

1030. Metodi di campionamento

Il campionamento può definirsi come l'operazione di prelevamento della parte di una sostanza di dimensione tale che la proprietà misurata nel campione prelevato rappresenti, entro un limite accettabile noto, la stessa proprietà nella massa di origine. In altre parole, il fine ultimo del campionamento ambientale è sempre quello di consentire la raccolta di porzioni rappresentative della matrice che si vuole sottoporre ad analisi. Il campionamento costituisce quindi la prima fase di ogni processo analitico che porterà a risultati la cui qualità è strettamente correlata a quella del campione prelevato. Per tale motivo, il campionamento è una fase estremamente complessa e delicata che condiziona i risultati di tutte le operazioni successive e che di conseguenza incide in misura non trascurabile sull'incertezza totale del risultato dell'analisi.

Gli studi disponibili mettono in evidenza che l'incertezza associata al campionamento può contribuire anche per il 30-50% all'incertezza associata al risultato analitico finale ed è di gran lunga più elevata rispetto all'incertezza associata alla fase analitica (circa il 5%).

Numerose fonti di incertezza possono influire sui risultati di analisi ambientali. La Tab. 1 riassume in modo schematico le principali fasi di un'analisi ambientale, le possibili fonti di incertezza ed un indice qualitativo per valutare quanto la specifica fase possa gravare sull'incertezza finale.

Tabella 1: Fasi dell'analisi ambientale, possibili fonti di incertezza e indice qualitativo per valutare quanto la procedura eseguita possa gravare nella valutazione dell'incertezza finale di una misura analitica

Fase	Sorgente di incertezza	Indice qualitativo di incertezza
Pianificazione		
Definizione dell'area	Variabilità spaziale, eterogeneità	Alto
Metodo di campionamento	Rappresentatività statistica, contaminazione o perdite	Alto, parzialmente controllabile
Numero dei campioni	Rappresentatività statistica	Alto
Massa del campione	Rappresentatività statistica	Basso
Tempistica	Variabilità temporale	Alto
Campionamento		
Condizioni ambientali	Irriproducibilità	Molto alto
Imballaggio del campione	Contaminazione o perdite	Controllabile
Conservazione del campione	Perdite per metabolismo, volatilizzazione ecc. (in particolare relativamente a campioni di acqua, aria e tessuti animali)	Medio
Trasporto	Contaminazione e perdite per metabolismo, volatilizzazione (in particolare per i campioni di suolo e acqua)	Alto
Immagazzinamento	Contaminazione o perdite, metabolismo, alterazione della forma e del peso originari, speciazione, solubilità	Alto
Preparazione del campione		
Pulizia, lavaggio	Contaminazione o perdite per lisciviazione	Alto
Essiccazione	Perdite, contaminazione	Medio
Omogeneizzazione	Contaminazione	Alto
Sottocampionamento	Eterogeneità, distribuzione delle particelle e dell'analita	Medio
Pretrattamento	Contaminazione a causa dei reagenti o del contenitore del campione, precipitazione, perdite per adsorbimento	Controllabile

segue

segue

Fase	Sorgente di incertezza	Indice qualitativo di incertezza
Analisi	Strumenti settati in maniera errata, interferenze fisiche e chimiche nella fase di taratura	Medio - Basso
Valutazione dei dati	Noncuranza delle distribuzioni asimmetriche, della naturale variabilità	Medio - Alto

2. Il piano di campionamento

La predisposizione del piano di campionamento, finalizzato alla raccolta di una serie di campioni rappresentativi risulta fondamentale per una corretta descrizione del fenomeno investigato.

La definizione degli obiettivi del campionamento (ricerca, monitoraggio, controllo, ecc.) è una fase cruciale di tutto il processo analitico, in quanto rappresenta un fattore condizionante l'intero approccio sperimentale che comprende la scelta del numero e della localizzazione dei punti di campionamento, la determinazione della frequenza, della durata e delle procedure di prelievo, nonché il successivo trattamento dei campioni e la scelta delle più adeguate metodiche analitiche da utilizzare.

La predisposizione di un piano di campionamento, che conduca ad una serie di campioni rappresentativi del fenomeno da descrivere, implica oltre ad una conoscenza preliminare del sistema da analizzare, una chiara definizione degli obiettivi da perseguire.

L'analisi può essere finalizzata alla verifica del rispetto di limiti, alla definizione della variabilità spaziale e/o temporale di uno o più parametri, al controllo di scarichi accidentali od occasionali, alla determinazione di parametri di processo, alla caratterizzazione fisica, chimica o biologica di un ambiente.

