente difforme dalle specifiche dichiarate e/o da quelle richieste dall'impianto di destinazione, con tutti i conseguenti problemi.

Il seguente esempio, che prende spunto dalla figura 7 della UNI EN 10802:201, illustra efficacemente il concetto e l'utilità della scala.

Si considerino le tre ipotetiche sottopopolazioni di rifiuto, da 10.000 m³ ciascuna, per le quali viene valutata la concentrazione media di cadmio come riportato in tabella 6.1.

sottopopolazione 1 Cd (mg/kg)	sottopopolazione 2 Cd (mg/kg)	sottopopolazione 3 Cd (mg/kg)
20	15	32
30	14	36
20	22	7
30	66	37
40	9	38
20	23	36
30	64	37
30	46	31
40	5	33
10	6	41

Media Cd (mg/kg)	27,0	27,0	32,8
deviazione standard (s)	9,5	23,2	9,5
coefficiente di variazione % (S)	35,1	86,0	29,1

Tabella 6.1. Esempio che illustra l'importanza della scala

Se la scala viene posta uguale alla dimensione della sottopopolazione, 10.000 m³, per ogni sottopopolazione verrà analizzato un solo campione formato dall'unione delle 10 aliquote riportate in ogni colonna. L'analisi fornirà i valori di concentrazione di cadmio riportati nella riga "media Cd". La concentrazione di cadmio per la sotto-popolazione 1 è uguale a quella della sottopopolazione 2 (media di 27,0 mg/kg), mentre la sotto-popolazione 3 mostra una concentrazione di cadmio differente (32,8 mg/kg). La scelta della scala a 10.000 m³ comporta l'importante limitazione di non poter valutare in alcun modo l'eterogeneità del rifiuto.

Se invece la scala si sceglie pari a 1.000 m³, per ogni sottopopolazione si analizzeranno 10 campioni, ognuno rappresentativo di 1.000 m³, e quindi sarà possibile valutare non solo il valore medio di concentrazione, che ovviamente sarà uguale a quelli ottenuti con scala pari a 10.000 m³, ma anche l'eterogeneità di ogni sottopopolazione. Questa si stima con la deviazione standard o scarto tipo "s"² e con il coefficiente di variazione "S"³

Dai dati di tabella 6.1 si può osservare come, in realtà, le popolazioni 1 e 2 differiscano notevolmente per eterogeneità, in quest'ultima notevolmente maggiore. Ciò significa che, se il limite ammesso di cadmio nel rifiuto è ad esempio di 53 mg/kg, varie porzioni della popolazione 2 potrebbero non rispettare tale limite, sebbene nel complesso la concentrazione media sia inferiore a 53 mg/kg.

² $s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$; "n" è il numero di misure (in questo caso 10), \bar{x} la media delle concentrazioni di Pb.

³ $S = s / \bar{x}$

7. E- VARIABILITÀ

Un importante aspetto da tenere in considerazione nella progettazione del programma di prova è la variabilità della popolazione da campionare. Si tratta di una caratteristica dei rifiuti che non può essere modificata senza manipolazione dei rifiuti stessi. La valutazione preventiva della variabilità permette una migliore progettazione del piano di campionamento. Ovviamente, come evidenziato nella precedente sezione, l'impatto della variabilità sul campionamento è fortemente influenzato dalla scelta della scala.

Esistono varie specie di variabilità raggruppabili in due classi: variabilità spaziale, dovuta esclusivamente alla giacitura del rifiuto, e variabilità temporale, connessa a rifiuti prodotti in continuo.

Poiché questo manuale riguarda esclusivamente giaciture statiche, di seguito si considereranno solo le fattispecie di variabilità spaziale:

Variabilità di fondo Il materiale granulare consiste generalmente di diversi tipi e forme di particelle. Di conseguenza vi è un grado di variabilità a livello di singole particelle che non può essere minimizzata senza riduzione delle dimensioni delle particelle. Questa è denominata "variabilità di fondo" ed è responsabile delle fluttuazioni tra diversi campioni quando la caratteristica di interesse è direttamente correlata a determinate tipologie di particelle. Man mano che il numero medio di particelle per campione aumenta, l'effetto della variabilità di fondo diminuisce, sebbene in alcuni casi possa rimanere ancora importante.

Variabilità interna allo strato. È la variabilità che si registra tra campioni prelevati all'interno di uno stesso strato (depositi di rifiuti stratificati), ovviamente se le dimensioni del campione sono sufficientemente grandi da rendere trascurabile l'effetto della variabilità di fondo.

Variabilità tra strati. La variabilità tra strati è la componente della variabilità spaziale che è introdotta quando vi è variabilità spaziale tra i diversi strati della popolazione.



8. F- APPROCCIO DI CAMPIONAMENTO

Sono disponibili due approcci di campionamento:

"probabilistico" e "a giudizio' esperto".⁴

Lo scopo delle operazioni di campionamento di interesse per ILVA richiede che si utilizzi l'approccio probabilistico, come tra l'altro suggerisce anche la norma UNI CEN/TR 15310/2013, in quanto consente una migliore affidabilità.

La base del campionamento probabilistico è che ogni elemento nella popolazione da valutare ha uguali possibilità di essere selezionato dal processo di campionamento. Esso si suddivide in:

- **Campionamento semplice casuale.** La selezione dei punti di prelievo è eseguita in modo indipendente tra loro, i campioni risultanti non necessariamente sono distribuiti con grande uniformità tra la popolazione. Per questa ragione generalmente si preferisce il campionamento sistematico.
- **Campionamento sistematico;** quando i prelievi si eseguono a intervalli regolari una volta selezionato casualmente il primo campione. In questo modo si ottiene una distribuzione regolare dei punti di prelievo nell'intera massa di rifiuti.
- **Campionamento stratificato.** Se le informazioni sulle caratteristiche dei rifiuti o gli accertamenti preventivi indicano eterogeneità per strati, la popolazione può essere suddivisa in differenti sottopopolazioni a strati. In tal caso il campionamento deve riguardare ogni strato in maniera indipendente e da ogni strato deve essere prelevato almeno un campione.

Se l'individuazione degli strati è effettuata con metodo sistematico e si effettuano prelievi di incrementi con campionamento casuale all'interno di ogni strato, si parla di **campionamento stratificato casuale.**

Se l'individuazione degli strati è effettuata con metodo sistematico e si effettuano prelievi di incrementi con campionamento sistematico all'interno di ogni strato, si parla di **campionamento sistematico stratificato.**

⁴ Punto 4.2.7.2, UNI EN 14899:2006.

Un **campione composito** è un campione preparato riunendo due o più incrementi in proporzioni appropriate ad ottenere il valore medio di un determinato parametro. Per incremento si intende una porzione individuale di materiale (eventualmente raccolta in un'unica operazione) che non è analizzata/esaminata come singola entità, ma è miscelata con altri incrementi in un campione composito.

Precauzioni per la sicurezza: in presenza di sostanze infiammabili, instabili agli agenti atmosferici, alla temperatura o alla luce, bisogna procedere sempre con la massima cautela tenendo in considerazione quanto riportato nel piano di campionamento. Considerare sempre la possibile presenza di vapori esplosivi, o di sovrappressioni nei contenitori.

8.1 *Documentazione di campionamento*

Il campionamento viene completato con la seguente documentazione:

- **Verbale di campionamento** (registrazione di campionamento) redatto in conformità all'appendice B della UNI EN 14899, nel quale sono riportate tutte le informazioni del campionamento;
- **Modulo di descrizione del campione** conforme al prospetto 17 della UNI 10802, per ogni campione prelevato;
- **Modulo di catena di custodia** conforme al prospetto 18 della UNI 10802, per ogni campione prelevato

8.2 *campionamento di polveri, rifiuti granulari e rifiuti grossolani*

Per polveri e rifiuti granulari si intendono solidi con dimensione inferiore a 5 mm e per i quali, quindi, le dimensioni non hanno alcuna influenza sulla grandezza dell'incremento che quindi potrà essere molto più grande di quella minima calcolata con la procedura riportata nella sezione 10.1. I rifiuti grossolani hanno pezzatura maggiore.

