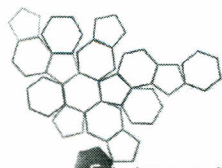


IL CONSIGLIO SNPA

- VISTO** che, ai sensi dell'art.13 della Legge 132/2016 ed al fine di promuovere e di indirizzare lo sviluppo coordinato delle attività del Sistema nazionale, è istituito il Consiglio del Sistema Nazionale (di seguito Consiglio SNPA), presieduto dal presidente dell'ISPRA e composto dai legali rappresentanti delle agenzie e dal direttore generale dell'ISPRA;
- CONSIDERATO** che, ai sensi dell'art. 15 del DM 123/2010 ed al fine di promuovere lo sviluppo del sistema nazionale delle Agenzie e dei controlli in materia ambientale, ha operato presso ISPRA il Consiglio Federale presieduto dal Presidente dell'ISPRA e composto dal Direttore Generale dell'ISPRA e dai legali rappresentanti delle ARPA-APPA;
- CONSIDERATO** che, ai fini di cui sopra, il Consiglio Federale ha formulato e attuato programmi pluriennali delle proprie attività, articolati in piani annuali, ha adottato atti di indirizzo e raccomandazioni, sollecitato e proposto soluzioni alle criticità per un migliore funzionamento del Sistema;
- CONSIDERATO** che, all'interno del Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente, era emersa la necessità di adottare regole condivise per conseguire obiettivi di razionalizzazione, armonizzazione ed efficacia delle attività di diffusione delle informazioni ambientali;
- VISTA** l'approvazione del Piano triennale delle attività interagenziali 2014-2016 nella seduta del Consiglio Federale del 30 giugno 2014, di cui fa parte l'Area 1 "*Formazione del dato*" coordinata da ISPRA e da ARPA Piemonte, comprendente l'attività "*Standardizzazione metodiche e definizione del relativo perimetro di applicazione (Direttiva 2000/60/CE)*", affidata al Gruppo di Lavoro n. 1 coordinato da ISPRA;
- RITENUTO** necessario nonché opportuno portare a compimento le attività del programma triennale 2014-2016 del Consiglio Federale fino a tutto il 2017, anche per congruità rispetto alla definizione del nuovo Programma Triennale da predisporre ai sensi dell'art. 10 della L. 132/16 "individuando le principali linee di intervento finalizzate ad assicurare il raggiungimento dei LEPTA nell'intero territorio nazionale";
- VISTO** il documento prodotto del GdL1 Area 1 "*Manuali e Linee guida ISPRA: Il campionamento delle acque interne finalizzato alla*





Sistema Nazionale
per la Protezione
dell'Ambiente

determinazione dei parametri chimici e misura in campo dei parametri chimico fisici di base per la Direttiva Quadro sulle acque” allegato alla presente delibera di cui fa parte integrante, approvato dal Comitato Tecnico Permanente per via telematica;

RITENUTO

di adottare il documento come proposto dal predetto Gruppo di lavoro e approvato dal Comitato Tecnico Permanente per via telematica;

VISTO

l'art. 8 del Regolamento del Consiglio SNPA che definisce la rilevanza anche esterna delle deliberazioni del Consiglio, la loro immediata esecutività, fatta salva la possibilità di prevedere nel medesimo provvedimento una diversa efficacia temporale;

DELIBERA

1. Di approvare il documento *“Manuali e Linee guida ISPRA: Il campionamento delle acque interne finalizzato alla determinazione dei parametri chimici e misura in campo dei parametri chimico fisici di base per la Direttiva Quadro sulle acque”* che è parte integrante della presente delibera.
2. Di ritenere il presente atto, ai sensi dell'art. 8 del predetto Regolamento di funzionamento, immediatamente esecutivo; per il territorio delle Province Autonome di Trento e Bolzano è applicato nel rispetto della sentenza 212/2017 della Corte Costituzionale.
3. Di dare mandato ad ISPRA e alle Agenzie di pubblicare il predetto atto sui relativi siti istituzionali.
4. Di dare altresì mandato ad ISPRA di trasmetterlo al Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare nonché al Presidente della Conferenza delle Regioni e delle Province Autonome.

Roma, 22 febbraio 2018

Il Presidente
Stefano Laporta

**IL CAMPIONAMENTO DELLE ACQUE INTERNE FINALIZZATO ALLA
DETERMINAZIONE DEI PARAMETRI CHIMICI E MISURA IN CAMPO
DEI PARAMETRI CHIMICO FISICI DI BASE PER LA DIRETTIVA
QUADRO SULLE ACQUE**

Manuali e Linee Guida */201***

Informazioni legali

L'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA), le Agenzie Regionali per la Protezione dell'Ambiente (ARPA), le Agenzie Provinciali per la Protezione dell'Ambiente (APPA) e le persone che agiscono per loro conto non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questo manuale.

ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale

Via Vitaliano Brancati, 48 – 00144 Roma

www.isprambiente.gov.it

ISPRA, Manuali e Linee Guida ***/201*

ISBN *****

Riproduzione autorizzata citando la fonte

Elaborazione grafica

ISPRA

Grafica di copertina: Franco Iozzoli (o altri dell'Ufficio Grafica)

Foto di copertina: *****

Se on line (solo questo):

Coordinamento editoriale:

Daria Mazzella

ISPRA – Settore Editoria

Se stampato:

Coordinamento tipografico:

Daria Mazzella

ISPRA – Settore Editoria

Amministrazione:

Olimpia Girolamo

ISPRA – Settore Editoria

Distribuzione:

Michelina Porcarelli

ISPRA – Settore Editoria

(inserire data)

Times New Roman 11 pt, bold

Autori

ARPA Friuli Venezia Giulia
ARPA Lombardia
ARPA Marche
ARPA Piemonte
ARPA Sardegna
ARPA Sicilia
ARPA Sicilia
ARPA Valle d'Aosta
ARPA Veneto
ISPRA

Felluga Alessandro
Alberto Fonte
Marzia Fioretti
Barbara Moncalvo
Maria Patrizia Usai
Anna Abita
Michele Fiore
Daniela Gerbaz
Francesca Zanon
Monica Potalivo (coordinatore)