Dal punto di vista analitico, la rappresentatività del risultato dipende dal numero di campioni prelevati. Tale numero può essere definito statisticamente in base a criteri dipendenti dagli obiettivi di qualità e dalla ripetibilità del metodo. Generalmente, però, il numero di campioni ricavati in base a considerazioni statistiche è poco realistico, perché porta spesso ad un numero di prelievi non sostenibile rispetto alle risorse economiche, umane e laboratoristiche disponibili. Il calcolo statistico è basato, inoltre, su alcune assunzioni che non sempre possono essere accettate a priori (in particolare in campo ambientale), come quella della normalità della distribuzione dei valori misurati. Dal punto di vista pratico, il numero di repliche può rappresentare un giusto compromesso tra le esigenze della rappresentatività analitica e le risorse disponibili.

Il campione dovrà inoltre essere:

- prelevato in maniera tale che mantenga inalterate le proprie caratteristiche fisiche, chimiche e biologiche fino al momento dell'analisi;
- conservato in modo tale da evitare modificazioni dei suoi componenti e delle caratteristiche da valutare.

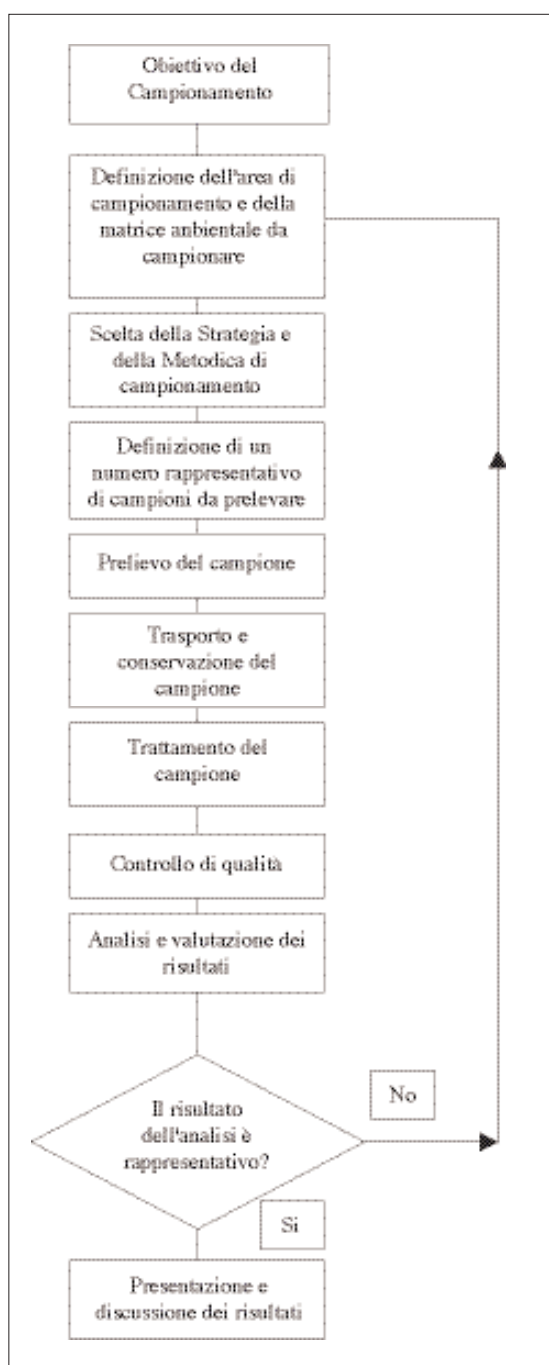
Fissati gli obiettivi del prelievo, le operazioni di campionamento devono essere effettuate sulla base di uno specifico "Piano di campionamento", che deve programmare nel dettaglio le operazioni di campionamento secondo criteri e disposizioni che in alcuni casi sono stabilite da normative tecniche di riferimento. Il campionamento, essendo parte integrante dell'intero procedimento analitico, deve essere effettuato da personale qualificato e nel rispetto della normativa in materia di sicurezza del lavoro.

Un piano di campionamento deve quindi prevedere:

- la definizione dell'obiettivo;
- la descrizione del sito di campionamento;
- la strategia di campionamento;

- l'indicazione delle matrici da campionare;
- le metodiche di campionamento;
- la numerosità dei campioni;
- la durata del campionamento;
- la frequenza del campionamento;
- il numero di addetti e delle loro competenze necessarie per la conduzione del campionamento;
- la pianificazione logistica del campionamento (mezzi di trasporto, luoghi di accesso, ecc.);
- le modalità di trasporto dei campioni;

- la conservazione dei campioni;
- il controllo di qualità;
- la pianificazione della sicurezza sul lavoro;
- la definizione del tipo di documentazione che deve essere utilizzato durante tutto il programma di campionamento.



La documentazione del campione prelevato dovrà altresì includere lo scopo del campionamento, la descrizione del luogo del prelievo, l'ora ed il giorno del prelievo, le caratteristiche del campione, le precauzioni necessarie alla conservazione, l'identificazione del campione, l'identificazione degli operatori e delle analisi che devono essere fatte. La quantità da prelevare dal campione per le analisi dipende dalla tecnica analitica e dai limiti di sensibilità richiesti.