Campionamento da BIG BAG. Per questa tipologia di stoccaggio la UNI 10802-2013 contempla due possibilità: campionamento selettivo o direzionale. Considerate le ridotte dimensioni dei big bag (1-2 m³) e le enormi quantità in stoccaggio in ILVA, si ritiene di poter adottare il



campionamento direzionale purché, specialmente per i rifiuti grossolani, il dispositivo di campionamento abbia adeguate caratteristiche.

Operazioni preliminari al campionamento. Siglare il contenitore da campionare con un codice corrispondente a quello indicato dal piano di campionamento. Esaminare e registrare l'aspetto esterno del contenitore selezionato (danneggiamento, corrosione, usura, strappi, perdite). Individuare e registrare eventuali marchi o etichette identificatrici; se il contenitore è sigillato, ispezionare la sigillatura ed il tappo per assicurarsi che siano intatti; posizionare il contenitore in modo che l'apertura sia nella parte superiore. Se il contenitore è di metallo occorre prevenire i rischi derivanti dall'accumulo di cariche elettrostatiche mediante opportuna messa a terra; rimuovere lentamente il tappo dei fusti con una pinza o un giratubi. Se il tappo è bloccato, valutare la possibilità di campionare un altro contenitore oppure rimuovere completamente il coperchio; annotare ogni circostanza anomala o significativa rispetto al piano di campionamento.

Procedimento di campionamento. Prendere visione delle nozioni di base contenute nel punto specifico per il tipo di rifiuto e il suo stoccaggio. Prelevare il campione utilizzando una sonda campionatrice, immergendola attraverso la massa nella direzione specificata dal piano di campionamento, fino ad attraversare tutta la massa. Estrarre tutto il materiale prelevato dal tubo e trasferirlo per intero in un contenitore di materiale e di capacità opportuni, eventualmente servendosi di un imbuto o di una tramoggia. Ripetere le operazioni sopra riportate fino alla raccolta della quantità richiesta di campione. Siglare ed etichettare i contenitori dei campioni e compilare la documentazione di prelievo.

Campionamento da cumuli (ammassi). L'ottenimento di un campione rappresentativo da grandi quantità di materiale richiede, almeno teoricamente, la movimentazione del rifiuto. Ciò è difficilmente praticabile appunto per le grandi dimensioni degli ammassi. Una possibilità alternativa consiste nel suddividere il cumulo in sotto-lotti e prelevare da ognuno di essi uno o più campioni compositi costituiti da molti incrementi.

9. G - PARAMETRO STATISTICO E AFFIDABILITÀ

Definire il parametro statistico che si intende valutare, significa di fatto tradurre lo scopo del campionamento in termini statistici. Sono parametri statistici di una popolazione (massa da campionare e caratterizzare): la media (\bar{x}) la deviazione standard o scarto tipo stimato (s), la varianza (s^2), il coefficiente di variazione (S), etc.. Nella gran parte dei casi un programma di prova per la caratterizzazione di un rifiuto da avviare a smaltimento o recupero si prefigge di stimare **la media dei valori dei singoli parametri chimici e la relativa deviazione standard in modo da definire l'intervallo di confidenza**. Questi dati consentono poi di ricavare altre importanti informazioni come ad esempio il numero di campioni necessari a caratterizzare adeguatamente il rifiuto. La scelta del parametro statistico riveste notevole importanza sul programma di campionamento ed è adeguatamente discussa nella norma UNI CEN/TR 15310-1/2013, in particolare nell'appendice B. Importante è rimarcare quanto già riportato nella sezione 4 di questo manuale, "*B- Informazione sui rifiuti*", in merito al fatto che per l'elaborazione di un corretto programma di campionamento è necessario disporre di informazioni preliminari attendibili sui rifiuti, altrimenti bisognerà procedere ad una caratterizzazione preliminare degli stessi.

Come qualsiasi parametro chimico o fisico, anche le caratteristiche dei rifiuti (valori di concentrazione degli inquinanti) seguono una distribuzione probabilistica, dovuta, ma non solo, all'inevitabile eterogeneità degli stessi. La definizione della distribuzione probabilistica è un'importante fase dell'elaborazione del piano di campionamento poiché essa influenza i valori di alcuni parametri statistici che a loro volta determinano importanti scelte di campionamento.

La norma UNI CEN/TR 15310-1/2013 contempla tre possibili distribuzioni statistiche:

- Distribuzione normale;
- Distribuzione log-normale;
- Distribuzione binomiale.

Poiché l'ultima è relativa a variabili non continue ma che possono assumere due valori (presente o assente) mentre i parametri chimici sono continui, non sarà considerata in questo manuale. In appendice n. 1 è riportata una possibile procedura da utilizzare per stabilire se la distribuzione è normale o log-normale. Si tratta di un metodo sperimentale approssimato, meno attendibile dei complessi metodi statistici, come ad esempio il metodo Cucconi,⁵ ma sicuramente in grado di

⁵ O. CUCCONI, *Un test di normalità*, CLEUP, Padova, 1970. Il metodo di Cucconi è basato sul test di Kolmogorov.



fornire valutazioni accettabili, così come menzionato in calce al punto B.2.4 dell'appendice B alla UNI CEN/TR 13510/2013.

9.1 *distribuzione normale.*

La **funzione di ripartizione** di una variabile casuale "X",⁶ F(x), è una funzione che associa a ciascun valore di x la probabilità che la variabile casuale X assuma valori minori o uguali ad x".

Si definisce, invece, **Funzione di densità di probabilità** "f(x)" di una variabile continua la seguente funzione:

$$f(x) = \frac{dF(x)}{dx} = F'(x)$$

f(x) gode delle seguenti proprietà:

1. Associa sempre un valore non negativo a ciascun valore di x
2. L'area sottesa al grafico della funzione f(x) è uguale a 1.
3. Per una variabile casuale continua X, la probabilità che assuma un valore tra c e d (F(x) (c ≤ X ≤ d)) è uguale all'area sottesa dalla funzione di densità f(x) nell'intervallo [c,d].

$$F(x) (c \leq X \leq d) = \int_c^d f(x) dx$$

Una variabile continua X ha una **distribuzione normale o di Gauss**, se la sua funzione di densità di probabilità (f(x)) e la funzione di ripartizione (F(x)) sono date da:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$$

$$F(x) = \int_{-\infty}^x \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$$

- μ è il **valore vero della media della grandezza**. In assenza di errori sistematici, all'aumentare numero delle misurazioni, la media stimata della grandezza, \bar{x} , tende a coincidere con μ .
- σ è la **deviazione standard** della popolazione o scarto tipo: $\sigma = \sqrt{\frac{(x_i - \mu)^2}{n}}$
- σ^2 è la **varianza**.

⁶ "X" deve essere una variabile aleatoria (cioè casuale) che associa ad ogni evento un numero reale legato alla probabilità dello stesso.



La funzione densità di probabilità in una distribuzione normale è caratterizzata dal tipico andamento simmetrico a campana riportato in figura 9.1.

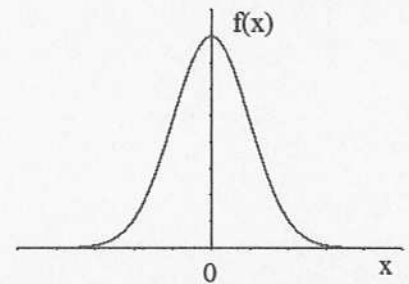


Figura 9.1. Funzione distribuzione di probabilità per una distribuzione normale

Un'importante proprietà della distribuzione normale è che (Figura 9.2):

Il 68.3 % dell'area totale è compreso tra $\mu - \sigma$ e $\mu + \sigma$,

il 95.4% dell'area totale è compreso tra $\mu - 1.96\sigma$ e $\mu + 1.96\sigma$ (approssimato a $\mu - 2\sigma$ e $\mu + 2\sigma$).

il 99.7% dell'area totale è compreso tra $\mu - 2.97\sigma$ e $\mu + 2.97\sigma$ (approssimato a $\mu - 3\sigma$ e $\mu + 3\sigma$).

