

## **1030 – METODI DI CAMPIONAMENTO**

In linea di principio, il campionamento costituisce la prima fase di ogni procedimento di analisi, fase estremamente complessa e delicata che condiziona i risultati di tutte le operazioni successive e che può incidere in misura non trascurabile sull'errore totale delle misure.

Anche se l'aliquota di campione viene spesso considerata "a priori" rappresentativa dell'intero sistema ambientale oggetto d'indagine, non bisogna dimenticare che qualunque campione nel momento stesso in cui viene separato e confinato in un recipiente non rappresenta più, a stretto rigore, il sistema di origine, ed inoltre da quel momento esso inizia a modificarsi fisicamente (evaporazione, sedimentazione, adsorbimento alle pareti sono fenomeni tipici nel caso di soluzioni, ecc.), chimicamente (reazioni di neutralizzazione, trasformazioni ossidative, ecc.) e biologicamente (attacco batterico, fotosintesi, ecc.).

E' noto che i risultati analitici definiscono le caratteristiche di un certo campione al momento in cui vengono effettuate le determinazioni. D'altra parte sussiste la generale necessità di ottenere campioni il più possibile rappresentativi delle reali condizioni quali-quantitative che si desiderano conoscere, rappresentatività necessaria qualunque sia l'obiettivo che si intende perseguire.

### **1 - Caratteristiche del campionamento**

Il campionamento di uno scarico, di un corpo idrico (lago, fiume) o di una falda è la fase iniziale di un'azione analitica avviata per scopi di ricerca, monitoraggio, controllo, ecc. i cui obiettivi debbono essere ben noti agli operatori di campagna. Le caratteristiche del prelievo sono infatti la diretta conseguenza di questi obiettivi e devono essere costantemente presenti in ogni fase delle operazioni, al fine della salvaguardia della rappresentatività e della significatività delle operazioni di campionamento. In modo analogo anche l'analista deve essere sufficientemente informato, a cura del responsabile del piano di indagine, delle modalità di prelievo, al punto che possa essere anche in grado di incidere in modo significativo sulle procedure, modificando operazioni che possono influire sulla stabilità degli analiti, al fine di produrre risultati in linea con gli obiettivi di qualità stabiliti nella fase di pianificazione delle attività.

Le basi sistematiche di un qualsiasi programma di campionamento includono quindi una serie di fasi tra loro interdipendenti, alcune delle quali sono qui elencate:

- definizione dell'obiettivo;
- determinazione del tipo, scopo e richiesta di accuratezza dell'analisi che deve essere condotta;
- identificazione del tipo di campione che deve essere raccolto (acqua, particolato, ecc.);
- individuazione dei luoghi e dei punti di campionamento;
- definizione dei parametri accessori che devono essere inseriti nel programma di raccolta;
- individuazione delle precauzioni di sicurezza e di igiene che devono essere adottate;
- preparazione di un piano ottimale di prelievo in termini di numero di campioni, tempo richiesto e durata della raccolta anche in relazione alla distanza ed alla accessibilità del luogo in cui si trova il corpo d'acqua;
- definizione del numero di addetti e delle loro competenze necessarie per la conduzione del campionamento;
- pianificazione logistica del campionamento (mezzi di trasporto e di campo, luoghi di accesso al corpo idrico, luoghi di pernottamento del personale, ecc.),

- selezione di un equipaggiamento per le raccolte dei campioni e per le misure in campo che siano adatte al corpo idrico da campionare;
- selezione degli accessori necessari in relazione all'accessibilità del sito di prelievo e alle misure ed osservazioni sussidiarie stabilite;
- individuazione delle procedure di manipolazione dei campioni, degli appropriati sistemi per il trasporto e lo stoccaggio e le catene del freddo richieste per un'adeguata conservazione;
- valutazioni sui metodi di analisi in campo disponibili e sulla loro validità rispetto ai metodi di laboratorio, sul loro potenziale utilizzo per valutare la rappresentatività del campionamento e sulla necessità di effettuare eventuali repliche dei campioni per aumentare l'accuratezza e la rappresentatività delle analisi;
- definizione delle procedure necessarie a garantire un immediato uso dei risultati e la loro archiviazione come sorgente di informazioni per utilizzi futuri a breve-medio termine ai fini del miglioramento delle operazioni e per una migliore attività analitica;
- e, infine, definizione del tipo di documentazione che deve essere utilizzato durante tutto il programma di campionamento.