Il piano di campionamento è strutturato quindi secondo una sequenza molto articolata di operazioni, rappresentata in maniera sintetica tramite il diagramma di flusso di Fig. 1. Mutare "in corso d'opera" la strategia del piano di campionamento, in assenza anche di una qualsiasi registrazione delle modifiche apportate, può avere conseguenze che possono inficiare profondamente la confrontabilità dei risultati.

Spesso trascurate, le variabili climatiche, idrologiche, morfometriche ecc., assumono in certi casi un'importanza chiave nella interpretazione dei risultati. Un caso particolare di variabile strettamente legata alla fase di prelievo è la definizione esatta della posizione geografica del punto di raccolta dei campioni. Sia nel caso di fiumi, ma ancor più nel campionamento di laghi o acque sotterranee, è indispensabile registrare su carte geografiche di scala appropriata (1:10.000 o 1:25.000) le coordinate del luogo di prelievo. Questa operazione una volta complessa oggi giorno viene

Figura 1: Diagramma di flusso del campionamento e analisi ambientale.

effettuata in modo semplice mediante strumenti di posizionamento satellitare (Global Position System, GPS) alla portata di chiunque. Anche la corretta misura della profondità del punto di prelievo rappresenta una variabile di campo significativa per interpretazioni successive della validità e/o rappresentatività del campionamento.

Oltre a quelle prima indicate, oggi sono ormai facilmente ottenibili anche misure dirette in campo di variabili ambientali (conducibilità, pH, ossigeno, temperatura, clorofilla, ecc.), che sono utili per orientare e migliorare le operazioni di prelievo. L'utilità maggiore dei sistemi di misura in tempo reale è comunque costituita dalla possibilità di acquisire un numero elevato di misure in tempi molto brevi rispetto ai sistemi tradizionali. In un ambiente fluviale è ad esempio possibile effettuare transetti tra le rive che in pochi minuti forniscono centinaia di misure. In questi casi si è in grado di individuare facilmente la presenza di un "plume" dovuto alla non completa miscelazione di due masse d'acqua, che possono differire per contenuto termico, per i soluti o per gli inquinanti trasportati, orientando quindi le modalità di prelievo. In un ambiente lacustre si possono invece condurre profili verticali mediante sonde multiparametriche che permettono di ottenere misure ad intervalli di frazioni di metro, che sono di grande utilità per identificare le diverse stratificazioni (termiche e chimiche) presenti. Nel caso di acque sotterranee, infine, l'uso di metodi di misura in tempo reale è raccomandato per il controllo delle operazioni di spurgo dei piezometri di prelievo dei campioni, per identificare eventuali traccianti salini utilizzati per verificare i movimenti delle acque di falda, ecc.

Le strategie di campionamento possono essere:

- casuali;
- stratificate;
- sistematiche;
- preferenziali o ragionate.

Per campionamento "*casuale*" (random) si intende un prelievamento senza "bias", cioè senza derive tendenziose, ma non "a casaccio". I singoli prelievamenti dovrebbero avere la stessa probabilità d'includere tutti i componenti delle soluzioni in esame. Questa tecnica si utilizza con soluzioni omogenee, per la misura di alcune proprietà fisiche e chimiche e quando non si abbiano sufficienti informazioni.

Nel campionamento "*stratificato*" l'intera area in esame è suddivisa in sottoaree, da ciascuna delle quali è tratto un campionamento sistematico o casuale semplice. Si ricorre ad un tale procedimento qualora si voglia effettuare un'inferenza statistica su ciascuna sottoarea separatamente.

Il campionamento "*sistematico*" è la tecnica più comune e consiste nel prelievamento del campione ad intervalli (di tempo o di spazio) predeterminati nel piano di campionamento. Rispetto al campionamento casuale, il campionamento sistematico permette una distribuzione maggiormente uniforme dei punti di campionamento e in generale, rappresenta il miglior schema per l'applicazione della geostatistica.

Il campionamento "*preferenziale* o *ragionato*" è quello che, attraverso esperienze dirette vissive in campo o in base ad esperienze del passato, conoscenza dei luoghi, esperienza dell'operatore, condizioni fisiche locali ed informazioni raccolte permette di definire in modo appunto "ragionato" i siti di prelievo.

Ci sono poi combinazioni tra le strategie sopra elencate, del tipo: casuale preferenziale, casuale stratificato, sistematico stratificato, sistematico casuale e sistematico preferenziale.

La scelta della strategia dipende anche dall'utilizzazione prevista dei dati: i campioni per scopi legali dovrebbero essere preferibilmente casuali ed avere una elevata numerosità; i campioni per studi di ricerca possono essere più efficaci e rappresentativi se prelevati mediante un tipo di campionamento preferenziale o sistematico. Spesso una combinazione dei diversi tipi è l'approccio migliore.