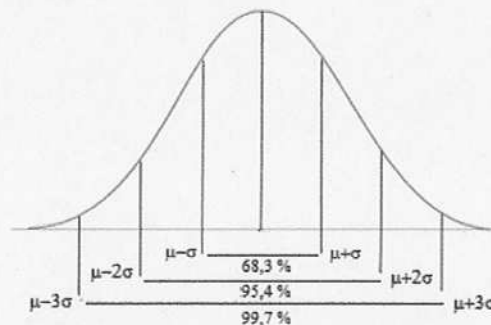


Figura 9.2. Proprietà della funzione distribuzione di probabilità per una distribuzione normale

Normalmente non si dispone di un numero infinito o sufficientemente grande di dati e quindi si approssima il valore vero della grandezza in esame " μ ", con il valore medio " \bar{x} " su un numero finito di misure. Si ottiene così una stima della vera deviazione standard, che si indica con " s ".

$$s = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad ;$$

Altri importanti parametri della distribuzione di Gauss sono:

- **Coefficiente di variazione "S"** $S = 100 s / \bar{x}$;
- **Errore o deviazione standard della media o errore standard " σ_m "**.

L'errore standard della media o deviazione standard della media, a volte indicato semplicemente come "**errore standard**", si può stimare estraendo a caso dalle misure di una popolazione molti campioni (insieme di misure), tutti costituiti dallo stesso numero di unità. Per ognuno di essi si calcola la media (**media campionaria**), e quindi si stima la deviazione standard delle medie (deviazione standard della media campionarie). Se questa procedura di estrazione di campioni (gruppo di misure) dalla popolazione viene ripetuto un numero abbastanza grande di volte, per il cosiddetto **teorema centrale del limite** i valori delle medie (cioè l'insieme delle medie campionarie) tendono a distribuirsi in modo normale, anche quando non lo è la popolazione da cui i campioni sono stati estratti e il valore medio delle medie campionarie è uguale alla media della popolazione di origine.

Si dimostra che: $\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$

Poiché la deviazione standard non è nota si utilizza la sua stima, s , e quindi si ha la **stima dell'errore standard della media** o **stima dell'errore standard**, $ES(\bar{x})$: $ES(\bar{x}) = \frac{s}{\sqrt{n}}$

Normalmente $ES(\bar{x})$ si considera come errore standard, sebbene sia solo una sua stima.

L'errore standard non va confuso con la deviazione standard. La deviazione standard indica la variabilità di una misura effettuata sul campione; l'errore standard indica la variabilità della media, cioè l'incertezza nella stima del valore medio, la probabilità che un intervallo intorno alla media campionaria contenga il valore vero della grandezza nella popolazione

Ad esempio, se la concentrazione media su 400 misurazioni di Nichel in un rifiuto è pari a 235 mg/kg, con deviazione standard $s=42$ mg/kg e quindi errore standard $ES(\bar{x}) = \frac{42}{400} = 2.1$

Esprimere la concentrazione media con la deviazione standard: 235 ± 42 , significa dire che una misura ha:

- il 68,3 % di probabilità di cadere nell'intervallo 235 ± 42 mg/L cioè 193-277 mg/kg;
- il 95,4 % di probabilità di cadere nell'intervallo $235 \pm 1,96 * 42$ mg/L cioè 153 -317 mg/kg.

Esprimere la concentrazione media con l'errore standard, $235 \pm 2,1$ mg/L invece, significa dare una valutazione di quanto la media si avvicini al valore vero della grandezza.

distribuzione standardizzata

La distribuzione normale contiene due parametri, μ e σ^2 , che ne rendono difficile l'utilizzo in quanto, per calcolare la probabilità che il parametro X abbia valori uguali o inferiori ad un valore limite è necessario calcolare un integrale (cioè il valore della funzione di ripartizione definita all'inizio di questa sezione 9.1). Il ricorso alla cosiddetta "**distribuzione normale standardizzata**" o "**ridotta**" (il termine "normale" generalmente si omette) semplifica notevolmente le operazioni sulla distribuzione. Qualsiasi distribuzione normale può essere ricondotta sempre alla stessa distribuzione normale standardizzata ed è quindi possibile ricorrere a valori di integrali tabulati per individuare le probabilità. La *distribuzione normale standardizzata* si ottiene con la trasformazione lineare dei punti in punti z ; $z = \frac{(x - \mu)}{\sigma}$ la funzione distribuzione di probabilità diventa:

$$f(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}z^2}$$

La distribuzione normale standardizzata presenta le stesse caratteristiche della distribuzione normale non standardizzata. Ciò che distingue le due distribuzioni è che la normale standardizzata ha media (μ)=0 e deviazione standard (σ)=1, per cui è rappresentata da una sola curva, mentre la distribuzione normale generale è costituita da infinite curve a seconda dei valori di σ e μ .

Qualsiasi distribuzione normale (con qualsiasi valore di σ e μ può essere trasformata nella stessa distribuzione normale standardizzata, come rappresentato in figura.

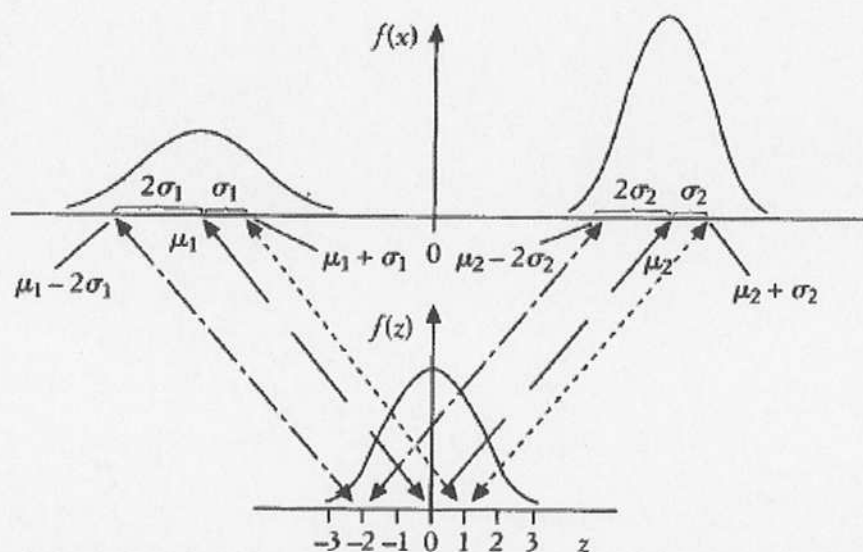


Figura 9.3. La standardizzazione con la variabile z consente di ricondurre tutte le funzioni di distribuzione probabilità delle distribuzioni normali a un'unica funzione di z , caratterizzata da media pari a 0 e deviazione standard uguale a 1.

Poiché la media di z è 0 e la sua deviazione standard è 1:

Il 68.3 % dell'area totale è compreso tra ± 1 ,

il 95.4% dell'area totale è compreso tra $\pm 1,96 (\pm 2)$;

il 99,0 % dell'area totale è compreso tra ± 2.58

il 99.7% dell'area totale è compreso tra $\pm 2.97 (\pm 3)$.

Le tavola degli integrali di z più diffusa e utile riporta i valori delle probabilità (integrali) tra $-\infty$ e $+z$ e quindi, per ottenere la probabilità che z assuma valore tra a e b (con $b > a$), basta sottrarre all'integrale tra $-\infty$ e b , l'integrale tra $-\infty$ e a . La tavola degli integrali di z è riportata in Tabella 9.1, nella colonna di sinistra si leggono i valori di z sino alla prima decimale, la riga superiore fornisce la seconda decimale

Si supponga di avere una distribuzione normale della concentrazione di rame in un rifiuto (C_{Cu}) con valore medio pari a 10 mg/kg e deviazione standard di 1,5 mg/kg, si vuole calcolare la probabilità che una misura di concentrazione sia inclusa nell'intervallo tra 7,47 mg/kg e 12,6 mg/kg. Bisogna innanzitutto trasformare le due concentrazioni estreme dell'intervallo nel rispettivo valore di z :

$$C_{Cu} = 7,47 \rightarrow z = -1,68 \quad \text{e} \quad C_{Cu} = 12,6 \rightarrow z = 1,73.$$

Bisogna quindi calcolare l'area evidenziata in grigio nella figura 9.4.