INDICE

1. PREMESSA	8
2. INTRODUZIONE	8
3. TERMINI E DEFINIZIONI	9
4. PROCEDURA E MODALITA' DI CAMPIONAMENTO	13
4.1. Tecniche di campionamento	13
4.2. Scelta delle attrezzature di campionamento	14
4.3. Sistemi di campionamento	14
4.4. Procedura di campionamento	17
4.4.1. Riempimento dei contenitori	17
4.4.1.1. Precauzioni particolari per il campionamento dei VOCs	17
4.4.1.2. Precauzioni particolari per il campionamento delle acque superficiali	18
4.4.1.3. Precauzioni particolari per il campionamento del mercurio	19
4.4.2. Scelta dei contenitori	19
4.4.3. Lavaggio dei contenitori	20
4.4.4. Filtrazione in situ	21
4.4.5. Identificazione del campione	21
4.4.6. Trasporto dei campioni	21
4.5. Ricevimento del campione	23
4.5.1. Conservazione del campione fino all'analisi	23
4.5.1.1. Manipolazione particolare dei campioni destinati alla determinazione dei composti organici volatili	25
4.6. Controlli per la verifica della rappresentatività del campionamento	25
4.7. Disposizioni in materia di salute e sicurezza dei lavoratori	26
4.8. Le tecniche di campionamento in sintesi	26
5. PROCEDURE DI ASSICURAZIONE E CONTROLLO QUALITA' DELLE APPARECCHIATURE IMPIEGATE NEL CAMPIONAMENTO E NELLE MISURE SU CAMPO	28
5.1. Riferibilità metrologica	28
5.2. Conferma metrologica	28
5.2.1. Definizione dei requisiti metrologici	29
5.2.2. Definizione delle metodiche nell'ambito della conferma metrologica	29
5.2.3. Frequenza della conferma metrologica	30
5.2.3.1. Metodo dell'aggiustamento automatico o metodo della "scala" secondo ILAC-G24	30
5.2.4. Registrazione dei risultati della conferma metrologica	31
5.3. Taratura	31
5.3.1. Verifica della taratura	32
5.3.1.1. Vademecum in occasione di un campionamento e di misure in campo	32
5.4. Carte di controllo	32
5.4.1. Carte X	33
5.4.2. Interpretazione delle carte di controllo	34

5.5.	Formazione del personale	35
5.6.	Come stimare l'incertezza obiettivo	36
6.	MISURA DELLA TEMPERATURA	37
6.1.	Procedura	37
6.1.1.	Conferma metrologica del termometro.....	37
6.1.2.	Verifica e registrazione.....	37
6.1.3.	Manutenzione del termometro o sonda di temperatura	37
6.1.4.	Criticità	37
7.	MISURA DEL pH.....	38
7.1.	Principio del metodo	38
7.2.	Soluzioni tampone e materiali di riferimento	38
7.3.	Controllo di qualità della strumentazione	38
7.3.1.	Verifica giornaliera in campo prima del campionamento:	38
7.3.2.	Verifica della sonda della temperatura	40
7.4.	Procedura	40
7.5.	Conferma metrologica del pH-metro	40
7.5.1.	Introduzione generale e prestazioni	40
7.5.2.	Conferma metrologica degli strumenti da campo.....	41
7.6.	Taratura del pH-metro.....	41
7.7.	Verifica e registrazione	41
7.8.	Manutenzione del pH-metro	41
7.9.	Criticità	41
	Riferimenti tecnici.....	41
8.	MISURA DELLA CONDUCIBILITA'	43
8.1.	Principio del metodo	43
8.2.	Materiali di riferimento	43
8.3.	Controllo di qualità della strumentazione	43
8.3.1.	Verifica giornaliera in campo prima del campionamento	43
8.3.2.	Verifica della sonda della temperatura	44
8.4.	Procedura	44
8.5.	Conferma metrologica del conduttimetro	45
8.5.1.	Introduzione generale e prestazioni	45
8.5.2.	Conferma metrologica degli strumenti da campo.....	45
8.6.	Taratura del conduttimetro.....	46
8.7.	Verifica e registrazione	47
8.8.	Manutenzione.....	47
8.9.	Criticità	47
	Riferimenti tecnici.....	47
9.	MISURA DELL'OSSIGENO DISCIOLTO	48
9.1.	Procedura	48
9.2.	Conferma metrologica dell'ossimetro.....	50
9.3.	Taratura dell'ossimetro	50

9.4.	Verifica e registrazione	51
9.5.	Manutenzione della strumentazione impiegata.....	51
9.6.	Criticità	51
	Riferimenti tecnici.....	51
	BIBLIOGRAFIA	52
	Allegato 1, Tabella A.1 – Tecniche per la conservazione del campione, analisi chimiche e chimico-fisiche	54

1. PREMESSA

La presente linea guida è finalizzata alla standardizzazione delle metodiche di campionamento delle matrici acquose, della definizione delle misure che possono effettuarsi in campo e della determinazione dei parametri chimico fisici di base nell'ambito delle attività di monitoraggio di cui al D.Lgs. 152/06 Parte III.

Scopo del presente documento è pertanto fornire le modalità operative a coloro che si trovano ad operare sul territorio per l'esecuzione dei campionamenti manuali di acqua corrente previsti dai programmi di monitoraggio delle acque superficiali interne ai sensi del D.Lgs. 152/06 Parte III.

2. INTRODUZIONE

La Direttiva 2000/60/CE, recepita a livello nazionale dal D.Lgs. 152/06, istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di tutela quali - quantitativa delle acque per l'attuazione di una politica sostenibile a lungo termine di uso e di protezione per tutte le acque interne, per le acque di transizione e per le acque marino costiere.

Ad integrazione e completamento dell'attività di armonizzazione dei metodi effettuata dal GdL "Metodi biologici" e che ha portato alla pubblicazione del documento "Metodi biologici per le acque superficiali interne", si propone la predisposizione di linee guida finalizzate alla standardizzazione delle metodiche di campionamento delle matrici acquose, della definizione delle misure che possono effettuarsi in campo e della determinazione dei parametri chimico fisici di base.

Il campionamento rappresenta infatti una parte fondamentale delle prove ambientali ed influisce in maniera significativa sulla rappresentatività del campione e, conseguentemente sulla validità dei risultati prodotti che, a loro volta, oltre ad essere rappresentativi, dovranno anche essere confrontabili tra di loro.

Nell'ambito del Programma Triennale 2014-2016 e sulla base di quanto previsto dal Piano Operativo di Dettaglio (POD) prodotto n. 1, il Gruppo di Lavoro ha avuto, pertanto, il compito di armonizzare le procedure da utilizzare da parte degli operatori delle ARPA/APPA per il campionamento di acque interne finalizzato alla determinazione dei parametri chimici, per la definizione delle misure in campo dei parametri chimico fisici di base per la Direttiva Quadro sulle acque.

3. TERMINI E DEFINIZIONI

- **Accuratezza di misura, VIM 3:** grado di concordanza tra un valore misurato e il valore vero di un misurando.

NOTA 1: L'accuratezza di misura non è una grandezza e a essa non si assegna un valore numerico. Una misurazione è ritenuta tanto più accurata quanto minori sono gli errori di misura che la caratterizzano.

NOTA 2: Il termine «accuratezza di misura» non dovrebbe essere impiegato per indicare la giustezza di misura, così come non si dovrebbe usare il termine «precisione di misura» per indicare l'accuratezza di misura. Resta comunque evidente che il concetto di accuratezza è legato a quelli di giustezza e di precisione.

NOTA 3: Talvolta l'accuratezza di misura è interpretata come concordanza tra i valori misurati attribuiti a un misurando.