Il "sistema di campionamento" è rappresentato quindi da una sequenza molto articolata di operazioni che comportano la pianificazione accurata di una strategia che, una volta fissata, deve essere rigorosamente seguita. Uno dei principali errori in cui si può incorrere è infatti quello di mutare "in corso d'opera" il piano di prelievo, con conseguenze che possono essere profondamente deleterie per la confrontabilità dei risultati.

## **2 – Obiettivi del campionamento**

Gli obiettivi più frequenti da perseguire nel campionamento di acque di scarico si possono considerare i seguenti:

- controllo dei limiti di accettabilità previsti dalle normative vigenti;
- valutazione del contributo all'inquinamento del corpo idrico e più in generale del sistema recettore;
- controllo dell'efficienza degli impianti di trattamento e depurazione;
- controllo delle escursioni dei valori di concentrazioni degli inquinanti anche in dipendenza del particolare ciclo produttivo o di altre condizioni che intervengono nella formazione dello scarico.

Nel caso più generale del campionamento di acque superficiali e di falda l'obiettivo fondamentale riguarda la valutazione delle caratteristiche di qualità del corpo idrico per scopi di monitoraggio, ricerca o in vista di una sua classificazione in accordo con la recente normativa (D.L. 152/99).

## **3 – Tipi di campionamento**

### *3.1 – Acque superficiali e di falda*

Dal punto di vista operativo il campionamento può essere casuale, puntuale o spaziale, istantaneo, sequenziale o cumulato, ma in generale può essere distinto in: discontinuo (manuale o automatico) o continuo (in postazione fissa o mobile).

Un buon sistema di campionamento non può prescindere da un'accurata organizzazione delle operazioni. Anche nel caso di prelievi occasionali (sia nel tempo che nello spazio) o casuali (*spot samples*) è indispensabile stabilire con cura una strategia che definisca, ad esempio, il

numero massimo di campioni e le modalità di prelievo, trasporto e conservazione del campione. 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, la cui unica funzione è quella di governare le fasi di campionamento senza influire sulle aliquote prelevate. 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. Resta infine da citare l'uso di sistemi che adottano organismi in grado di accumulare specie chimiche (*biota samplers*), i cui livelli possono essere messi in relazione con lo stato di salute del sistema acquatico. Questo metodo, per certi versi più utile per valutazioni non discrete della qualità anche di vaste aree regionali, è definito "*biomonitoraggio*" e si basa sulle variazioni ecologiche indotte dall'inquinamento sull'ambiente, che possono manifestarsi a tre diversi livelli: accumulo delle sostanze inquinanti negli organismi, modificazioni morfologiche e/o strutturali ed infine modificazioni nella composizione delle comunità animali e vegetali. In questo caso il "*bioindicatore*" viene utilizzato per risalire alle concentrazioni effettive degli inquinanti nell'ambiente attraverso le modificazioni indotte negli organismi e quindi essi, per essere buoni indicatori, devono presentare reazioni chiaramente identificabili alla esposizione a diverse concentrazioni di inquinanti. Questi sistemi, che si stanno diffondendo grazie alla maggiore conoscenza delle relazioni causa/effetto che influiscono sugli organismi bioindicatori, sono comunque da considerare utili per la segnalazione di situazioni alterate dell'ambiente, ma sono ancora scarsamente adatti ad identificare le cause delle alterazioni.

### 3.2 – Acque di scarico

Per quanto concerne i tipi di campionamento da utilizzare per i vari tipi di scarico, requisito primario è che il campione sia rappresentativo dello scarico tenuto conto dell'obiettivo che si persegue (v. par. 2).