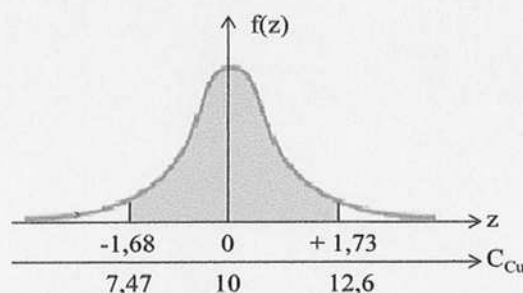


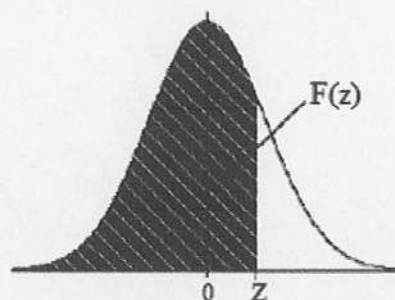
Figura 9.4. Esempio di utilizzo della distribuzione normale standardizzata

Dagli integrali della distribuzione normale standardizzata di tabella 9.1 si ottengono il valore degli integrali tra $-\infty$ e $+1,73$, pari a 0,9573, e tra $-\infty$ e $+1,68$, pari a 0.9535. Se quest'ultimo valore si



sottrae all'area totale della curva, che ovviamente è 1, si può ottenere l'integrale tra + 1,68 e + ∞, che risulta essere di 0,0465. Poiché la curva è perfettamente simmetrica 0,04650 è anche il valore dell'integrale tra - ∞ e -1,68. L'area (probabilità) cercata, quindi, sarà uguale a 0,9573-0,0465, cioè 0,9108 pari al 91,08%.

$$F(z) = \int_{-\infty}^z \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}z^2} dz$$



z	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.0	0.5000	0.5040	0.5080	0.5120	0.5160	0.5199	0.5239	0.5279	0.5319	0.5359
0.1	0.5398	0.5438	0.5478	0.5517	0.5557	0.5596	0.5636	0.5675	0.5714	0.5753
0.2	0.5793	0.5832	0.5871	0.5910	0.5948	0.5987	0.6026	0.6064	0.6103	0.6141
0.3	0.6179	0.6217	0.6255	0.6293	0.6331	0.6368	0.6406	0.6443	0.6480	0.6517
0.4	0.6554	0.6591	0.6628	0.6664	0.6700	0.6736	0.6772	0.6808	0.6844	0.6879
0.5	0.6915	0.6950	0.6985	0.7019	0.7054	0.7088	0.7123	0.7157	0.7190	0.7224
0.6	0.7257	0.7291	0.7324	0.7357	0.7389	0.7422	0.7454	0.7486	0.7517	0.7549
0.7	0.7580	0.7611	0.7642	0.7673	0.7704	0.7734	0.7764	0.7794	0.7823	0.7852
0.8	0.7881	0.7910	0.7939	0.7967	0.7995	0.8023	0.8051	0.8078	0.8106	0.8133
0.9	0.8159	0.8186	0.8212	0.8238	0.8264	0.8289	0.8315	0.8340	0.8365	0.8389
1.0	0.8413	0.8438	0.8461	0.8485	0.8508	0.8531	0.8554	0.8577	0.8599	0.8621
1.1	0.8643	0.8665	0.8686	0.8708	0.8729	0.8749	0.8770	0.8790	0.8810	0.8830
1.2	0.8849	0.8869	0.8888	0.8907	0.8925	0.8944	0.8962	0.8980	0.8997	0.9015
1.3	0.9032	0.9049	0.9066	0.9082	0.9099	0.9115	0.9131	0.9147	0.9162	0.9177
1.4	0.9192	0.9207	0.9222	0.9236	0.9251	0.9265	0.9279	0.9292	0.9306	0.9319
1.5	0.9332	0.9345	0.9357	0.9370	0.9382	0.9394	0.9406	0.9418	0.9429	0.9441
1.6	0.9452	0.9463	0.9474	0.9484	0.9495	0.9505	0.9515	0.9525	0.9535	0.9545
1.7	0.9554	0.9564	0.9573	0.9582	0.9591	0.9599	0.9608	0.9616	0.9625	0.9633
1.8	0.9641	0.9649	0.9656	0.9664	0.9671	0.9678	0.9686	0.9693	0.9699	0.9706
1.9	0.9713	0.9719	0.9726	0.9732	0.9738	0.9744	0.9750	0.9756	0.9761	0.9767
2.0	0.9772	0.9778	0.9783	0.9788	0.9793	0.9798	0.9803	0.9808	0.9812	0.9817
2.1	0.9821	0.9826	0.9830	0.9834	0.9838	0.9842	0.9846	0.9850	0.9854	0.9857
2.2	0.9861	0.9864	0.9868	0.9871	0.9875	0.9878	0.9881	0.9884	0.9887	0.9890
2.3	0.9893	0.9896	0.9898	0.9901	0.9904	0.9906	0.9909	0.9911	0.9913	0.9916
2.4	0.9918	0.9920	0.9922	0.9925	0.9927	0.9929	0.9931	0.9932	0.9934	0.9936
2.5	0.9938	0.9940	0.9941	0.9943	0.9945	0.9946	0.9948	0.9949	0.9951	0.9952
2.6	0.9953	0.9955	0.9956	0.9957	0.9959	0.9960	0.9961	0.9962	0.9963	0.9964
2.7	0.9965	0.9966	0.9967	0.9968	0.9969	0.9970	0.9971	0.9972	0.9973	0.9974
2.8	0.9974	0.9975	0.9976	0.9977	0.9977	0.9978	0.9979	0.9979	0.9980	0.9981
2.9	0.9981	0.9982	0.9982	0.9983	0.9984	0.9984	0.9985	0.9985	0.9986	0.9986
3.0	0.9987	0.9987	0.9987	0.9988	0.9988	0.9989	0.9989	0.9989	0.9990	0.9990
3.1	0.9990	0.9991	0.9991	0.9991	0.9992	0.9992	0.9992	0.9992	0.9993	0.9993
3.2	0.9993	0.9993	0.9994	0.9994	0.9994	0.9994	0.9994	0.9995	0.9995	0.9995
3.3	0.9995	0.9995	0.9995	0.9996	0.9996	0.9996	0.9996	0.9996	0.9996	0.9997
3.4	0.9997	0.9997	0.9997	0.9997	0.9997	0.9997	0.9997	0.9997	0.9997	0.9998

Tabella 9.1. aree della distribuzione normale standardizzata, corrispondenti ai valori della funzione di ripartizione di z (si veda la definizione di funzione di ripartizione all'inizio di questa sezione 9.1). Sulla prima colonna si leggono i valori di z sino alla prima decimale, la seconda decimale si legge sulla prima riga.

9.2 distribuzione log-normale.

Un'altra frequente distribuzione è quella log-normale, chiamata così perché il logaritmo della variabile segue una distribuzione normale. Si tratta di una distribuzione non simmetrica, caratterizzata da un'asimmetria a destra (figura 9.5).

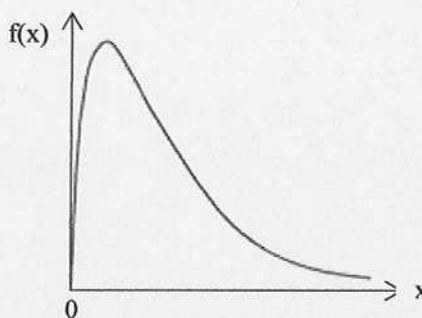


Figura 9.5. Tipica distribuzione log-normale

Per ottenere dati statistici da una distribuzione log-normale, la si normalizza rappresentando $f(x)$ in funzione di $\log x$, si calcola la deviazione standard e le altre eventuali grandezze statistiche e poi si calcola il loro antilogaritmo.

Ad esempio, si supponga che la concentrazione di zinco in un rifiuto segua una distribuzione log-normale. Riportando in diagramma la distribuzione di probabilità in funzione del logaritmo della concentrazione si ottiene una media di 0,15 e una deviazione standard di 0,20. Ciò significa che circa il 68% dei valori logaritmici sono inclusi nell'intervallo $0,15 \pm 0,20$ cioè: $-0,05 : 0,35$. Passando all'antilogaritmo si avrà che il 68% dei valori originali sarà nell'intervallo $10^{-0,05} : 10^{0,35}$, cioè tra 0,89 mg/kg e 2,24 mg/kg. L'antilogaritmo della media (di 0,15, in questo caso) rappresenta la media geometrica della distribuzione originaria.