- **Bianco ambientale (UNICHIM M 206/1):** campione costituito da una matrice priva degli analiti di interesse, manipolato nel sito di campionamento come un campione reale e trasportato al laboratorio per l'analisi. Utilizzato per verificare possibili contaminazioni in fase di campionamento.
- **Bianco del metodo (UNICHIM M 206/1):** campione costituito da una matrice priva degli analiti di interesse, sottoposto a tutti i trattamenti previsti dal metodo di riferimento. Utilizzato per verificare possibili contaminazioni in fase di esecuzione del processo analitico.
- **Bianco dell'equipaggiamento (UNICHIM M 206/1):** campione acquoso costituito da una matrice priva degli analiti di interesse fatta passare attraverso lo strumento di campionamento e trasportata al laboratorio per l'analisi. Utilizzato per valutare l'efficacia delle procedure di decontaminazione dell'attrezzatura di campionamento.
- **Bianco di viaggio (UNICHIM M 206/1):** campione costituito da una matrice priva degli analiti di interesse preparato in laboratorio, trasportato sul luogo di campionamento, maneggiato come un campione reale e riportato in laboratorio per l'analisi. Utilizzato per verificare possibili contaminazioni derivanti dai contenitori, dalle condizioni di trasporto e/o di stoccaggio.
- **Campionamento automatico:** processo mediante il quale i campioni sono prelevati, in maniera continua o discreta, indipendentemente dall'intervento umano, e secondo un programma prestabilito.
- **Campionamento casuale:** forma di campionamento in cui le possibilità di ottenere diversi valori di concentrazione di un misurando sono quelli definiti dalla distribuzione di probabilità del parametro in questione, ovvero un prelevamento senza derive tendenziose nel quale i singoli prelievi presentano la stessa probabilità di includere tutti i componenti della soluzione in esame.
- **Campionamento composito:** è costituito da due o più campioni o subcampioni, prelevati in continuo o istantaneamente, che vengono mescolati insieme secondo opportune proporzioni, dal quale è possibile ottenere il valore medio della caratteristica desiderata. In genere le proporzioni sono scelte in base alla durata dei prelievi o alle portate.
- **Campionamento discreto:** processo in cui i singoli campioni sono prelevati da un corso d'acqua.
- **Campionamento in continuo:** processo mediante il quale si preleva un campione in maniera continua da un corpo idrico.
- **Campionamento incrementale:** tecnica in cui si prelevano piccoli campioni a causa di una bassa portata (con possibilità di contaminazione da depositi di fondo) o a causa di accesso limitato (ad esempio quando si ottiene un campione attraverso una piccola apertura). Questi campioni di piccole dimensioni sono successivamente riuniti per formare un campione composito. In genere, si utilizza tutta l'acqua contenuta nei piccoli campioni e, pertanto, il campione risultante potrebbe non essere proporzionale alle portate.
- **Campionamento medio:** consiste nell'ottenere un campione eseguendo prelievi ad intervalli

regolari di tempo in maniera continua o discontinua, proporzionalmente o meno alla portata dell'effluente.

- **Campionamento medio-composito:** campionamento medio che si realizza mescolando un numero di campioni istantanei prelevati ad opportuni intervalli di tempo, in modo proporzionale o non alla portata.
- **Campionamento medio-continuo:** campionamento medio che si realizza prelevando in modo continuo e per un dato intervallo di tempo, una porzione dell'effluente, proporzionalmente o non alla portata del medesimo.
- **Campionamento sistematico:** consiste nel prelevamento del campione ad intervalli regolari (di tempo o di spazio) predeterminati nel piano di campionamento.
- **Campionamento stratificato:** l'intera area in esame è suddivisa in sottoaree, da ciascuna delle quali è prelevato un campione casuale o sistematico.
- **Conferma metrologica, UNI EN ISO 10012:2004:** insieme di operazioni richieste per garantire che un'apparecchiatura per misurazione sia conforme ai requisiti per l'utilizzazione prevista.

NOTA 1: La conferma metrologica generalmente comprende: la taratura e la verifica; ogni aggiustamento o riparazione necessari e la conseguente nuova taratura; il confronto con i requisiti metrologici per l'utilizzo previsto dall'apparecchiatura; ogni sigillatura ed etichettatura richiesta.

NOTA 2: La conferma metrologica non è considerata completata fintanto che non sia dimostrata e documentata l'idoneità per l'utilizzazione prevista dell'apparecchiatura per misurazione.

NOTA 3: I requisiti per l'utilizzazione prevista comprendono considerazioni quali il campo di misura, la risoluzione, gli errori massimi ammessi.

- **Caratteristica metrologica, UNI EN ISO 10012:2004:** caratteristica distintiva che può influenzare i risultati della misurazione.
- **Catena di riferibilità, VIM 3:** successione di campioni di misura e tarature usate per porre in relazione un risultato di misura ad un riferimento.
- **Duplicato di campo (UNICHIM M 206/1):** campione raccolto, nello stesso punto di campionamento, simultaneamente a quello originale con le stesse modalità di prelievo, trasporto, conservazione e analisi. Utilizzato per stimare la precisione totale del metodo analitico (inclusa quella di campionamento).
- **Errore di misura, VIM 3:** valore misurato di una grandezza meno un valore di riferimento di una grandezza.
- **Errore di misura casuale, VIM 3:** componente dell'errore di misura che in presenza di misurazioni ripetute varia in maniera non prevedibile.
- **Errore di misura sistematico, VIM 3:** componente dell'errore di misura che in presenza di misurazioni ripetute rimane costante o varia in maniera prevedibile.
- **Fattore di copertura, VIM 3:** numero maggiore di uno per il quale un'incertezza tipo è moltiplicata al fine di ottenere un'incertezza estesa.
- **Giustezza di misura, VIM 3:** grado di concordanza tra la media di un numero infinito di valori misurati ripetuti ed un valore di riferimento.
- **Incetezza di misura, VIM 3:** parametro non negativo che caratterizza la dispersione dei valori che sono attribuiti a un misurando, sulla base delle informazioni utilizzate.

NOTA 1: Il parametro citato nella presente definizione può essere, per esempio, uno scarto tipo chiamato incertezza tipo (o un multiplo specificato di questa), oppure può essere la semiampiezza di un intervallo avente una probabilità di copertura stabilita.

NOTA 2: Generalmente, l'incertezza di misura comprende numerose componenti. Alcune di queste componenti possono essere valutate mediante valutazioni di categoria A, partendo dalle distribuzioni statistiche dei valori provenienti da una serie di misurazioni, e possono essere caratterizzate dai corrispondenti scarti tipo. Le altre componenti, che possono essere valutate mediante valutazioni di categoria B, possono essere caratterizzate da scarti tipo stimati in base a funzioni di densità di probabilità derivate dall'esperienza o da altre informazioni.

- **Incetezza tipo, VIM 3:** incetezza di misura espressa come scarto tipo.
- **Incetezza tipo composta, VIM 3:** incetezza tipo che si ottiene impiegando le singole inceteezze tipo associate alle grandeezze d'ingresso del modello di misura.
- **Inceteezza estesa, VIM 3:** prodotto di un'inceteezza tipo composta e di un fattore maggiore di uno.

NOTA 1: Il fattore citato nella presente definizione dipende dal tipo di funzione di distribuzione di probabilità adottato per la rispettiva grandeezza d'uscita del modello di misura e dalla probabilità di copertura scelta.