#### 3.2.1 - Campionamento istantaneo

Per campione istantaneo si intende un campione singolo prelevato in un'unica soluzione in un punto determinato ed in un tempo molto breve. Il campionamento istantaneo è da considerarsi rappresentativo limitatamente alle condizioni di scarico 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. In questi casi, ove possibile, al concetto di determinazione sul campione medio potrà sostituirsi quello di determinazioni su campioni istantanei, prelevati sempre nell'intervallo di tempo scelto per il campionamento, eseguendo infine la media dei valori delle singole misure.

### 3.2.2 - Campionamento medio

Per campione medio si intende un campione ottenuto da più prelievi effettuati in un dato intervallo di tempo (ad es. 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:

- a) campionamento medio-composito. Viene realizzato mescolando un numero di campioni istantanei prelevati ad opportuni intervalli di tempo, in modo proporzionale o non alla portata.
- b) 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.

## 4 - Rappresentatività del campionamento

### 4.1 – Acque superficiali e di falda

Sulla rappresentatività del campionamento, in relazione agli obiettivi stabiliti, influiscono il numero e la scelta del sito o dei siti di prelievo ed il numero di campioni prelevati. In alcuni casi la scelta del sito/i può infatti portare a risultati contraddittori rispetto agli obiettivi, come ad esempio nel caso di presenza del “plume” di un inquinante in un corso d'acqua, una immissione di un corso d'acqua inquinato in un lago o una conformazione morfometrica articolata con anse e fiordi chiusi, oppure nel caso della stratificazione termica lacustre o quando si stiano campionando laghi meromittici, ecc. Anche nel campionamento delle acque sotterranee la garanzia di rappresentatività può essere soddisfatta solo tenendo conto in modo adeguato, ad esempio, delle direzioni di flusso della falda, delle condizioni redox, ecc.

Le informazioni relative alle caratteristiche infrastrutturali, idrologiche e morfologiche del sito e i dati raccolti in indagini preliminari possono guidare la definizione dei punti di prelievo, il cui numero, associato alle frequenze di campionamento, determinerà l'entità dei campioni da analizzare. E' evidente che un incremento dei prelievi riduce la deviazione standard del valore medio della grandezza considerata, ma il numero di campioni non potrà essere superiore alle capacità del laboratorio analitico e dovrà essere sottoposto ad un'analisi costi-benefici per valutare se i maggiori costi dovuti all'aumento dei punti di prelievo sono in grado di produrre effettivamente un miglioramento del quadro conoscitivo dell'area campionata.

La frequenza di campionamento deve tenere conto della scala temporale (minuti, stagioni, anni) in cui avvengono modificazioni, legate a processi naturali o ad attività antropiche, delle caratteristiche di qualità del corpo idrico considerato. Parte della variabilità (fluttuazioni a breve termine) dovrebbe essere eliminata, ma i picchi di breve durata, risultato di casi di inquinamento accidentale o i trend naturali dovrebbero essere considerati nel piano di campagna perché influiscono notevolmente sugli indicatori statistici di posizione (media, mediana, ecc.) utilizzati nella sintesi dei risultati.

Dal punto di vista analitico la rappresentatività del risultato è invece in relazione al numero di prelievi realizzati. 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 indicati teoricamente in base a considerazioni statistiche è poco realistico, perché porta spesso ad un numero di prelievi non sostenibile rispetto alle risorse economiche disponibili. Il calcolo statistico è basato, inoltre, su alcune assunzioni che non sempre vengono rispettate, come quella della normalità della distribuzione dei valori misurati.

Per una variabile qualsiasi con una distribuzione delle sue concentrazioni approssimativamente normale, la relazione tra l'errore relativo che ci si pone come obiettivo, espresso in termini di coefficiente di variazione percentuale ( $CV\% = s \cdot 100/m$ ), ed il numero minimo di campioni che deve essere prelevato è dato da:

$$n > (100 \cdot s \cdot t)^2 / (m \cdot CV)^2$$

e dipende dalla deviazione standard ( $s$ ), dalla media ( $m$ ) e tiene conto del  $t$  di Student's per  $(n-1)$  gradi di libertà. Con semplici calcoli si può però verificare che il numero statisticamente significativo è solitamente molto elevato (50-100 o più campioni). Dal punto di vista pratico il numero di repliche è quindi il compromesso tra le esigenze della rappresentatività analitica e le risorse disponibili.