Per campionamento "*istantaneo*" si intende il prelievo di un singolo campione in un'unica soluzione in un punto determinato ed in un tempo molto breve. Il campionamento istantaneo è da considerarsi rappresentativo delle condizioni presenti all'atto del prelievo ed è consigliabile per controllare scarichi accidentali e/o occasionali di brevissima durata. Si può utilizzare tale tipo di campionamento anche per altri tipi di scarico e per le seguenti finalità:

- controlli estemporanei derivanti da necessità contingenti o per determinare effetti istantanei sull'ambiente ricettore;
- controllo delle escursioni dei valori di parametri in esame nel caso di scarichi a composizione variabile;
- controllo di parametri particolari, quali temperatura, ossigeno disciolto, pH, solfuri, cianuri liberi e altri, i valori dei quali possono essere modificati nel corso di un campionamento prolungato.

Il campionamento "medio" consiste nell'ottenere un campione effettuando prelievi in un dato intervallo di tempo (ad esempio ogni 3, 6, 12, 24 ore) in maniera continua o discontinua, proporzionale o non alla portata dell'effluente. La scelta della durata del campionamento, del numero dei prelievi e della loro frequenza sarà stabilita in funzione della variabilità delle caratteristiche quali-quantitative dell'effluente. Si distingue in:

- campionamento "medio-composito". Viene realizzato mescolando un numero di campioni istantanei prelevati ad opportuni intervalli di tempo, in modo proporzionale o non alla portata;
- campionamento "medio-continuo". Viene effettuato prelevando in maniera continua e per un dato intervallo di tempo, una porzione dell'effluente, proporzionale o non alla portata del medesimo.

Il D.Lgs. 152/99 richiede il prelievo di campioni medi per il controllo dei limiti per le acque reflue urbane (campioni medi ponderati nell'arco delle 24 ore) e per le acque reflue industriali (campioni medi prelevati nell'arco di tre ore).

3. La scelta delle apparecchiature per il campionamento

È importante tenere presente che nell'ambiente acquatico in generale i contaminanti tendono a distribuirsi tra la componente liquida e la componente solida sospesa (materiale in sospensione). Per convenzione, il materiale in sospensione è definito come il materiale solido che è trattenuto da filtri con porosità di 0,45 μm , mentre il materiale disciolto è quello che passa attraverso la membrana filtrante. La distribuzione tra la fase liquida e la fase solida sospesa è fortemente dipendente:

- dal tipo di contaminante;
- dalle caratteristiche chimico-fisiche delle acque e dalle proprietà superficiali del particolato;
- dalle caratteristiche idrologiche delle acque in esame;
- dal tempo intercorso tra l'immissione del contaminante nelle acque ed il campionamento e/o la determinazione del contaminante stesso.

Particolare cura dovrà essere prestata nella scelta del metodo di campionamento al fine di eliminare o ridurre al minimo qualsiasi fonte di contaminazione da parte delle apparecchiature di campionamento. La contaminazione del campione da parte delle apparecchiature di campionamento può rappresentare una rilevante fonte di incertezza da associare al risultato analitico. Deve essere quindi valutata la capacità di assorbire o rilasciare analiti da parte delle diverse componenti del sistema di campionamento (tubi, componenti in plastica o in metallo, ecc.).

Un ulteriore fattore che può condizionare la qualità di una misura di un campione ambientale, è rappresentato dal fenomeno di "cross-contamination". Con tale termine si intende il potenziale trasferimento di parte del materiale prelevato da un punto di campionamento ad un altro, nel caso in cui non venga accuratamente pulita l'apparecchiatura di campionamento tra un prelievo ed il successivo. È fondamentale pertanto introdurre nell'ambito del processo di campionamento una accurata procedura di decontaminazione delle apparecchiature.

4. Sistemi di campionamento

I sistemi di campionamento attualmente disponibili possono essere raggruppati in due principali categorie:

- sistemi per la raccolta di piccoli volumi di acque;
- sistemi per la raccolta e filtrazione "in situ" di grossi volumi di acqua (20÷2000 litri), funzionali ad indagini sul particolato.

4.1 Campionamento di piccoli volumi di acque

Questi sistemi permettono di raccogliere diverse aliquote di campioni in uno o più contenitori da sottoporre successivamente a filtrazioni ed analisi. Sono sistemi di semplice utilizzo e manutenzione anche da parte di operatori non specializzati.

Il prelievo del campione di acqua può essere effettuato con sistemi di campionamento costituiti da bottiglie verticali (bottiglia di Niskin) o orizzontali (Van Dorn) o tramite un campionatore automatico.