- **Inceteezza di misura obiettivo, VIM 3:** inceteezza di misura specificata in forma di limite superiore e stabilita sulla base dell'utilizzo previsto dei risultati di misura.
- **Materiale di riferimento VIM 3:** materiale sufficientemente omogeneo e stabile rispetto a proprietà specificate, che si è stabilito essere idoneo per l'utilizzo previsto in una misurazione o nell'esame di proprietà classificatorie.

NOTA 1: L'esame di una proprietà classificatoria ne fornisce il valore nominale e la corrispondente inceteezza. Questa non è un'inceteezza di misura.

NOTA 2: Per la verifica della precisione di misura può essere impiegato un materiale di riferimento al quale sia stato, oppure non sia stato, assegnato un valore, mentre per la taratura e per la verifica della giusteezza di misura può essere impiegato solamente un materiale di riferimento al quale sia stato assegnato un valore.

- **Materiale di riferimento certificato, VIM 3:** materiale di riferimento accompagnato da un documento rilasciato da un organismo di confacente autorità, nel quale sono riportati i valori di una o più proprietà specificate, con le corrispondenti inceteezze, riferibilità e rintracciabilità, definite impiegando procedure valide
- **Misurando, VIM 3:** grandeezza che si vuole misurare.

NOTA 1: La specificazione di un misurando richiede la conoscenza della specie di grandeezza e la descrizione dello stato del fenomeno, del corpo o della sostanza di cui la grandeezza costituisce una proprietà, includendo tutti i relativi componenti e le entità chimiche in gioco.

- **Piano di campionamento:** insieme delle regole che definiscono:
 - a) obiettivi del campionamento;
 - b) descrizione del sito di campionamento;
 - c) strategia e modalità di prelievo (metodiche di campionamento, tecnica di prelievo, attrezzatura, scelta dei contenitori, bianchi);
 - d) numero di operatori coinvolti e loro competenze necessarie per l'espletamento delle operazioni di prelievo;
 - e) pianificazione logistica del campionamento (mezzi di trasporto, luoghi di accesso);
 - f) pianificazione delle opportune misure tecniche, organizzative e procedurali di sicurezza sul lavoro;
 - g) matrice da campionare;
 - h) definizione della documentazione da utilizzare durante il prelievo;
 - i) numero dei campioni;

-
- j) durata del campionamento;
 - k) frequenza del campionamento;
 - l) stabilizzazione, trasporto e conservazione dei campioni;
 - m) controllo qualità;
 - n) analisi e valutazione dei risultati.

Il piano di campionamento è finalizzato alla raccolta di una serie di campioni rappresentativi del fenomeno investigato.

- **Precisione di misura, VIM 3:** grado di concordanza tra indicazioni o valori misurati ottenuti da un certo numero di misurazioni ripetute dello stesso oggetto o di oggetti simili, eseguite in condizioni specificate.

NOTA 1: Generalmente, la precisione di misura è espressa numericamente mediante misure d'imprecisione, quali scarto tipo, varianza, o coefficiente di variazione sotto condizioni di misurazione specificate

NOTA 2: Le condizioni specificate, citate nella presente definizione, possono essere, per esempio, condizioni di ripetibilità, condizioni di ripetibilità intermedia, oppure condizioni di riproducibilità

- **Privo degli analiti di interesse:** avente concentrazioni degli analiti di interesse inferiori al limite di quantificazione analitico
- **Riferibilità metrologica, VIM 3:** proprietà di un risultato di misura per cui esso è posto in relazione a un riferimento attraverso una documentata catena ininterrotta di tarature, ciascuna delle quali contribuisce all'incertezza di misura.
- **Scostamento di misura, VIM 3:** stima di un errore di misura sistematico.
- **Sottocampione:** porzione prelevata da un campione e destinata ad essere rappresentativa di tale campione.
- **Taratura, VIM 3:** operazione eseguita in condizioni specificate, che in una prima fase stabilisce una relazione tra i valori di una grandezza, con le rispettive incertezze di misura, forniti da campioni di misura, e le corrispondenti indicazioni, comprensive delle incertezze di misura associate, e in una seconda fase usa queste informazioni per stabilire una relazione che consente di ottenere un risultato di misura a partire da un'indicazione.
- **Variabilità dei campioni (US EPA SESDPROC-011-R4:2013):** variazione delle concentrazioni degli analiti di interesse in funzione delle coordinate spaziali del sito di prelievo, del tempo, dei flussi di inquinanti nel corpo idrico da campionare.
- **Variabilità spaziale (US EPA SESDPROC-011-R4:2013):** quando si ritiene che il sito di monitoraggio può presentare una diffusione spaziale degli inquinanti significativamente differente punto a punto, non è opportuno procedere con un singolo prelievo. Più campioni dovrebbero essere raccolti contemporaneamente in punti differenti, utilizzando le stesse procedure, lo stesso tipo di attrezzatura e gli stessi contenitori. Dovrebbero, inoltre, essere conservati allo stesso modo e sottoposti alle medesime determinazioni analitiche. Si può procedere con un campionamento a maglie, prelevando da griglie posizionate a intervalli regolari nell'area di indagine.
- **Variabilità temporale (US EPA SESDPROC-011-R4:2013):** quando si ritiene che la concentrazione degli inquinanti di un sito di monitoraggio sia fortemente condizionata dalla fascia oraria in cui si effettua il monitoraggio, si può procedere raccogliendo più campioni nello stesso punto di campionamento, utilizzando le stesse tecniche e lo stesso tipo di apparecchiatura, ma in momenti diversi della giornata.

4. PROCEDURA E MODALITA' DI CAMPIONAMENTO

Il personale coinvolto nelle attività di campionamento dovrebbe sempre portare in campo il programma di monitoraggio o quanto meno tutta la documentazione bibliografica e documentale contenente le indicazioni relative a:

- coordinate del punto di campionamento, descrizione dei siti che si andranno a campionare corredati da adeguata cartografia. Per poter avere un'idea preliminare sui punti di campionamento, è utile esaminare la documentazione esistente del sito: mappe topografiche, ortofoto e foto scattate possibilmente in diversi periodi dell'anno ed immagini satellitari;
- tipologia di campionamento da effettuare (manuale/automatico);
- parametri da analizzare;
- la tipologia di bottiglie e contenitori da utilizzare, le loro chiusure e gli scopi per i quali dovrebbero essere impiegati;
- la descrizione dei reagenti stabilizzanti in aggiunta alle misure di sicurezza in caso di sversamenti, o contatto con pelle ed occhi;
- parametri da campo;
- frequenze di monitoraggio;
- modalità di trasporto e conservazione campioni.

È raccomandabile che il programma fornisca anche delle linee guida sulle azioni da prendere nel caso vengano riscontrate delle condizioni inusuali o di emergenza.

Nel caso inoltre vengano impiegati dei computer su campo, è conveniente tenere delle versioni cartacee del manuale. L'impiego di fogli di calcolo elettronici può ridurre errori nella registrazione delle informazioni sul campionamento ed in taluni casi può effettuare i calcoli necessari in automatico.