#### 4.2 – Acque di scarico

La scelta del punto da cui viene effettuato il campionamento è guidata, oltre che da considerazioni di ordine tecnico, anche da valutazioni di ordine pratico e normativo. In particolare, per quanto riguarda l'aspetto tecnico, la posizione scelta dovrà permettere il prelievo di un campione rappresentativo delle acque scaricate considerato l'obiettivo che si persegue.

Per quanto riguarda gli insediamenti produttivi, la scelta del punto di campionamento deve essere accompagnata da un'indagine all'interno, per conoscere i processi di lavorazione e tutti gli altri elementi che danno origine o possono influire sugli scarichi.

Sarà altresì opportuno che siano conosciuti i processi di depurazione, parziali o totali, eventualmente adottati.

Un ruolo non indifferente è svolto dalle apparecchiature di campionamento impiegate. Nel caso di apparecchiature automatiche dovrà essere previsto un adatto alloggiamento nel punto scelto per il campionamento. In tutti i casi comunque dovrà essere garantita l'accessibilità nel luogo di campionamento e dovranno essere adottate tutte le misure di sicurezza atte ad evitare incidenti al personale addetto ai prelievi.

Per soddisfare queste ultime esigenze sarebbe opportuno che nei punti scelti per il campionamento venisse costruito un adatto pozzetto di prelevamento, da dimensionare in funzione delle portate e nel quale la turbolenza sia tale da garantire il completo mescolamento (campione omogeneo).

Frequenza e durata del campionamento sono legate prevalentemente alla natura e al tipo di scarico e interdipendenti, di solito in maniera inversa, nel senso che più elevata è la frequenza, più breve è la durata e viceversa.

Fatta eccezione per gli scarichi accidentali e occasionali (non periodici imprevedibili), le operazioni di prelievo devono avvenire in un arco di tempo significativo, cioè tale da comprendere tutte le variazioni dell'effluente e con una frequenza che consenta di verificare le escursioni dei parametri in esame.

Nel caso di attività produttive che si articolano in cicli lavorativi continui e danno luogo a scarichi continui, la frequenza si identifica in una ripetizione regolare dell'operazione di

prelievo sia manuale, sia con l'ausilio di apparecchiature automatiche opportunamente programmate con temporizzatori.

Il campionamento di uno scarico discontinuo periodico o non periodico sarà caratterizzato da una frequenza più o meno elevata e da una durata breve.

Per quanto riguarda la frequenza e la durata del campionamento di scarichi accidentali o occasionali (non periodici imprevedibili), il personale addetto al prelievo si dovrà adeguare di volta in volta alle condizioni del caso in esame.

## **5 - Modalità di campionamento**

### *5.1 – Acque superficiali e di falda*

In generale la strumentazione di campionamento sarebbe auspicabile che fosse semplice e maneggevole, due condizioni essenziali per l'effettuazione di operazioni manuali in tutte le possibili situazioni operative. Queste condizioni non sempre possono essere rispettate sia per l'esigenza di avere una adeguata dotazione di sicurezza per gli operatori addetti al prelievo sia per la necessità di utilizzare, come nel caso di prelievi di corpi lacustri, equipaggiamenti di per sé ingombranti (argano o argani, sistema di posizionamento satellitare, profundimetro, sonda multiparametrica, bottiglia da prelievo, benna, bottiglie per i campioni, attrezzi vari per la protezione dei campioni durante il prelievo, accessori diversi per il pretrattamento del campione, borse termiche, ecc.). Anche nel caso di prelievi in ambienti lotici sono sovente necessarie attrezzature ingombranti (misuratori di velocità della corrente, sonde multiparametriche, bottiglia di prelievo del campione o secchio munito di corda di adeguata lunghezza, ecc.) che rendono difficoltose le operazioni, specie se è necessario che vengano condotte con imbarcazioni.