A. Le bottiglie Niskin e Van Dorn sono costituite da cilindri di materiale plastico le cui estremità sono aperte nella fase iniziale del campionamento e che possono essere chiuse alla profondità prestabilita del corpo idrico in esame, tramite l'invio di un messaggero. Il messaggero attiva un meccanismo che permette la chiusura di entrambe le estremità delle bottiglie. La capacità delle bottiglie è molto variabile: in genere i volumi prelevabili variano da 1 dm³ fino a 30 dm³. Questi sistemi forniscono un campione istantaneo e non prelievi integrati nel tempo e sono quindi rappresentativi solo della qualità dell'acqua al momento e nel sito puntuale in cui il campione di acqua è prelevato. Generalmente utilizzando questi sistemi di campionamento intercorre un certo periodo tra il campionamento e la successiva filtrazione del campione in laboratorio. Durante questo periodo la frazione più pesante del particolato in sospensione (particelle di dimensioni maggiori) può depositarsi sul fondo della bottiglia. Al fine di assicurare un campione omogeneo e rappresentativo delle acque in esame, particolari cautele dovranno essere prese in questo caso per non perdere la frazione più pesante del particolato in sospensione, sia durante l'apertura delle estremità delle bottiglie, sia nel caso in cui si voglia filtrare solo un'aliquota del campione raccolto con la bottiglia.

Nel caso in cui la componente solida sospesa non sia distribuita uniformemente nella colonna d'acqua, il campione raccolto con questi sistemi va riferito allo strato di colonna interessato dal campionamento e non a tutta la massa d'acqua. Campionatori del tipo a "bottiglia orizzontale" sono da preferire a campionatori verticali, nel caso in cui si vogliono caratterizzare forti gradienti verticali di variabili ambientali nella colonna d'acqua.

B. Il campionatore automatico permette il prelievo contemporaneo di più campioni di acqua e particolato a diverse profondità e/o in diverse posizioni. Questo sistema, a differenza di quanto avviene per le bottiglie Niskin o Van Dorn, permette di effettuare anche prelievi integrati in un periodo temporale abbastanza lungo. Esistono due tipi principali di campionatori automatici, uno dipendente dal tempo e l'altro dal volume. I campionatori dipendenti dal tempo prelevano campioni discreti, compositi e continui, ma ignorano le variazioni di flusso del corpo idrico in esame, mentre i campionatori dipendenti dal volume prelevano campioni discreti, compositi o continui, ma in modo dipendente dalle variazioni di flusso. La scelta dipende dall'obiettivo dell'indagine. I campionatori automatici richiedono un'alimentazione elettrica che può essere fornita da batterie ricaricabili o da un motogeneratore.

Se l'indagine richiede la separazione della frazione solida sospesa dalla componente liquida, i campioni di acqua raccolti con tutti i sistemi sopra descritti devono essere filtrati il più presto possibile dopo il campionamento. La filtrazione di un volume noto del campione di acqua è normalmente effettuata a temperatura ambiente, utilizzando filtri compatibili con il campione di acqua in esame.

In questi sistemi di campionamento, in genere si opera con prelievi sistematici di tipo istantaneo (*grab samples*), mentre, nel caso siano evidenti forti variazioni nel tempo o comunque sia necessario definire con maggiore certezza un valore medio che caratterizzi una variabile dell'ambiente acquatico in esame, si possono utilizzare campioni ottenuti per miscelazione di aliquote raccolte ad intervalli di tempo prestabiliti (*composite samples*). In casi particolari, come ad esempio gli ambienti lacustri, l'integrazione temporale viene sostituita da quella spaziale (*integrated samples*), raccogliendo aliquote di campione rappresentative di un'intera colonna o di una superficie acquatica. Tale operazione, che può essere effettuata sia in modo manuale discontinuo che in modo automatico continuo, permette di rappresentare una variabile con un valore integrato non dipendente direttamente dall'operatore. L'uso di campioni integrati, sebbene consenta solo valutazioni complessive, basate su medie temporali giornaliere, settimanali o mensili, sui meccanismi che governano il trasporto e la diffusione degli inquinanti, ha comunque il grande vantaggio di produrre un numero ridotto di campioni.

4.2 Campionamento e filtrazione "in situ" di grossi volumi di acque

Questi sistemi sono particolarmente indicati nel caso in cui sia necessario dover filtrare grossi volumi di acque (20÷2000 litri) per il recupero di materiale particolato e si dividono in tre principali categorie:

- filtrazione a flusso perpendicolare;
- filtrazione a flusso tangenziale;
- centrifugazione.

I campioni prelevati con questi sistemi contengono tutti i costituenti presenti nelle acque durante il periodo di campionamento considerato, ma non forniscono informazioni sulle variazioni di concentrazione della frazione solida sospesa, di concentrazione dei contaminanti associati alla frazione solida sospesa e di concentrazione dei contaminanti associati alla componente disciolta, avvenute durante il periodo di campionamento.