9.3 affidabilità

La norma UNI CEN/TR 15310-1/2013 specifica che l'affidabilità del programma di prova contempla tre concetti statistici:

- errore sistematico
- confidenza
- precisione

L'errore sistematico comporta una persistente tendenza a sottostimare o sovrastimare il parametro di interesse in quanto influenza il risultato sempre nella stessa maniera. Può essere dovuto sia all'operatore, sia alle attrezzature e, a differenza dell'errore casuale, legato appunto alle leggi del caso, non può essere evidenziato semplicemente facendo molte misure.

L'errore sistematico può anche derivare dal fatto che si campiona solo una parte della popolazione e si assume che tale parte sia rappresentativa di tutto il resto (**errore di campionamento statistico**). Se il campionamento probabilistico viene correttamente applicato l'errore di campionamento statistico può essere solo causale.

Errori sistematici possono anche derivare dalle operazioni proprie di prelievo campioni (**errore di campionamento fisico**). Per ridurre al minimo questo tipo di errore di campionamento, si dovrebbe selezionare il dispositivo di campionamento più appropriato.

La **confidenza** è definita da due parametri il livello di confidenza e l'intervallo di confidenza.

Il **livello di confidenza** o **grado di confidenza** o semplicemente **confidenza** è un valore scelto dall'operatore e indica la probabilità che un determinato intervallo, detto di confidenza, contenga il valore vero del parametro che si sta valutando. Il livello di confidenza viene indicato con:

$$100*(1-\alpha) \quad \text{ed è normalmente scelto uguale al 95\% } (\alpha=0.5) \\ \text{oppure al 90\% } (\alpha=1.0)$$

Intervallo di confidenza per una distribuzione normale:

Poiché normalmente non si conosce μ ma la media \bar{x} si ha: $\bar{x} - z \frac{s}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{x} + z \frac{s}{\sqrt{n}}$

Se si sceglie un livello di confidenza pari al 95% come in figura 9.6, $z=1,96$ (normalmente approssimato a 2).

In realtà nella relazione bisognerebbe utilizzare al posto di " σ " la sua stima " s " e quindi definire l'intervallo di confidenza come: $\bar{x} \pm 1.96 \frac{s}{\sqrt{n}}$

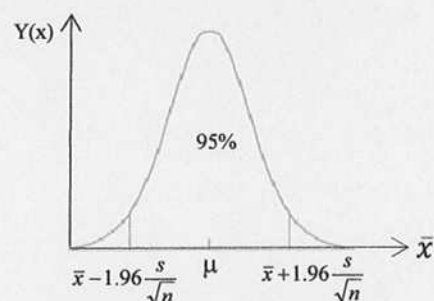


Figura 9.6. intervallo di confidenza per un livello di confidenza del 95%.

Il livello di confidenza rappresenta il grado di affidabilità della procedura, non il grado di plausibilità del risultato, dovuto al singolo campione. La plausibilità del risultato è invece espressa dall'ampiezza dell'intervallo di confidenza.

Intervallo di confidenza per una distribuzione log-normale:

Si trasforma la distribuzione log-normale in una normale facendo il logaritmo di tutti i valori, quindi si calcola l'intervallo di confidenza e poi si fa l'antilogaritmo dei valori degli estremi dell'intervallo. Il seguente esempio mostra la procedura.

8 misurazioni della concentrazione di mercurio in un rifiuto hanno fornito i seguenti valori in mg/kg:

2.15; 1.13; 2.04; 1.45; 1.35; 1.09; 0.99; 2.07 .

Ipotizzando una distribuzione log-normale, si calcoli l'intervallo di confidenza per un livello di confidenza del 95%. Il logaritmo decimale delle concentrazioni misurate è:

0.332; 0.053; 0.310; 0.161; 0.130; 0.037; -0.004; 0.316.

- La media della distribuzione normale $\log x$ è 0,1669 e quindi la media geometrica della distribuzione originaria sarà $10^{0,1669}=1,47$
- La deviazione standard della distribuzione normale $\log x$ è 0,1365 e quindi l'intervallo di confidenza sarà:

$$0.1669 \pm z \cdot 0.1365/\sqrt{8} \quad \text{cioè} \quad 0.1669 \pm 1.96 \cdot 0.1365/\sqrt{8} = 0.1669 \pm 0.0945$$

- L'intervallo di confidenza del logaritmo della concentrazione di mercurio è da 0.0724 a 0.2614.
- Facendo l'antilogaritmo si ottiene l'intervallo di confidenza della distribuzione della concentrazione di mercurio che è: $10^{0.0724} - 10^{0.2614} = 1.13 - 1.82$ mg/kg.

La **precisione** è generalmente associata alla semiampiezza dell'intervallo di confidenza.

9.4 *t* di Student

Come già riportato, molto spesso la mole di dati rilevati non è abbastanza grande da poter stimare esattamente il valore reale di una grandezza, e si utilizzano allora la media e la deviazione standard stimate, rispettivamente “ \bar{x} ” e “ s ”. In aggiunta a queste sostituzioni occorre tenere presente che la distribuzione delle probabilità non segue più una distribuzione normale, ma quella del *t*, detto *t* di Student. Pertanto nei calcoli e nelle valutazioni bisogna sostituire la variabile “*z*” con la variabile “*t*”. Solo quando il campione (insieme di valori) è sufficiente grande allora *t* approssima efficacemente il valore di *z*.

La variabile *t* si definisce come: $t = \frac{(x - \mu)}{s/\sqrt{n}}$ si può notare la somiglianza con $z = \frac{(x - \mu)}{\sigma}$.

Naturalmente *t* dipende dal numero dei campioni *n*, anzi da *n*-1 (i cosiddetti gradi di libertà del sistema). Ogni specifico *t* si indica come t_{n-1} . In tavola 9.2 sono riportati i valori del *t* di Student in funzione dei gradi di libertà (*n*-1) dove, si ribadisce, *n* è il numero delle misura fatte per la stessa variabile (più correttamente *n* è il numero delle medie campionarie). È possibile notare come con l'aumentare del numero di valori (gradi di libertà) il valore di *t*-Student tenda a coincidere con quello di *z*.

gradi di libertà <i>n</i> -1	t_{n-1} 90.0%	t_{n-1} 95.4 %	t_{n-1} 99,0 %
1	6.31	12.71	63.66
2	2.92	4.30	9.92
3	2.35	3.18	5.84
4	2.13	2.78	4.60
5	2.02	2.57	4.03
6	1.94	2.45	3.71
7	1.89	2.36	3.50
8	1.86	2.31	3.36
9	1.83	2.26	3.25
10	1.81	2.23	3.17
12	1.78	2.18	3.05
14	1.76	2.14	2.98
16	1.75	2.12	2.92
18	1.73	2.10	2.88
20	1.72	2.09	2.85
30	1.70	2.04	2.75
50	1.68	2.01	2.68
∞	1.64	1.96	2.58

Tabella 9.2. Valori di *t*-Student in funzione di gradi di libertà del sistema (*n*-1) per livelli di confidenza del 90, 95.4 e 99 %.



10. H- DIMENSIONI DEL CAMPIONE E DELL'INCREMENTO

La norma UNI CEN/TR 13510_1/2013 riporta in appendice D le modalità di calcolo delle dimensioni del campione da prelevare e dei relativi incrementi. Nella maggior parte dei casi il calcolo non è agevole, in quanto come input è richiesto il valore del 95 percentile delle dimensioni delle particelle costituenti la popolazione da campionare. Si tratta di un dato che è ovviamente impossibile da ottenere (a meno di non eseguire un adeguato campionamento) e pertanto bisogna adottare una soluzione semplificata che sia cautelativa: anziché il 95 percentile si considererà il valore massimo delle dimensioni delle particelle così come stimabile dall'esame visivo del rifiuto.

10.1 dimensioni minime dell'incremento

Si rammenta che l'incremento una unità di rifiuto prelevato che, unito ad altri incrementi, va a formare il campione composito.

Le dimensioni minime dell'incremento devono soddisfare i seguenti requisiti:

- materiali con dimensioni massime delle particelle (D_{\max}) superiori o uguali a 0,3 cm. Larghezza, altezza e lunghezza dell'attrezzatura di campionamento devono essere almeno uguali a tre volte le dimensioni "massime" delle particelle. Se ρ è la densità apparente del materiale in g/cm^3 , e D_{\max} è espresso in cm, la massa minima in grammi dell'incremento (M_{inc}) sarà:

$$M_{\text{inc}}(\text{g}) = 27\rho D_{\max}^3$$

- materiali con dimensioni massime delle particelle (D_{\max}) inferiori a 3 mm. Larghezza, altezza e lunghezza dell'attrezzatura di campionamento devono essere almeno 10 mm e la massa minima dell'incremento sarà:

$$M_{\text{inc}}(\text{g}) = \rho$$

È ovvio che quelli ottenuti dal calcolo sono valori minimi, nelle applicazioni pratiche gli incrementi sono notevolmente maggiori.