Quando le operazioni di campionamento richiedono frequenze elevate, una continuità ed una rappresentatività altrettanto rilevanti, è necessario ricorrere a procedure automatizzate per ridurre le difficoltà operative. L'uso di strumenti automatici se da un lato determina un sicuro contributo in termini di sicurezza delle operazioni ripetitive, dall'altro incorre però in "*défaillance*" spesso molto gravi quali quelle determinate dal non funzionamento del sistema dovuto a inconvenienti meccanici, alla limitata autonomia delle batterie, ecc. In genere la perdita del campione può essere talmente influente sul risultato da determinare la tendenza, anche in questo caso, al raddoppio dei sistemi di prelievo, per aumentare significativamente il successo delle operazioni a scapito di aggravati considerevoli dei costi.

#### 5.1.1 - Selezione delle variabili di campo che devono essere monitorate

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 della raccolta. Una volta operazione complessa, oggigiorno tale operazione viene 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 chimiche (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 elevato numero di misure in breve tempo altrimenti non determinabile con 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 facilitare l'individuazione 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, facilitando quindi l'immediato corretto prelievo secondo gli scopi dell'indagine. Nei torrenti montani, dove diventa difficile se non impossibile determinare le portate per l'elevata irregolarità delle sezioni e la forte turbolenza delle acque, le misure in tempo reale consentono l'applicazione del metodo della diluizione, ecc. 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.

## 5.2 – Acque di scarico

I metodi di campionamento descritti si applicano ad acque provenienti da tubazioni, canalette e pozzetti, serbatoi aperti o chiusi, fognature, ecc.

### 5.2.1 - Campionamento da tubazioni, condotte chiuse e fognature

Se la condotta di scarico nel corpo ricettore è interrata, per effettuare il campionamento dovrà essere garantito un idoneo accesso. Il prelievo, quando non dovrà essere effettuato direttamente con la bottiglia o con altro recipiente, come descritto al paragrafo successivo, potrà essere eseguito inserendo trasversalmente un tubo fino al centro della sezione di flusso, versando o aspirando, il liquido nei contenitori.

Un dispositivo semplice per il prelievo in continuo prevede che due contenitori vengano posti a diversa altezza: il primo, riempito inizialmente con acqua, per lento svuotamento crea un vuoto nel secondo, che richiama per aspirazione il liquido da campionare dalla canaletta. Il vuoto nel secondo recipiente può anche essere realizzato con altro sistema (eiettori, pompe, ecc.).

Le apparecchiature di campionamento, a seconda dei parametri da determinare saranno costituite da vetro o materiale plastico (accertandosi che i materiali impiegati non causino interferenze analitiche). Prima di prelevare il campione si lascia defluire attraverso la bottiglia un volume di liquido pari ad almeno 5 volte quello della bottiglia stessa.

### 5.2.2 – Campionamento da canalette a cielo aperto, pozzetti, ecc.

Nel caso di canalette a cielo aperto, pozzetti e serbatoi, il prelievo va effettuato a metà altezza del liquido. L'operazione sarà realizzata manualmente oppure con l'aiuto di adatto dispositivo a scelta dell'operatore, fino al riempimento totale o parziale del contenitore.

Nel caso in cui l'altezza del liquido nella canaletta risultasse di entità assai modesta, a causa della bassa portata degli scarichi, si consiglia di ricorrere a dispositivi che permettano l'inclinazione del contenitore in modo da campionare a pelo liquido.

La tecnica dell'immersione della bottiglia nell'effluente può essere sostituita, in particolare

nel caso in cui la velocità della corrente rischia di far perdere la bottiglia, con l'uso del recipiente messo precedentemente sotto vuoto, nel quale l'effluente è aspirato con l'aiuto di un tubo la cui estremità è posta a mezza altezza nella sezione di flusso, prendendo tutte le precauzioni per evitare contaminazioni durante il passaggio dell'acqua nel tubo.

Per raccogliere in maniera proporzionale liquidi immiscibili di differente peso specifico da un effluente si ricorre ad un campionatore, la cui caratteristica fondamentale è di consentire il prelievo di una sezione completa di effluente. Detto campionatore è costituito da un tubo in vetro spesso, chiuso all'estremità superiore da un tappo in teflon, munito di rubinetto, ed aperto all'estremità inferiore. La parte inferiore del tubo si incastra su un tappo di teflon. Prima di iniziare il prelievo, si solleva il tubo agganciandolo a un grilletto a molla; in modo da posizionare il tubo di vetro a circa 10 cm dal tappo fisso; si apre inoltre il rubinetto.