- A. I sistemi di filtrazione a flusso perpendicolare permettono la filtrazione di grandi volumi di acque (50÷2000 litri) in tempi relativamente brevi (100-200 litri/ora), utilizzando generalmente filtri a cartuccia (con estese superfici filtranti) e con porosità di 0,45 µm. Sono particolarmente indicati per la raccolta di contaminanti associati alla frazione solida sospesa.
- B. I sistemi di filtrazione a flusso tangenziale possono permettere la filtrazione di grandi volumi di acque (50÷700 litri) ed in questo caso la frazione solida è raccolta, a filtrazione ultimata, concentrata in un ridotto volume di acqua, senza essere associata a nessun supporto filtrante.
- C. I sistemi di prelievo per centrifugazione consentono di trattare minori quantità di acque (50÷200 litri) ed offrono generalmente gli stessi vantaggi dei sistemi di filtrazione a flusso tangenziale.

5. Conservazione del campione

Conservare un campione significa garantire la stabilità e la inalterabilità di tutti i suoi costituenti nell'intervallo di tempo che intercorre tra il prelievo e l'analisi. Questi aspetti non sono realizzabili al cento per cento; è però possibile ricorrere ad accorgimenti al fine di ridurre al minimo le alterazioni, salvaguardando la rappresentatività del campione. Un campione ambientale, nel momento stesso in cui viene separato e confinato in un recipiente non rappresenta più, a stretto rigore, il sistema di origine. Da quel momento il campione inizia a modificarsi fisicamente (evaporazione, sedimentazione, adsorbimento alle pareti del contenitore ecc.), chimicamente (reazioni di neutralizzazione, trasformazioni ossidative ecc.) e biologicamente (attacco batterico, fotosintesi ecc.).

Vari fattori di tipo meccanico concorrono inoltre all'alterazione della composizione del campione. Tra questi si ricordano l'imperfetta chiusura del contenitore ed il deposito o rilascio di sostanze sulle o dalle pareti del contenitore.

Per ovviare a questi inconvenienti e per ridurre entro limiti accettabili le variazioni delle caratteristiche del campione è necessario utilizzare contenitori costituiti da materiali scelti di volta in volta, in funzione del parametro da determinare.

La precipitazione dei metalli come idrossidi, l'adsorbimento dei metalli sulle superfici del contenitore, la formazione di complessi, la variazione dello stato di valenza di alcuni elementi, possono essere ritardati mediante l'aggiunta di stabilizzanti chimici e/o una idonea conservazione.

L'attività microbica, a cui è imputabile l'alterazione di alcuni parametri analitici (ad esempio COD, fosforo e azoto organici), può essere convenientemente ritardata mediante l'aggiunta di battericidi e/o ricorrendo alla refrigerazione.

Le Tab. 2 e 3 riportano alcune raccomandazioni per quanto riguarda i contenitori, i principali conservanti e i procedimenti più adatti per la migliore conservazione del campione dal momento del prelievo a quello dell'analisi. Le suddette tabelle fanno riferimento alle acque di scarico.

Per quanto attiene i tempi massimi intercorrenti tra il prelievo e l'analisi, indipendentemente dalle indicazioni riportate nelle suddette tabelle, è raccomandabile eseguire sempre le analisi sui campioni, il più presto possibile dopo la raccolta. Al fine di avere maggiori garanzie di stabilità del campione è opportuno, in tutti quei casi in cui l'analisi andrà effettuata sul campione filtrato, eseguire la filtrazione entro le 24 ore e conservare il campione filtrato secondo le modalità indicate nelle suddette tabelle.

Per attività non finalizzate al controllo si può ricorrere, dopo filtrazione del campione, ad una stabilizzazione per congelamento. Questo tipo di stabilizzazione consente l'effettuazione delle analisi anche dopo diverse settimane dal campionamento per la stragrande maggioranza degli analiti.

5.1 Recipienti per la raccolta e il trasporto dei campioni

I contenitori utilizzati per la raccolta e il trasporto dei campioni non devono alterare il valore di quei parametri di cui deve essere effettuata la determinazione, in particolare:

- non devono cedere o adsorbire sostanze, alterando la composizione del campione;
- devono essere resistenti ai vari costituenti presenti nel campione;
- devono garantire la perfetta tenuta, anche per i gas disciolti e per i composti volatili, ove questi siano oggetto di determinazioni analitiche.

I materiali più usati per i contenitori sono generalmente il vetro, la plastica e altri materiali. Riguardo al vetro, che rimane il materiale da preferire, esistono in commercio diverse qualità che si differenziano per la composizione e per la resistenza agli agenti fisici e chimici. Tra questi i più indicati sono il vetro Pyrex (boro-silicato) e il Vycor (ad alto contenuto di silicio) che è di qualità migliore ma ha costi più elevati.

Nel caso in cui non sia richiesta una particolare impermeabilità ai gas o nel caso in cui non vi siano interferenze dovute agli additivi organici (per esempio, plastificanti), si può ricorrere all'uso di materiale plastico che presenta il vantaggio di essere leggero, resistente all'urto ed economico. In questi casi, il polietilene* presenta il vantaggio di essere più resistente agli agenti chimici ed alle variazioni termiche e presenta inoltre una buona resistenza all'urto.