10.2 dimensioni minime del campione

Il calcolo proposto per la stima della massa minima del campione in grammi (M_{sam}) dalla UNI CEN/TR 15310_1/2013 è di seguito riportato (D_{95} è stato sostituito con D_{max}). Si tratta di una formula rigorosamente valida solo per particelle sferiche (caso ideale) ma che, trattandosi di una stima, può essere utilizzata anche per particelle non sferiche.

$$M_{sam} (g) = \frac{1}{6} \pi \cdot D_{max}^3 \cdot \rho \cdot g \frac{(1-p)}{CV^2 p}$$

- D_{max} è la dimensione massima delle particelle in cm;
- ρ è la densità apparente del rifiuto espressa in g/cm^3 ;
- p è la frazione delle particelle che contengono il parametro da analizzare;
- g è un fattore di correzione correlato alla distribuzione delle dimensioni delle particelle;
- CV è il coefficiente di variazione causato dall'errore di fondo che, come sopra visto (sezione 9.1) corrisponde a $CV = 100 s/\bar{x}$ ("s" è la deviazione standard, " \bar{x} " il valore medio della variabile).

La formula richiede l'utilizzo tre parametri la cui stima è tutt'altro che banale. Particolarmente critica è la determinazione di "g" e "p". Il calcolo si può semplificare utilizzando parametri cautelativi che portino a campioni più grandi.

In particolare la UNI CEN/TR 15310_1/2013 prevede che g vari da 0,25 a 1 a seconda della distribuzione delle dimensioni delle particelle⁷ e quindi, cautelativamente, non conoscendo la distribuzione delle particelle si può utilizzare il valore $g=1$ che comporta un campione più grande.

Anche p non è valutabile, perché bisognerebbe conoscere la granulometria del rifiuto e la distribuzione degli inquinanti in funzione della granulometria. Dalla formula si vede che maggiore è p minore è la massa del campione e quindi nel calcolo può essere utilizzato un valore molto basso, ad es. 0,1, che porta ad un campione più grande. In sintesi ciò significherebbe ipotizzare, per quanto attiene esclusivamente alle dimensioni del campione, che le sostanze da caratterizzare nel rifiuto siano contenute solo nel 10% delle particelle campionate.

Per quanto concerne di variazione, CV , la UNI CEN/TR 15310_1/2013 suggerisce di utilizzare il valore di 0,1.

⁷ Ad esempio se il rapporto tra la percentile 95 e 5 delle dimensioni delle particelle $D_{95}/D_5 > 4$ allora $g=0.25$, se $D_{95}/D_5 = 1$ allora $g=1$.



Applicando queste semplificazioni la massa del campione si ottiene:

$$M_{\text{sam}} (\text{g}) = 471 D_{\text{max}}^3 \rho$$

Naturalmente qualora si abbiano rifiuti di grossa pezzatura e risultino masse improponibili, bisognerà riconsiderare l'approssimazione di porre $P = 0,1$.

ATTENZIONE:

Se la massa del campione così determinata risulta superiore alla massa che si ottiene dal prodotto tra numero di incrementi scelti e massa degli incrementi, quest'ultima deve essere aumentata.

Viceversa se la massa del campione determinata dal calcolo risulta inferiore a quella derivante dal prodotto tra massa dell'incremento e numero di incrementi, quest'ultima sarà considerata come massa minima del campione.

11. I- CAMPIONI COMPOSITI O INDIVIDUALI

La tipologia di accertamenti che ILVA deve condurre sui suoi rifiuti per stabilirne le caratteristiche finalizzate all'avvio a smaltimento o recupero, richiede una stima affidabile della concentrazione media dei vari componenti, nonché una adeguata valutazione della affidabilità (confidenza e precisione) e della variabilità del materiale stesso, sono sicuramente necessari vari campioni per ogni giacitura di rifiuti, a quanto è dato di sapere costituiti da grandi masse.

Se i rifiuti sono in cumuli sarà necessario prevedere il prelievo di campioni compositi, per depositi di big bag, invece, possono essere prelevati campioni individuali da ognuno dei big bag selezionati per il campionamento.



12. L- NUMERO DI CAMPIONI E UBICAZIONE PRELIEVI

Per caratterizzare un rifiuto è necessario esaminare almeno un opportuno numero minimo “n” di campioni. Tale numero minimo di campioni dipende dalla precisione richiesta nella stima della concentrazione degli inquinanti e ovviamente dipende da inquinante a inquinante.

Per calcolare n si considera che l'errore standard o errore della media è dato da: $SE(\bar{x}) = s/\sqrt{n}$

Se vogliamo una precisione assoluta pari a “d” (ad es in mg/kg) con livello di confidenza C= 90%

$$a = 1 - \left(1 - \frac{C}{100}\right) / 2 = 0,95$$

siccome la precisione è stata definita come metà dell'intervallo di confidenza si avrà:

$$d = \frac{\left(\bar{x} + z_a \frac{s}{\sqrt{n}}\right) - \left(\bar{x} - z_a \frac{s}{\sqrt{n}}\right)}{2} = z_a \frac{s}{\sqrt{n}} \quad \text{e quindi, esplicitando per “n”} \quad n = \frac{z_a^2}{d^2} s^2$$

La deviazione standard della popolazione può essere suddivisa nelle sue componenti dovute a: deviazione standard all'interno di un campione composito “s_w”, deviazione standard tra i compositi “s_b” e deviazione standard analitica “s_e”. Si può quindi stimare il numero dei campioni necessari come:

$$n = \frac{z_a^2}{d^2} \left(\frac{s_w^2}{m} + s_b^2 + s_e^2 \right)$$

Questa è anche la formula riportata nella UNI CEN/TR 15310_1/2013 che però, se il numero dei campioni non è infinito (come sempre accade), rappresenta solo un'approssimazione in quanto al posto della variabile z bisognerebbe sostituire il t-Student riportato in tabella 9.1, in particolare t_{n-1}. Se per un livello di confidenza del 90% si utilizza z al posto di t, si commette un errore del 30% con 10 campioni e del 15% con 20 campioni. Se, come consuetudine si prende un numero di campioni notevolmente maggiore del numero minimo calcolato con la formula sopra riportata (ad esempio il 50% in più), l'errore è ininfluenza, in caso contrario bisogna utilizzare t_{n-1} e la procedura di calcolo di seguito riportata.

Il valore di t dipende da n, che però non è noto finché non viene fissato t. Si procede adottando un valore iniziale di t_{n-1} corrispondente a n = ∞, si calcola “n”, si individua nella tabella 9.2 il nuovo

t_{n-1} , lo si inserisce nella formula e si ottiene un nuovo valore di n . La procedura continua finché il valore di “ n ” non cambia più.

Come visto, per determinare la numerosità campionaria è necessario utilizzare valori di deviazione standard stimati e imporre la precisione assoluta che si intende ottenere con il programma di prova. Questi valori variano da inquinante a inquinante e quindi il calcolo dovrebbe essere eseguito per tutti i parametri analitici da determinare: la numerosità campionaria da adottare sarà la massima tra quelle così ottenute. Si tratta di una lunga procedura che può essere semplificata con un adeguato foglio di calcolo. In alternativa la valutazione di “ n ” può essere eseguita solo per i parametri che più degli altri caratterizzano il rifiuto o per quelli con valori prossimi ai limiti di legge e per i quali è richiesta una elevata precisione (“ d ” piccolo). È anche opportuno considerare i parametri che mostrano elevata deviazione standard.

Qualora non siano disponibili dati pregressi sui rifiuti, è necessario procedere a caratterizzazioni preliminari che, se effettuate in maniera adeguata, potranno poi essere incluse nel piano di campionamento finale e che quindi non comporteranno un aggravio di costi. I punti di prelievo andranno distribuiti il più possibile in maniera regolare nella massa di rifiuti.

I risultati d’analisi consentiranno di calcolare il valore reale della numerosità campionaria e quindi i campioni da prelevare in aggiunta a quelli dell’indagine preliminare.