Quindi, dopo essersi assicurati che la superficie dell'effluente non presenti più perturbazioni, si immerge lentamente il campionatore fino a toccare il fondo. La distanza tra il pelo liquido e la base del tappo superiore non deve comunque essere inferiore a 15 cm. Si sgancia quindi il grilletto in modo che il tubo si incastrerà nel tappo inferiore e si chiude il rubinetto.

Il liquido prelevato viene infine versato in un contenitore di capacità adatta (ad es. 3 L) mentre il contenitore in vetro del dispositivo viene lavato con la minima quantità dello stesso solvente che verrà impiegato per l'analisi.

## **6 - Campionatori**

I campionatori possono essere manuali o automatici.

### *6.1 - Campionatori manuali*

Sono costituiti generalmente da bottiglie a collo largo\*\* (diametro 5 cm) e di materiale adatto (v. par. 8.1). In questo caso il recipiente di raccolta può identificarsi con quello del trasporto. Nei casi in cui lo scarico non può essere raggiunto dal contenitore, si può raccogliere un volume maggiore di acqua con un secchio munito di corda e attingere da questo il campione.

### *6.2 - Campionatori automatici*

In commercio esistono diversi tipi di campionatori che si differenziano per lo più per la presenza o meno del dispositivo di misura della portata e per il refrigeratore.

Quando la portata è costante, è sufficiente ricorrere a quelli che raccolgono campioni semplici o composti non proporzionali alle portate, in maniera continua e discontinua.

Le apparecchiature con dispositivo di misura della portata possono essere di due tipi: le prime che raccolgono volumi definiti ad intervalli di tempo irregolari, le seconde invece che prelevano volumi variabili ad intervalli di tempo egualmente spaziati.

In generale l'unica limitazione è determinata dalla prevalenza delle pompe utilizzate, che non permettono raccolte da punti troppo elevati. Nella scelta dei sistemi di campionamento automatici sono infine quattro le componenti che in generale hanno una maggiore rilevanza sulle altre: il numero di campioni da raccogliere, la quantità di campione, il tipo di contenitori e le modalità di conservazione dei campioni.

\*\* Il collo largo permette di effettuare il campionamento nel più breve tempo possibile.

## 7 - Controlli di qualità nel campionamento

Le procedure di qualità per il campionamento sono numerose e diversificate a seconda delle specie determinate, sebbene siano meno usuali di quelle di laboratorio. La pulizia dei campionatori, ad esempio, ed il loro corretto stoccaggio in adatti contenitori sono operazioni la cui importanza è del tutto evidente e necessaria ma non vengono eseguite con la dovuta regolarità. Trascurati sono anche i controlli sui rilasci di inquinanti residui adsorbiti sulle pareti dei campionatori, per mancanza di attenzione o per la falsa considerazione che il carico analitico ne sia fortemente gravato rispetto ai vantaggi che ne derivano. Qualunque sia il metodo ed il campionatore utilizzato è comunque buona norma considerare sempre l'opportunità di eseguire un "bianco di campo", ottenuto semplicemente mediante lo stoccaggio di un'aliquota di acqua ultrapura in un recipiente identico a quello dei campioni, da esporre durante le fasi di prelievo e da sottoporre successivamente a tutte le fasi analitiche previste per i campioni. Altri sistemi di controllo della qualità dei campionamenti, consistono nell'uso di campioni replicati, nella predisposizione di dispositivi che assicurino la protezione di ciascun campione ed evitino qualunque possibile contaminazione incrociata, nell'avvinamento regolare dei recipienti, ecc.

I rischi di contaminazioni non volute diminuiscono ovviamente quanto più è elevata la concentrazione dell'inquinante nel sistema acquatico da sottoporre al controllo, per cui è ovvio che il prelievo di campioni per la caratterizzazione e il controllo di acque di scarico sarà meno problematico. Anche in questo caso è comunque opportuno adottare attenti accorgimenti di cautela che minimizzino rischi di alterazione per variazione delle condizioni redox, per attacco batterico, per coagulazione, per rilascio di gas, ecc.