Il personale dovrà dotarsi dell'attrezzatura necessaria per il campionamento di seguito indicata:

- matite o pennarelli indelebili
- il programma della giornata;
- descrizione dei siti che si andranno a campionare corredati da adeguata cartografia
- un numero di schede di rilevamento adeguato alle necessità della giornata;
- l'elenco delle analisi che vanno eseguite su ciascun campione, che riporti anche tipologia, capacità, numero dei contenitori ed eventualmente specificità inerenti il prelievo;
- contenitori refrigerati contenenti un numero adeguato di bottiglie di campionamento ed il ghiaccio sintetico, se la capienza del frigo installato nelle autovetture non è sufficiente a contenere tutte le bottiglie;
- bottiglie per il prelievo dei campioni: in adeguato numero, capacità, materiale e pretrattamento.
- attrezzatura per eseguire il prelievo in siti difficilmente accessibili (secchio, corda, mestolo o canna telescopica con pinza terminale per fissare la bottiglia);
- strumenti da campo corredati degli accessori necessari per le indagini previste.

È necessario predisporre dei sensori di scorta, qualora quelli in utilizzo siano soggetti a rottura, assicurare che il campionamento sia sempre condotto con attrezzature pulite. È altresì necessario predisporre contenitori e bottiglie di scorta da utilizzare in caso di accidentale rottura. Nel caso la stessa attrezzatura sia impiegata per più campionamenti è opportuno lavarla avvinandola con lo stesso campione o acqua deionizzata per evitare un effetto memoria nei campioni successivi.

4.1. Tecniche di campionamento

Nell'ambiente acquatico i contaminanti tendono a distribuirsi tra la componente liquida e i materiali in sospensione. La distribuzione tra la fase liquida e la fase solida sospesa è influenzata dal tipo di contaminante, dalle caratteristiche chimico-fisiche e idrologiche delle acque, dalle proprietà superficiali del particolato nonché dal tempo intercorso tra l'immissione del contaminante nel corpo idrico, il campionamento e/o la determinazione del contaminante stesso.

Si definisce per convenzione:

- materiale in sospensione: la componente solida di un campione di acqua che viene trattenuta da

filtri di porosità pari a 0.45 µm;

- materiale disciolto: tutto ciò che è in grado di passare attraverso una membrana filtrante di porosità pari a 0.45 µm.

La scelta della tecnica di campionamento riveste un'importanza strategica al fine di eliminare o ridurre al minimo qualsiasi fonte di contaminazione. Tra queste devono essere considerate quelle ascrivibili alle apparecchiature di campionamento, le quali potrebbero dar luogo a fenomeni di adsorbimento o di rilascio di analiti e rappresentare una rilevante fonte di incertezza di misura da associare al risultato analitico.

Un ulteriore fattore che può condizionare la qualità di una misura, è rappresentato dalla contaminazione incrociata, ovvero dal 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.

Ne deriva che nell'ambito di un processo la predisposizione di accurate procedure di decontaminazione delle apparecchiature di campionamento nonché dei contenitori per il trasporto dei campioni assume una notevole rilevanza.

4.2. Scelta delle attrezzature di campionamento

L'accessibilità al sito di campionamento e la posizione dell'operatore giocano un ruolo importante sulla scelta delle attrezzature e dell'equipaggiamento adatto a seconda della tipologia di corpo idrico e della richiesta dell'attività.

Se possibile, si preferisce procedere al campionamento immergendo direttamente il contenitore nel corpo idrico da campionare oppure si ricorre all'ausilio di attrezzature (cucchiaino in acciaio inossidabile, secchio o altro dispositivo) e al successivo trasferimento nel contenitore di raccolta; durante quest'ultima operazione è molto importante assicurarsi che il dispositivo non venga a contatto con i contenitori di campioni. In entrambi i casi i contenitori devono essere opportunamente etichettati.

Nel caso di acque superficiali, questo genere di prelievo può essere eseguito dal greto del fiume, da moli, piattaforme, ponti e piccole imbarcazioni utilizzate per guadare il corso d'acqua (anche se, in quest'ultimo caso, si rischia la risospensione dei depositi sedimentati sul fondo).

Quando il corpo idrico è troppo profondo per essere guadato o qualora i campioni devono essere raccolti a diverse profondità o, ancora, quando si deve raccogliere un campione da una piattaforma elevata, un ponte o un molo, si rendono necessarie apparecchiature supplementari.

Possono essere utilizzati una varietà di metodi e strumentazioni, tra i quali:

- immersione del contenitore del campione;
- pompa peristaltica;
- campionatori discreti di profondità;
- bails;
- pompe sommerse;
- campionatori automatici

Indipendentemente dal metodo utilizzato, è necessario adottare le opportune precauzioni per assicurare che il campione raccolto sia rappresentativo del corpo idrico.

4.3. Sistemi di campionamento

Data la grande varietà di situazioni, in cui si effettuano i campionamenti di acqua, non è possibile elaborare un protocollo di prelievo unico per tutte le situazioni.

In genere, i sistemi di campionamento attualmente disponibili possono essere raggruppati in due categorie:

- sistemi per la raccolta di piccoli volumi di acqua;
- sistemi per la raccolta e filtrazione "in situ" di grossi volumi di acqua (da 20 a 2000 L),

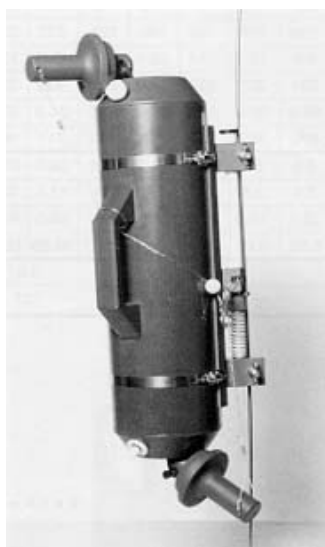
funzionali ad indagini sul particolato.

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 e di Kemmerer) o orizzontali (Van Dorn), o con l'ausilio di secchi, campionatori DIP, Bacon bomb o, infine, tramite un campionatore automatico.

Le bottiglie Niskin, Kemmerer e Van Dorn (Figura 1) sono costituite da cilindri le cui estremità sono aperte nella fase iniziale del campionamento e che vengono chiuse alla profondità prestabilita del corpo idrico in esame, tramite l'invio di un messaggero che attiva un meccanismo che ne consente la chiusura. La capacità di queste bottiglie è molto variabile (in genere da 1 dm³ fino a 30 dm³). Terminato il prelievo il contenuto viene trasferito negli appositi contenitori. Questi sistemi forniscono un campione istantaneo e non prelievi integrati nel tempo che sono quindi rappresentativi solo della qualità dell'acqua al momento e nel sito puntuale in cui il campione di acqua è prelevato. Generalmente, con 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 e, in tal caso, particolari cautele dovranno essere adottate per non perdere la frazione più pesante del particolato in sospensione al fine di assicurare un campione omogeneo e rappresentativo delle acque in esame.



a) Bottiglia di Niskin



b) Bottiglia di Kemmerer



c) Bottiglia Van Dorn

Figura 1: *Bottiglie impiegate per il campionamento di piccoli volumi di acqua*

La Bacon bomb (Figura 2) si utilizza alla stregua della bottiglia di Kemmerer. Viene immersa nel corso d'acqua e, una volta raggiunta la profondità voluta, tramite un meccanismo, viene permesso all'acqua di riempire la bottiglia; una volta piena, la Bacon bomb viene richiusa e riportata in superficie.