Sono anche segnalati contenitori costituiti da altro materiale polimerico come il policarbonato (soprattutto per campioni contenenti metalli), il teflon, il cloruro di polivinile e il polimetilpentene (TPX).

* Il polietilene e il TPX sono, tra i materiali plastici impiegati, quelli che mediamente cedono meno impurezze e pertanto sono consigliabili quando è necessario determinare concentrazioni dell'ordine di 10^{-9} parti (m/m o m/v).

PARTE GENERALE

Tabella 2: Raccomandazioni per la conservazione di campioni acquosi tra il campionamento e l'analisi (composti inorganici)

Composto	Tipo di contenitore	Conservazione	Tempo massimo di conservazione
Acidità e alcalinità	Polietilene, vetro	Refrigerazione *	24 ore
Anidride carbonica	Polietilene, vetro		Analisi immediata
Azoto ammoniacale	Polietilene, vetro	Refrigerazione	24 ore
Azoto nitrico	Polietilene, vetro	Refrigerazione	48 ore
Azoto nitroso	Polietilene, vetro	Refrigerazione	Analisi prima possibile
Azoto totale	Polietilene, vetro	Refrigerazione	24 ore
Boro	Polietilene	Refrigerazione	1 settimana
Calcio	Polietilene, vetro	Refrigerazione	24 ore
Cianuri (totali)	Polietilene, vetro	Aggiunta di NaOH fino a pH>12, refrigerazione al buio	24 ore
Cloro	Polietilene, vetro	-	Analisi immediata
Cloruro	Polietilene, vetro	Refrigerazione	1 settimana
Conducibilità	Polietilene, vetro	- Refrigerazione	Analisi immediata 24 ore
Durezza	Polietilene, vetro	Refrigerazione	24 ore
Fluoruro	Polietilene	Refrigerazione	1 settimana
Fosfato inorganico	Polietilene, vetro	Refrigerazione	24 ore
Fosforo totale	Polietilene, vetro	Aggiunta di H ₂ SO ₄ fino a pH< 2 e refrigerazione	1 mese
Metalli disciolti	Polietilene, vetro	Filtrazione su filtri da 0,45 µm; aggiunta di HNO ₃ fino a pH<2	1 mese
Metalli totali**	Polietilene, vetro	Aggiunta di HNO ₃ fino a pH<2	1 mese
Cromo (VI)	Polietilene, vetro	Refrigerazione	24 ore
Mercurio	Polietilene, vetro	Aggiunta di HNO ₃ fino a pH<2, refrigerazione	1 mese
Ossigeno disciolto (elettrodo)			Misura "in situ", analisi immediata
Ossigeno disciolto (metodo di Winkler)	Vetro	Aggiunta di reattivi di Winkler sul posto	24 ore
pH	Polietilene, vetro	- Refrigerazione	Analisi immediata 6 ore
Potassio	Polietilene	Refrigerazione	1 settimana
Silice	Polietilene	Refrigerazione	1 settimana
Sodio	Polietilene	Refrigerazione	1 settimana
Solfato	Polietilene, vetro	Refrigerazione	1 mese
Solfito	Polietilene	Refrigerazione	24 ore
Solfuro	Polietilene, vetro	Refrigerazione, aggiunta di acetato di zinco; aggiunta di NaOH fino a pH>9	1 settimana
Torbidità	Polietilene, vetro	Refrigerazione al buio	24 ore

* Per refrigerazione si intende la conservazione del campione in frigorifero con controllo della temperatura.

** Per metallo totale si intende la somma del metallo disciolto e del metallo estraibile con acido nelle condizioni indicate

Esistono infine contenitori in metallo, per esempio acciaio inox, usati per alcuni campionamenti particolari, ma il loro impiego non è molto diffuso.

Tabella 3: Raccomandazioni per la conservazione di campioni acquosi tra il campionamento e l'analisi (composti organici)

Composto	Tipo di contenitore	Conservazione	Tempo massimo di conservazione
Aldeidi	Vetro scuro	Refrigerazione*	24 ore
BOD	Polietilene, vetro	Refrigerazione	24 ore
COD	Polietilene, vetro	Refrigerazione. Aggiunta di H ₂ SO ₄ fino a pH< 2	Analisi immediata 1 settimana
Composti fenolici	Vetro	Refrigerazione, aggiunta di H ₂ SO ₄ fino a pH< 2	1 mese
Idrocarburi policiclici aromatici (PAH)	Vetro scuro	Refrigerazione	48 ore 40 giorni dopo l'estrazione
Oli e grassi		Aggiunta di HCl fino a pH< 2	1 mese
Pesticidi organoclorurati	Vetro	Refrigerazione, aggiunta del solvente estraente	7 giorni
Pesticidi organofosforati	Vetro	Refrigerazione, aggiunta del solvente estraente	24 ore
Policlorobifenili (PCB)	Vetro	Refrigerazione	7 giorni prima dell'estrazione; 40 giorni dopo l'estrazione
Solventi clorurati	Vetro	Refrigerazione, riempimento contenitore fino all'orlo	48 ore
Solventi organici aromatici	Vetro	Refrigerazione, riempimento contenitore fino all'orlo	48 ore
Tensioattivi	Polietilene, vetro	Refrigerazione Aggiunta di 1% (v/v) di formaldeide al 37%	24 ore 1 mese