## 8 - 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.

In sede teorica tale condizione non può essere mai realizzata al cento per cento, in pratica però è possibile ricorrere ad accorgimenti che permettono di ridurre al minimo le alterazioni, salvaguardando la rappresentatività del campione.

Vari fattori concorrono all'alterazione della composizione del campione, alcuni di natura meccanica, altri di natura fisica, chimica e biologica, tra questi ricordiamo:

- a) Imperfetta chiusura del contenitore.
- b) Cessione di sostanze da parte del contenitore.
- c) Depositi di sostanze sulle pareti del contenitore.
- d) Variazioni dello stato fisico di alcuni elementi e composti chimici.
- e) Alterazioni della composizione conseguente all'attività microbiologica.

Per ovviare a questi inconvenienti e per ridurre entro limiti accettabili le variazioni delle caratteristiche del campione si adotteranno contenitori, di materiale scelto in funzione del parametro da determinare, che garantiscano anche la perfetta chiusura nel caso che siano in gioco sostanze volatili.

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 per ossido-riduzione, potranno essere ritardati per addizione di stabilizzanti chimici.

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

In Tab. 1 e 2 vengono raccomandati i contenitori, i principali conservanti e i procedimenti più adatti per la migliore conservazione del campione dal momento del prelievo a quello dell'analisi.

Per quanto attiene i tempi massimi intercorrenti tra il prelievo e l'analisi, indipendentemente dai suggerimenti riportati nelle suddette tabelle, si raccomanda sempre di eseguire le analisi dei campioni il più presto possibile dopo la raccolta.

Si ricorda infine che la refrigerazione a 4°C, per la quasi totalità dei campioni, rappresenta una delle migliori garanzie per la stabilizzazione degli stessi.

### *8.1 - Recipienti per la raccolta e il trasporto dei campioni*

I contenitori utilizzati per la raccolta e il trasporto dei campioni non devono alterare, a contatto con il campione, il valore di quei parametri di cui deve essere effettuata la determinazione. A questo proposito debbono soddisfare i seguenti requisiti:

- non debbono 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, nonché per elementi volatili, ove questi siano oggetto di determinazioni analitiche.

I materiali più usati per i contenitori sono: il vetro, la plastica e altri materiali.

Relativamente 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 risultano tra i più indicati il vetro Pyrex (boro-silicato) e il Vycor (ad alto contenuto di silicio) che è migliore ma ha un costo più elevato.

Nel caso in cui non sia richiesta una particolare impermeabilità ai gas o quello in cui non interferiscono gli additivi organici (per es. plastificanti) si può ricorrere all'uso del materiale plastico che presenta il vantaggio di essere leggero, resistente all'urto ed economico; dei materiali plastici il più usato è il polietilene.

Il polietilene\* presenta il vantaggio di essere più resistente agli agenti chimici ed alle variazioni termiche e presenta inoltre una buona resistenza all'urto.

Vengono anche segnalati contenitori in altro materiale polimerico quale il policarbonato (soprattutto per campioni contenenti metalli), il teflon, il cloruro di polivinile e il polimetilpentene (TPX).

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

Il ricorso a recipienti e agli stabilizzanti raccomandati in linea generale in Tab. 1-2 potrà rendersi necessario in dipendenza da:

- caratteristiche del campione;
- concentrazioni dei parametri da determinare;
- entità delle possibili interferenze;
- tempo intercorrente tra prelievo ed analisi.

\* 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  $10^{-9}$ .

Tab. 1 – Raccomandazioni per la conservazione di campioni acquosi tra il campionamento e l'analisi (composti inorganici)