Il campionatore Dipper, i mestoli e i secchi sono, invece, molto utili in quelle situazioni in cui non è semplice raggiungere il sito di campionamento. Essi, infatti, possono essere collegati ad aste telescopiche che permettono di immergere il dispositivo nel corpo idrico pur restando a qualche metro dall'acqua. Nel caso di campionamenti da ponti o da pareti scoscese si preferisce calare il dispositivo di prelievo e raccogliere il campione immergendolo direttamente in acqua; in presenza di correnti, il prelievo dovrebbe essere eseguito controcorrente, evitando di risollevarne il sedimento depositato sul fondo. Anche in questo caso l'acqua prelevata deve essere trasferita all'interno dei contenitori idonei

alla conservazione del campione.



a) Bacon bomb b) Campionatore Dipper

c) Secchio

d) Bailers

Figura 2: Altri contenitori utilizzati per il campionamento di piccoli volumi di acqua

Un ultimo apparato impiegato per il prelievo di acqua è il *bailers* che consiste in una grossa colonna di plastica, simile a una pipetta di grandi dimensioni, che può essere chiusa ad una estremità tramite una valvola; questo dispositivo si riempie man mano che viene immerso in una colonna d'acqua, fino al raggiungimento della profondità desiderata.

Il campionatore automatico permette, invece, 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 ignorando 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 al 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 generale, i campionatori che lavorano con pompe peristaltiche o da vuoto non sono utilizzabili per prelevare acque destinate all'analisi dei VOCs e dell'ossigeno disciolto O₂.

Per la determinazione di composti organici e di metalli è importante che le bottiglie per i campionatori discreti di profondità e *bailers* siano in acciaio inox o in Teflon®.

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 L) 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 su quali contaminanti sono

associati alla frazione solida sospesa e quali alla componente disciolta.

I sistemi di filtrazione a flusso perpendicolare permettono la filtrazione di grandi volumi di acque (50-2000 L) in tempi relativamente brevi (100-200 L/ora), utilizzando 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.

I sistemi di filtrazione a flusso tangenziale garantiscono la filtrazione di grandi volumi di acque (50-700 L) e, 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.

Infine, i sistemi di prelievo per centrifugazione consentono di trattare minori quantità di acque (50-200 L) ed offrono generalmente gli stessi vantaggi dei sistemi di filtrazione a flusso tangenziale.

4.4. Procedura di campionamento

Una volta raggiunto il sito da campionare è buona prassi effettuare un sopralluogo al fine di verificare l'accuratezza del sito di campionamento (coordinate, numero di punti di campionamento, esatta posizione) nonché effettuare la scelta della tipologia più idonea di prelievo da effettuare.

Una volta verificata la possibilità o meno di campionare si può procedere con le operazioni di prelievo.

Il prelievo deve ordinariamente essere effettuato lungo il flusso principale del corso d'acqua a circa 10 cm dal pelo libero, evitando sia i punti morti, sia quelli particolarmente turbolenti e, nei limiti del possibile, gli ammassi di alghe o di detrito organico.

Nel caso di corsi d'acqua guadabili si può procedere effettuando il prelievo dentro l'acqua. In questo caso occorre muoversi in modo da sollevare minor quantità possibile di sedimento, di alghe o di altro materiale organico che ricopre il fondo e cercare di evitare nella maniera più assoluta che questi vengano raccolti nel contenitore. A tal proposito è buona norma posizionarsi nel punto prescelto, aspettare fino a che il materiale sollevato si è risedimentato, o è stato allontanato dalla corrente, e solo a quel punto procedere al campionamento senza muovere i piedi e sporgendo le braccia il più possibile in avanti.

Invece, nei casi in cui il corso d'acqua non possa essere agevolmente raggiunto direttamente col contenitore, si può raccogliere un volume di acqua con un secchio munito di corda e attingere da questo il campione, oppure si possono utilizzare apposite aste per prelievi munite di pinze portabottiglie.

Durante il prelievo si dovranno osservare soprattutto per quanto riguarda le aliquote destinate alla determinazione del batteriologico, le massime cautele di asepsi a, in generale si deve aver cura di evitare che la parte interna del tappo e della bottiglia possa venire a contatto con le mani dell'operatore e comunque con qualunque fonte di contaminazione.

4.4.1. Riempimento dei contenitori

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.

Se non diversamente specificato, i contenitori devono essere riempiti fino all'orlo.

Evitare di riempire completamente i contenitori contenenti campioni che devono essere congelati o mescolati e, in generale, di far tracimare l'acqua dal contenitore di raccolta durante il prelievo.

Se nel contenitore non è contenuto un agente preservante, è buona norma procedere a sciacquare il recipiente con il campione prima di riempirlo.

4.4.1.1. Precauzioni particolari per il campionamento dei VOCs

I campioni per analisi dei composti organici volatili (VOCs) devono essere prelevati utilizzando

attrezzature in acciaio inox o PTFE.

I campioni di acqua da analizzare per la determinazione di VOCs devono essere raccolti in vial di vetro ambrato o trasparente da conservare al buio subito dopo il loro riempimento e fino al momento dell'analisi, della capacità di 40 mL, munite di tappo a vite dotato di setto in PTFE al fine di evitare una contaminazione del campione da parte del tappo stesso (il teflon deve essere a diretto contatto con l'acqua campionata).

Il riempimento delle vial dipende dal sistema di introduzione del campione nello strumento impiegato per la determinazione analitica. Se si utilizza la tecnica del *Purge and Trap* le vial vanno riempite completamente per evitare la volatilizzazione dei composti; il riempimento deve avvenire con estrema cautela, versando l'acqua lungo le pareti del contenitore, al fine di prevenire la formazione di moti turbolenti che potrebbero favorire la perdita dei VOCs. Di regola, quando il contenitore è pieno, si procede versando molto delicatamente le ultime gocce nel flaconcino in modo da non perturbare la tensione superficiale dell'acqua che genera il menisco convesso oltre il bordo della vial.

A questo punto si avvita il tappo, sigillando bene la vial e facendo fuoruscire il contenuto in eccesso. All'interno della vial non si devono assolutamente formare bolle di aria: dopo la chiusura capovolgere il contenitore per verificarne l'assenza; se presenti è necessario procedere al rabbocco del campione, avendo cura di non perdere l'eventuale stabilizzante presente nella vial, e alla nuova chiusura della vial. Qualora anche dopo il rabbocco e la seconda chiusura della vial si verifichi la presenza di bolle d'aria, è opportuno ripetere il campionamento.

Se, invece, si utilizza la tecnica dello spazio di testa le vial non vanno riempite completamente ma dovrà essere lasciato libero un volume che dipende dallo strumento.