* Per refrigerazione si intende la conservazione del campione in frigorifero con controllo della temperatura.

In linea generale il volume del campione dipende dalle determinazioni da eseguire e dal metodo di analisi impiegato. Si consiglia di prelevare in ogni caso quantità di campione in eccesso e di distribuirlo in più contenitori, in modo da premunirsi dalla possibilità di perdita del campione per eventuali incidenti ed avere la possibilità di compiere ulteriori accertamenti, se ritenuti in seguito necessari. Tale aspetto è fondamentale, ad esempio, nel settore delle analisi forensi. Qualora si renda necessario evitare il contatto del campione con l'aria o si debbano analizzare sostanze volatili, si consiglia di riempire il contenitore fino all'orlo. In quest'ultimo caso tale accortezza impedisce il trasferimento degli analiti nello spazio di testa e la loro perdita all'atto dell'apertura dei contenitori.

BIBLIOGRAFIA

ANPA (1999): *"Le principali metodiche di campionamento ed analisi del particolato in sospensione in ambienti acquatici"*, Rassegna bibliografica, Serie Documenti 9/1999, ISBN 88-448-0019-5, 140p.

APHA, AWWA, WEF (1998): *"Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater"*, XX Ed. (Washington, APHA).

- BARBIZZI S., de ZORZI P., GALAS C. (2002): "Metrologia e conduzione del campionamento ambientale", *Tutto Misure*, Augusta-Edizioni Mortarino, n. 01, anno IV.
- BAUDO R. (1990): "Sediment sampling, mapping, and data analysis", in R. Baudo, J. Giesy and H. Muntau (Eds), *Sediments: Chemistry and toxicity of in-place pollutants*, Lewis Publisher, Inc., Chelsea, Michigan, 15-60.
- BENOLIEL M.J. (1994): "Sample storage for inorganic compounds in surface waters – a review", *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, **57**, 197-206.
- BENOLIEL M.J. (1994): "Preservation techniques for analysis of organic compounds in water samples – a review", *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, **57**, 231-236.
- CANTER L.W., KNOX R.C. & FAIRCHILD D.M. (1987): "Ground water quality protection", Lewis Publisher, Inc., Chelsea, Michigan, 562 pp.
- EURACHEM/CITAC Guide (2000): "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement", Laboratory of Government Chemist, London, April.
- GALAS C., SANSONE U. & BELLI M. (2002): "Intercomparison of freshwater and suspended particles sampling methodologies used in environmental radioactivity monitoring", Final Report 1999-2001, European Commission Contract n° 99/70549, ISBN 88-448-0045-4, AN-PA, Serie Rapporti 13/2002, 113p.
- ISO 5667-4 (1987): "Guidance on sampling from lakes, natural and man made".
- KIETH L.H. (1996): "Principles of Environmental Sampling", ASC Professional Reference, American Chemical Society, Washington DC.
- KRAICA J.M. (1989): "Water sampling", J. Wiley and Sons, New York, 212 pp.
- MYERS J.C. (1997): "Geostatistical Error Management – Quantifying Uncertainty for Environmental Sampling and Mapping", International Thomson Publishing Company, USA.
- RAMSEY M.H. (1998): "Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources", *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **13**, 97-104.
- SANSONE U., BELLI M., RICCARDI M., ALONZI A., JERAN Z., RADOJCO J., SMODIS B., MONTANARI M. & CAVOLO F. (1998): "Adhesion of water-borne particulates on freshwater biota", *Sci.Total Environ.*, **219**, 21-28.
- UNI EN 25667-1 (1996): "Guida alla definizione di programmi di campionamento", Milano.
- UNI EN 25667-2 (1996): "Qualità dell'acqua Campionamento", Guida alla definizione di programmi di campionamento.
- UNI EN ISO 5667-3 (1998): "Qualità dell'acqua Campionamento", Guida per la conservazione ed il maneggiamento di campioni.
- WAGNER G. (1995): "Basic approaches and methods for quality assurance and quality control in sample collection and storage for environmental monitoring", *Sci. Total Environ.* **176**, 63-71.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (1982): "Design of sampling systems", Manual on Analysis for Water Pollution Control, Ginevra.