<b>Composto</b>	<b>Tipo di contenitore</b>	<b>Conservazione</b>	<b>Tempo massimo di conservazione</b>
Alcalinità	Polietilene, vetro	Refrigerazione*	24 ore
Anidride carbonica	Polietilene, vetro		Analisi immediata
Cloruro	Polietilene, vetro	Non necessaria	mesi
Conducibilità	Polietilene, vetro	Refrigerazione*	24 ore
Cianuri (totali)	Polietilene, vetro	Aggiunta di NaOH fino a pH>12; refrigerazione al buio	24 ore
Fluoruro	Polietilene	Non necessaria	mesi
Durezza	Polietilene, vetro	Non necessaria	Analisi immediata
Metalli	Polietilene, vetro	Aggiunta di HNO <sub>3</sub> fino a pH< 2	mesi
Cromo (VI)	Polietilene, vetro	Refrigerazione*	24 ore
Mercurio	Polietilene, vetro	Aggiunta di HNO <sub>3</sub> fino a pH< 2; refrigerazione	1 mese
Azoto ammoniacale	Polietilene, vetro	Refrigerazione*; oppure aggiunta di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> fino a pH< 2 e refrigerazione;	24 ore
Azoto ammoniacale	Polietilene, vetro	Congelamento a -20°C	1-2 giorni
Azoto nitrico	Polietilene, vetro	Refrigerazione*	48 ore
Azoto nitroso	Polietilene, vetro	Refrigerazione*	Analisi prima possibile
Ossigeno disciolto (elettrodo)			Misura "in situ" Analisi immediata
Ossigeno disciolto (metodo di Winkler)	Vetro	La titolazione può essere ritardata previa acidificazione	8 ore
pH	Polietilene, vetro	Refrigerazione*	Analisi immediata 6 ore
Fosfato	Polietilene, vetro	Refrigerazione* Congelamento a -20°C	24 ore mesi
Silice	Polietilene	Refrigerazione* Congelamento a -20°C	28 giorni mesi
Solfato	Polietilene, vetro	Refrigerazione*	28 giorni
Solfuro	Polietilene, vetro	Refrigerazione*, aggiunta di acetato di zinco	7 giorni

\* Per refrigerazione si intende la conservazione del campione alla temperatura di 2-5°C.

Tab. 2 – Raccomandazioni per la conservazione di campioni acquosi tra il campionamento e l'analisi (composti organici)

<b>Composto</b>	<b>Tipo di contenitore</b>	<b>Conservazione</b>	<b>Tempo massimo di conservazione</b>
Composti fenolici	Vetro	Refrigerazione*; aggiunta di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> fino a pH < 2	28 giorni
Idrocarburi policiclici aromatici (PAH)	Vetro scuro	Refrigerazione	7 giorni prima della estrazione; 40 giorni dopo l'estrazione
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 della estrazione; 40 giorni dopo l'estrazione
Composti organici volatili	Vetro	Refrigerazione*, riempimento contenitore fino all'orlo	48 ore

\* Per refrigerazione si intende la conservazione del campione alla temperatura di 2-5°C.

### 8.2 - Volume del campione

In linea generale il volume del campione sarà stabilito in funzione delle determinazioni da eseguire secondo il metodo di analisi adottato.

Si consiglia di prelevare quantità di campione in eccesso, distribuita in più contenitori; in questo modo ci si premunisce dalla possibilità di perdita del campione per eventuali incidenti e rimane la possibilità di effettuare ulteriori accertamenti che possano essere ritenuti necessari.

Quando è necessario evitare il contatto con l'aria il contenitore deve essere riempito fino all'orlo.

## BIBLIOGRAFIA

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

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. and FAIRCHILD D.M. (1987): “*Ground water quality protection*, Lewis Publisher, Inc., Chelsea, Michigan, 562 pp.

D.Lgs. 152/99. Disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento e recepimento della direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento delle acque reflue urbane e della direttiva 91/676/CEE relativa alla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati provenienti da fonti agricole. Supplemento Ordinario n. 101/L alla Gazzetta Ufficiale del 29 maggio 1999, n. 124.

KEITH, L.H. (1991): “*Environmental sampling and analysis: a practical guide*”, Lewis Publisher, Inc., Chelsea, Michigan, 143 pp.

KRAICA, J.M. (1989): “*Water sampling*”, J. Wiley and Sons, New York, 212 pp.

KRATOCHVIL, B. and TAYLOR J.K. (1981): “Sampling for chemical analysis”, *Anal. Chem.*, **53**, 924A-938A.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (1982): “*Design of sampling systems*”. Manual on Analysis for Water Pollution Control. Ginevra