Si raccomanda vivamente di effettuare il riempimento delle vial in campo e non in laboratorio al fine di evitare perdite significative degli analiti.

4.4.1.2. Precauzioni particolari per il campionamento delle acque superficiali

- Per evitare la contaminazione dei campioni è opportuno indossare un nuovo paio di guanti in lattice monouso (non talcati) o in vinile per ogni stazione di prelievo. Tali dispositivi di protezione devono essere calzati dall'operatore immediatamente prima del prelievo e devono essere sostituiti ogni qual volta ne sia compromessa l'integrità.
- I guanti non devono in alcun modo venire a contatto con l'acqua raccolta nel contenitore.
- Nel caso di prelievi di campioni per i quali si prevedono elevate concentrazioni di inquinanti, è auspicabile poter disporre di contenitori per il prelievo dedicati, da conservare separatamente da quelli per i campioni meno inquinati. Tali contenitori devono essere riposti dentro sacchetti di plastica prima di procedere al loro trasporto.
- I campioni per i quali sono presunte elevate concentrazioni di inquinanti vanno conservati separatamente rispetto ai bianchi e ai campioni puliti, anche durante la fase di trasporto in frigoriferi portatili.
- Se possibile, la compilazione dei verbali di prelievo, nonché i rilievi fotografici, dovrebbero essere a cura di un operatore non direttamente coinvolto nelle operazioni di prelievo.
- Se possibile, i campioni molto contaminati e quelli poco contaminati dovrebbero essere prelevati da squadre di operatori distinte.
- Se nel medesimo sito di prelievo si deve procedere al campionamento sia di acqua sia di sedimento, le acque vengono prelevate per prime.
- Nel caso di sversamento di sostanze pericolose, è opportuno procedere campionando dapprima le zone meno contaminate e spostandosi progressivamente verso il sito maggiormente inquinato.
- L'apparecchiatura utilizzata per i prelievi di campioni di acqua destinati alla determinazione di metalli in tracce dovrebbe essere di Teflon® o vetro, previa opportuna pulizia e decontaminazione. Per i microinquinanti organici si possono utilizzare anche dispositivi in acciaio inossidabile.
- Nel caso di campionamenti per microinquinanti organici dovrebbero essere evitati tutti i

dispositivi in plastica, ad eccezione del PTFE.

4.4.1.3. Precauzioni particolari per il campionamento del mercurio

La contaminazione dei campioni di acqua prelevati per la determinazione del mercurio in tracce è piuttosto frequente. Per ovviare a tale inconveniente l'EPA suggerisce di utilizzare un sistema aspirante sotto vuoto costituito da una camera di materiale acrilico sigillata, contenente la bottiglia per il prelievo, e da tubi in Teflon®. I contenitori (di vetro o di Teflon®), ovviamente, devono essere opportunamente decontaminati in laboratorio prima del prelievo, come descritto nel Metodo EPA 1631, rev. E. In alternativa il campionamento può essere eseguito con apposito secchio in PE.

Il prelevatore dovrebbe indossare un paio di guanti nuovi non talcati (in nitrile o in lattice) per ciascun campionamento. Al termine del prelievo il contenitore etichettato va riposto in un doppio sacchetto di plastica e stabilizzato nel più breve tempo possibile (e comunque entro le 48 ore) in una zona pulita del laboratorio, anche se sarebbe preferibile che il campione venisse filtrato e acidificato in campo.

Insieme al campione di acqua è auspicabile che vengano raccolti anche un bianco di viaggio ed un bianco dell'equipaggiamento al fine di valutare le eventuali contaminazioni incrociate:

Infine, poiché il mercurio può essere presente in aria al momento del prelievo, potrebbe essere utile raccogliere anche un bianco ambientale.

4.4.2. Scelta dei contenitori

I contenitori utilizzati per la raccolta e il trasporto dei campioni non devono alterare il valore di quei parametri dei quali 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 e la plastica. Riguardo al vetro, che rimane il materiale da preferire, esistono in commercio diverse tipologie 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 molto elevati.

Nel caso in cui non sia richiesta una particolare impermeabilità ai gas o qualora non vi siano interferenze dovute agli additivi organici (per esempio i plastificanti), si può ricorrere all'uso di materiale plastico il quale presenta il vantaggio di essere leggero, resistente all'urto ed economico. In questi casi, il polietilene (PE) ha la prerogativa di essere più resistente agli agenti chimici e alle variazioni termiche e, inoltre, assicura una buona resistenza meccanica agli urti. Sono utilizzati anche contenitori costituiti da altro materiale polimerico come il perfluoro(etilene/propilene) (FEP), il polietilene ad alta densità (PE-HD), perfluoroalcoossilopolimero (PFA), il polipropilene (PP), il politetrafluoroetilene (PTFE, noto anche come Teflon®), il polietilene tereftalato (PET), il polivinilcloruro (PVC), il polimetilpentene (TPX) e il policarbonato, adatto soprattutto per campioni contenenti metalli. Esistono, infine, contenitori in metallo, per esempio acciaio inox, usati per alcuni campionamenti particolari, anche se il loro impiego non è molto diffuso.

Il PE 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).

Se i campioni devono essere congelati si consiglia di adottare contenitori in PE o in PTFE per evitare l'eventuale rottura dei recipienti.

In generale, è preferibile l'impiego di contenitori monouso (alcuni produttori forniscono insieme ai contenitori certificati di pulizia e, in questi casi, non è necessario lavare i recipienti prima del loro utilizzo).

Di solito per il campionamento convenzionale di acque destinate alla determinazione di parametri fisici e chimici sono impiegate bottiglie in polietilene o in vetro borosilicato a discapito dei contenitori in PTFE che, seppur preferibili grazie alla loro elevata inerzia chimica, non sono solitamente adottati

per le analisi di routine a causa del loro costo elevato.

Grande attenzione deve essere, infine, rivolta ai tappi di questi contenitori che devono sigillare la bottiglia ed evitare le contaminazioni incrociate.

In tabella A.1.(Allegato 1 della Linea Guida) sono elencati i contenitori adatti per ciascuna determinazione analitica.

I contenitori per materiali fotosensibili

Oltre alle considerazioni fatte sopra, la conservazione di campioni contenenti contaminanti fotosensibili richiede la protezione dall'esposizione alla luce. In questi casi i contenitori devono essere di materiale ambrato, opaco oppure ricoperti con carta di alluminio.

I contenitori per gas o componenti disciolti

Per la raccolta e l'analisi dei campioni contenenti gas o costituenti disciolti che verrebbero alterati dal contatto con l'aria o rischierebbero di andare perduti a causa dell'elevata volatilità, si consiglia l'utilizzo di bottiglie a bocca stretta (come quelle per il BOD), dotate di tappo in vetro a punta per ridurre al minimo l'occlusione di aria. Grande cura deve essere rivolta quando si sigillano tali bottiglie per il trasporto.

I contenitori per contaminanti organici in tracce

Per campionare microinquinanti organici in tracce devono essere adottati contenitori di vetro poiché quasi tutte le materie plastiche interferiscono con le analisi. I tappi dei contenitori devono essere in vetro o in PTFE.