Si ribadisce l’opportunità di adottare una un numero di campioni maggiore di quello minimo, specialmente in caso di notevoli masse di rifiuti. Un incremento del 50% è sicuramente sufficiente ad assicurare un’adeguata caratterizzazione.

Nel caso si abbia a che fare con rifiuti in big bag o fusti, è poi opportuno verificare che il numero di campioni prescelto rispetti il valore minimo di cui alla tabella n. 1 del quaderno CNR-IRSA n. 64 riportati nella seguente tabella n. 12.1 (radice cubica del limite massimo).

Contenitori in deposito	Contenitori da campionare
2-8	2
9-27	3



29-64	4
65-125	5
126-216	6
344-512	8
513-724	9
725-1000	10

Tabella 12.1. Quaderno CNR-IRSA n. 64 (appendice). Numerosità campionaria nel caso di rifiuti in fusti o big bag.

Stabilito il numero di campioni da prelevare, per ogni sottopopolazione è necessario determinare quale debba essere l'ubicazione dei punti di prelievo.

Nel caso di campionamento causale la scelta è, appunto, casuale. Se invece il campionamento è sistematico è possibile suddividere l'ammasso o i big bag in tante ipotetiche maglie quadrate e prelevare all'interno di ogni maglia (ad esempio al centro) il campione da sottoporre ad analisi.

Per rifiuti con evidenti disomogeneità stratificate, si dovrà procedere a un campionamento stratificato; ogni strato sarà considerato come sottopopolazione e la posizione dei punti di prelievo sarà scelta secondo un approccio sistematico o casuale per ogni strato.



13. SICUREZZA

Nel piano di campionamento devono essere riportate tutte le precauzioni di sicurezza al fine di tutelare la salute del personale addetto. Laddove sia noto il processo che produce i rifiuti, è possibile reperire informazioni sui costituenti del rifiuti utilizzando la scheda tecnica di sicurezza delle materie prime del ciclo produttivo di provenienza. In aggiunta a ciò, prima del campionamento è necessario che gli addetti alla sicurezza eseguano un'approfondita valutazione dei rischi e identifichino le precauzioni per proteggere il personale e ridurre al minimo i rischi. Ovviamente è indispensabile che durante tutte le procedure il personale addetto utilizzi i necessari Dispositivi di Protezione Individuali.

14. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE DI LABORATORIO

I vari incrementi di rifiuto solido prelevati devono essere riuniti e adeguatamente omogeneizzati per la preparazione del campione composito (campione primario) dal quale, previo pretrattamento, devono essere prelevati i campioni di laboratorio. Tutte queste operazioni devono essere eseguite in un'area adeguatamente attrezzata e riparata, trasferendo i rifiuti sul pavimento adeguatamente protetto con un foglio di plastica.

Il rifiuto deve essere trasferito sul pavimento a mezzi di badile (almeno 20 badilate), lo si distribuisce uniformemente per identificare tutti gli aggregati di grandi dimensioni e utilizzando la base del badile o la testa di una mazza si riducono le dimensioni degli aggregati. Si procedere a quindi all'omogeneizzazione manuale, al termine della quale il rifiuto deve essere ammucciato in cumulo conico.

Per eseguire il sottocampionamento, che consente di estrarre dal campione primario i campioni più piccoli da inviare in laboratorio, la norma UNI 10802 prevede procedure manuali o meccaniche. Queste ultime sono utilizzabili solo per campioni secchi e pertanto raramente, in realtà. Tra i metodi manuali sono previsti il metodo della lunga striscia e del badile alternato e il metodo della creazione di coni e quartatura. Quest'ultimo sarà di seguito descritto.

14.1 Creazione di coni e quartatura

Il procedimento è adatto alla produzione di sotto-campioni fino a 1 kg circa.

- Dopo le procedure preliminari e la riduzione degli agglomerati, creare con la pala una pila a forma di cono sulla copertura di protezione del pavimento, depositando ogni "badilata" di materiale su quella precedente. Per i campioni maggiori di 500 kg, si utilizza generalmente una pala meccanica. La manipolazione manuale è preferibile per i campioni di dimensioni minori di 100 kg;
- Miscelare accuratamente l'intero campione quando è sul pavimento, rivoltandolo in modo da formare un nuovo cono adiacente al primo. Ripetere questa operazione tre volte. Per formare nuovi coni, depositare ogni pala di materiale sulla cima del nuovo cono in modo tale che il campione scenda lungo i lati del cono e sia distribuito uniformemente in maniera da miscelare le particelle di dimensioni diverse;

- Appiattare con la pala il terzo in modo da formare un cumulo piatto, di spessore e diametro uniformi. L'altezza dovrebbe essere minore o uguale all'altezza della pala o del badile utilizzato;
- Quartare il mucchio piatto lungo le due diagonali ad angolo retto, manualmente o con una croce di metallo;
- Dividere in quattro parti il cumulo piatto lungo le due diagonali che si intersecano agli angoli retti utilizzando un badile inserito verticalmente nel materiale oppure con la croce di metallo;
- Scartare una coppia di quarti opposti e depositare con il badile il materiale rimasto formando una scorta;
- Controllare se la massa del materiale scartato è uguale a metà della massa del sotto-campione prima della suddivisione, consentendo una variazione massima di $\pm 10\%$ (m/m) tra il materiale scartato e quello da dividere ulteriormente. Se questa condizione non è soddisfatta, il materiale scartato dovrebbe essere ricombinato e miscelato di nuovo, per ripetere la suddivisione;
- Ripetere il processo di miscelazione e suddivisione in quattro parti fino a che il volume del sotto-campione rimanente sia uguale alle dimensioni desiderate;
- Trasferire il sotto campione in un appropriato contenitore.

14.2 Confezionamento

Raccogliere i campioni per l'analisi inorganica in contenitori di plastica, bottiglie, vaschette di polietilene a bassa densità, sdacchetti di polietilene pesante. Raccogliere i campioni per l'analisi organica in contenitori di vetro scuro. I campioni dovranno essere conservati nelle condizioni stabilite dal laboratorio che eseguirà le analisi.

Associare un codice chiaramente leggibile, unico e non ambiguo a ciascun contenitore per campioni scrivendolo direttamente sul contenitore oppure applicando un'etichetta adesiva. Marcare sull'etichetta tutte le informazioni necessarie per l'identificazione non equivoca del campione :

- estremi dell'organizzazione che ha effettuato il campionamento;



- brevissima descrizione del campione ed eventuale identificazione dei rischi connessi alla sua manipolazione;
- codice del campione come riportato sul verbale;
- data del prelievo;
- indicazioni sull'area dove si è svolto il prelievo;
- dati del prelevatore
- firma del prelevatore.

A tutte le eventuali parti deve essere notificata la presenza di sostanze pericolose.

14.2 Catena di custodia

Ciascun campione deve essere accompagnato dal documento “catena di custodia” organizzato in modo che ciascuno che riceve i campioni in custodia compili una parte del documento in successione temporale. Ogni parte deve contenere la data di presa in carico e la data di scarico, le indicazioni del responsabile e la sottoscrizione che le condizioni di stoccaggio (esplicitate) siano state rispettate. All'inizio del documento deve essere indicato se la catena si riferisce ad un solo contenitore, ad un solo campione, a tutti i campioni (elencati così come ciascun contenitore) di una data campagna di prelievo.

Modulo per il conferimento dei campioni in laboratorio

Con questo documento si crea un collegamento tra ogni singola aliquota di campione e il percorso analitico in laboratorio. Per ciascuna aliquota occorre indicare: i parametri da analizzare (anche eluati); il metodo di analisi; il limite di rivelabilità da raggiungere (ed altre misure quantitative del metodo, quando necessario); se l'aliquota sia stata sottoposta a pretrattamenti (riduzione di volume, filtraggio, trattamenti di conservazione ed altro). Anche questo modulo deve essere allegato ai campioni conferiti in laboratorio.

15. PREPARAZIONE DEL PIANO DI CAMPIONAMENTO

Le nozioni discusse nelle precedenti sezioni, consentono di preparare un piano di campionamento conforme alla UNI EN 10802/2013 per rifiuti solidi in big bag e in cumuli. A tal fine l'appendice n. 2 contiene un dettagliato schema da seguire che contempla tutte le informazioni richieste. In appendice n. 3 e 4 sono rispettivamente riportati il modulo di descrizione del campione (verbale di campionamento) e il modulo catena di custodia, da allegare al piano di campionamento.

La criticità maggiore nella preparazione del piano di campionamento è sicuramente legata alle informazioni preliminari sulle caratteristiche del rifiuto da campionare, indispensabili per stabilire il numero minimo di campioni necessari alla sua caratterizzazione. Come visto nella precedente sezione n. 12, la derivazione statistica di questo importante parametro, richiede la conoscenza approssimata della deviazione standard all'interno del composito (in caso di campionamento composito), tra i compositi e della metodica analitica:

$$n = \frac{z_a^2}{d^2} \left(\frac{s_w^2}{m} + s_b^2 + s_e^2 \right)$$

La definizione dei primi due parametri richiede l'esecuzione di un elevato numero di analisi che, nel caso della deviazione standard all'interno del composito non sono successivamente utilizzabili. Considerando che tutta la procedura è di fatto un'approssimazione, che il contributo della variabilità all'interno del composito è sicuramente inferiore rispetto a quella tra compositi e che nella formula per il calcolo di "n" è divisa per il numero degli incrementi (m), una accettabile semplificazione consiste nel considerare la variabilità all'interno del composito "s_w" uguale a quella tra i compositi "s_b". Tale approssimazione comporta un aumento di n e quindi è sicuramente accettabile. È poi comunque necessario incrementare di almeno il 50% il numero dei campioni, al fine di rendere trascurabile l'approssimazione di utilizzare la variabile z al posto del t-Student.

- 4) Associare a ciascuna classe il numero di valori di concentrazione che in essa cadono; si ottiene così la frequenza assoluta dei valori di ciascuna classe.
- 5) Trasformare i valori assoluti di frequenza in valori relativi, calcolando la percentuale rispetto al totale delle frequenze osservate.
- 6) Costruire la distribuzione di frequenze relative cumulate (ottenute sommando progressivamente i valori relativi di distribuzione osservati nelle varie classi). La distribuzione viene riportata in un diagramma semilogaritmico, nel quale le frequenze cumulate sono riportate sulle ordinate e i confini superiori delle classi di cui al punto 2) sulle ascisse.
- 7) Nel caso di una distribuzione normale, i punti presentano un andamento rettilineo; nel caso di una distribuzione non normale, i punti non hanno un andamento lineare.

APPENDICE 2

INFORMAZIONI DEL PIANO DI CAMPIONAMENTO

INFORMAZIONI GENERALI

Responsabile del piano di campionamento e del progetto	
Eventuali altre parti interessate.	
Produttore/proprietario del rifiuto.	ILVA S.p.A. in A.S.
Attività interna a ILVA che ha originato il rifiuto	
Società che eseguirà il campionamento	
Generalità di chi eseguirà il campionamento	

OBIETTIVI DEL PIANO DI CAMPIONAMENTO

Caratterizzazione generale del rifiuto ai fini della classificazione	<input type="checkbox"/>
Verifica dell'eventuale pericolosità (voci a specchio) e conferma codice CER	<input type="checkbox"/>
Idoneità al recupero	<input type="checkbox"/>
Idoneità allo smaltimento	<input type="checkbox"/>

LIVELLO DI PROVE NECESSARIO

Verifica conformità all'allegato n. 1, sub 1 del D.M. 5/2/1998 (avvio a recupero in procedura semplificata di rifiuti non pericolosi);	<input type="checkbox"/>
Verifica conformità ingresso a specifico impianto di recupero autorizzato in procedura ordinaria (desumibili dall'atto di autorizzazione dell'impianto stesso);	<input type="checkbox"/>
Verifica requisiti di cui al D.M. 27/09/2010, per lo smaltimento in discarica;	<input type="checkbox"/>
Verifica conformità ingresso a specifico impianto di smaltimento autorizzato in procedura ordinaria (desumibili dall'atto di autorizzazione dell'impianto stesso);	<input type="checkbox"/>
Verifica conformità a eventuali normative estere (nel caso di spedizione transfrontaliere dei rifiuti).	<input type="checkbox"/>

PARAMETRI DA ANALIZZARE

Allegare al piano di campionamento l'elenco di tutti i parametri analitici da analizzare a seconda del livello di prove previsto.

INFORMAZIONE SUL RIFIUTO



Codice CER ipotizzato (se pericoloso con asterisco):	
Descrizione del codice CER	
Altra eventuale descrizione	
Caratteristiche fisiche del rifiuto: solido non polverulento; solido polverulento; fangoso pompabile; fangoso palabile; liquido, altro	
Possibili sostanze pericolose presenti	
Possibile destinazione del rifiuto	
Attuale ubicazione (indicare il luogo e le modalità di stoccaggio)	
Giacitura (cumulo, big bag, fusti)	
N (cumuli, big bag, fusti)	
Quantitativo del rifiuto (t)	
Superficie interessata	
Altezza dei cumuli	
Eventuali problemi di accesso alla massa da campionare	
Allegare piantina della giacitura dei rifiuti	
Indicazioni in merito alla disomogeneità del rifiuto	
Densità apparente	
Diametro massimo stimato delle particelle	
Distribuzione statistica: normale/lognormale (per il calcolo dei parametri statistici)	
Parametri caratteristici da utilizzare per il calcolo della numerosità campionaria (qualora non si utilizzi un programma di calcolo per la verifica su tutti i parametri da analizzare). "X"= parametro; "s"=deviazione standard stimata dalle analisi in atti	X=___ s=___ X=___ s=___ X=___ s=___

SCELTE DI CAMPIONAMENTO

Popolazione	Intera massa del rifiuto
Sottopopolazione (qualora non tutta la popolazione sia accessibile)	
Tipo di campionamento (casuale, sistematico, stratificato casuale, stratificato sistematico)	
Tipo di campione:	singolo <input type="checkbox"/> composito <input type="checkbox"/>
Parametro statistico scelto	Media e deviazione standard



Livello di confidenza	90%
Precisione richiesta	
Dimensione minima dell'incremento	
Dimensione scelta per l'incremento	
Numero incrementi per campione composito (da scegliere)	
Dimensione minima del campione	
Dimensione scelta per il campione	
Numero minimo di campioni	
Numero scelto di campioni	
Scala (sottopopolazione/numero campioni)	
Ubicazione dei punti di prelievo (allegare mappa)	

DETTAGLI OPERATIVI

Modalità e attrezzatura utilizzata per i prelievi	
Procedure di sicurezza	
Data di campionamento	
Procedura di campionamento (menzionare anche la scheda rifiuto in appendice D alla UNI EN 10802)	
Sottocampionamento (preparazione del campione di laboratorio)	
Eventuali analisi da fare in situ	
Confezionamento dei campioni (recipienti, quantità, etc.)	
Conservazione	
Trasporto	
Laboratorio d'analisi (ragione sociale e indirizzo)	



APPENDICE 3

MODULO DESCRIZIONE CAMPIONE

Sigla del campione (riferimento etichetta) _____

Produttore o proprietario del rifiuto	ILVA S.P.A. in Amministrazione Straordinaria Stabilimento di Taranto Via Appia Km 648 - 74123 Taranto
Identificazione del campione	
Persone responsabili con recapito telefonico	
Data e ora del campionamento	
Luogo di prelievo	
CER del rifiuto	
Pericoloso (sì/no)	
Condizioni di stoccaggio (cumuli/big bag/etc.)	
Volume stimato	
Stato fisico apparente	
Colore	
Odore	
Presenza e tipi di fasi discrete evidenti	
Granulometria minima, media e massima stimata	
Tipo di campione (singolo/composito)	
Numero degli incrementi (se composito)	
Tipo di campionamento (sistematico/direzionale)	
Procedura di campionamento	
Metodo di omogeneizzazione e riduzione del campione	
Quantità campione primario raccolto	
Confezioni che costituiscono il campione ridotto e loro descrizione (contenitore, quantitativo, destinazione analitica)	
Modalità di imballaggio e conservazione	
Tempo massimo di conservazione prima dell'analisi	



Laboratorio incaricato delle prove e persona di riferimento	
Finalità della caratterizzazione analitica	
Elenco delle analisi (allegato)	
Nome, firma e affiliazione del responsabile del campionamento	



APPENDICE 4

MODULO CATENA DI CUSTODIA