I contenitori per l'esame microbiologico

Una guida sulla scelta dei contenitori adatti per gli esami microbiologici viene fornita dalla ISO 5667-16 e dalla ISO 19458:2006. I contenitori possono essere sterili monouso oppure contenitori in grado di resistere alle alte temperature che vengono raggiunte durante la sterilizzazione; devono, inoltre, essere costruiti con materiale incapace di produrre o rilasciare agenti chimici pericolosi che potrebbero inibire o favorire la crescita microbica.

I campioni devono essere conservati sigillati per evitare la contaminazione fino al momento dell'analisi.

4.4.3. Lavaggio dei contenitori

Per la decontaminazione e lavaggio dei contenitori si utilizza, salvo diversa indicazione, reagenti ed acqua privi degli analiti di interesse. In genere vengono impiegati l'acetone, l'acido cloridrico al 4% (V/V) o al 25% (V/V) e l'acido nitrico al 10% (V/V).

Poiché le operazioni di lavaggio dei contenitori comportano la manipolazione di agenti chimici pericolosi, tale attività espone potenzialmente a rischio chimico l'operatore e, pertanto, devono essere osservate le opportune misure di prevenzione e protezione.

E' ammesso l'utilizzo di altri acidi meno pericolosi per i lavoratori purché il laboratorio ne abbia verificato l'efficacia, magari attraverso prove di bianco.

Lavaggio con solvente dei contenitori di vetro

I contenitori di vetro (non monouso), i setti e i tappi utilizzati per l'analisi di composti semivolatili vanno trattati con una soluzione detergente esente da fosfati e risciacquati abbondantemente dapprima con acqua calda di rubinetto e, successivamente, con acqua distillata. L'ultimo *step* consiste in un risciacquo in acetone. Il trattamento con acetone dei tappi a vite deve avvenire con estrema cautela e solo sulla parte esterna, in modo da evitare che vengano danneggiati il rivestimento interno in PTFE e le filettature, con conseguente trasferimento di interferenti dal tappo all'interno del contenitore. Per ovviare a questo inconveniente in genere, si trattano i tappi solo dopo averli saldamente avvitati alle bottiglie.

Per l'analisi di composti organici volatili, i contenitori per campioni, i tappi a vite e i setti devono essere lavati con un detersivo senza fosfati, sciacquati immediatamente con acqua di rubinetto, sciacquati almeno due volte con acqua priva degli analiti di interesse e quindi asciugati in stufa a 105° C. In questo caso, la fase di risciacquo con solvente organico dovrebbe essere evitata perché potrebbe

interferire con l'analisi; se non è possibile evitarla allora sostituire l'acetone con il metanolo.

In entrambi i casi, tuttavia, sarebbe preferibile adottare contenitori monouso.

Decontaminazione dei contenitori con acido

Per l'analisi di metalli in tracce dovrebbero essere adottati consumabili monouso.

In caso contrario i contenitori e i tappi devono essere lavati accuratamente con una soluzione detergente esente da fosfati, risciacquati abbondantemente con acqua ultrapura (non contaminata da metalli) e immersi per 24 ore in una soluzione di acido nitrico al 10% (V/V) o di acido cloridrico al 25% (V/V). Infine, devono essere risciacquati con acqua ultrapura.

Decontaminazione dei contenitori per campioni biologici

I contenitori destinati ai campioni per le prove microbiologiche vanno trattati con una soluzione detergente senza fosfati, risciacquati con acqua calda del rubinetto e autoclavati.

È comunque preferibile, anche in questo caso, l'utilizzo di contenitori di plastica monouso, previa verifica dell'assenza di interferenti.

4.4.4. Filtrazione in situ

Talvolta viene richiesto di filtrare il campione in situ come ad esempio nel caso della determinazione nelle acque sotterranee della frazione disciolta dei metalli.

Quando la procedura prevede la filtrazione in situ, se non viene indicato diversamente, si deve impiegare un filtro di porosità compresa tra 0.40 e 0.45 µm.

Se non è possibile procedere immediatamente alla filtrazione in situ è opportuno riportare nel report delle analisi la motivazione e il tempo intercorso tra il campionamento e la filtrazione.

4.4.5. Identificazione del campione

Le etichette utilizzate per identificare i campioni devono essere resistenti all'acqua, al congelamento e all'essiccazione, non si devono staccare né diventare illeggibili. Devono, inoltre, essere idonee per essere utilizzate in situ. A tal fine si suggerisce di proteggerle, una volta compilate, rivestendole con del nastro adesivo trasparente che le protegga dall'acqua, dalla sporcizia o da eventuali danneggiamenti accidentali.

Ciascun campione deve essere abbinato ad un codice identificativo univoco al quale corrispondono le seguenti informazioni:

- data prelievo ed ora
- sito di campionamento
- codice sito di campionamento
- descrizione del campione
- elenco parametri analitici richiesti

Il codice identificativo del campione deve comparire sulla etichetta del contenitore, in modo da renderlo tracciabile.

4.4.6. Trasporto dei campioni

Per aumentare il tempo di trasporto e di conservazione del campione è opportuno ricorrere al suo raffreddamento e/o congelamento.

In linea di principio viene considerato idoneo un campione consegnato al laboratorio entro sei ore dal prelievo, indipendentemente dalla temperatura di trasporto, in quanto si ritiene che in un lasso di tempo così limitato le eventuali variazioni del campione imputabili al trasporto possano essere trascurate. Invece, nel caso in cui siano intercorse più di sei ore dal momento del prelievo alla consegna in accettazione, si rende necessaria la verifica della temperatura in ingresso: vengono ritenuti idonei i campioni conservati ad una temperatura inferiore a 10 °C e, nel caso in cui le acque

campionate abbiano all'origine una temperatura superiore ai 10 °C, è considerata regolare la consegna di campioni che siano trasportati ad una temperatura inferiore a quella posseduta dai campioni all'origine, a condizione che durante il trasporto siano stati adottati sistemi di abbattimento della temperatura come ad esempio l'inserimento di refrigeranti nei contenitori di trasporto.

In fase di trasporto si consiglia di annotare:

- il tempo trascorso tra il prelievo e l'inizio del trasporto (t_1);
- il tempo impiegato per portare il campione in laboratorio (t_2);
- il tempo trascorso tra l'arrivo del campione in laboratorio e l'inizio dell'analisi (t_3).

La somma $t_1+t_2+t_3$ deve essere ridotta al minimo possibile e deve essere conforme a quanto indicato in Tabella A.1. Se il tempo massimo di conservazione del campione non può essere rispettato allora è opportuno rivedere il piano di campionamento.

Il raffreddamento e il congelamento del campione in fase di trasferimento del campione devono essere concordati con il laboratorio analisi. In particolar modo il congelamento richiede un controllo dettagliato del processo di raffreddamento e di scongelamento.

I recipienti devono essere protetti e sigillati durante il trasporto in modo che il campione non possa deteriorarsi o che vi sia una perdita del contenuto. E' possibile utilizzare materiale da imballaggio per proteggere i contenitori a condizione che questo non costituisca fonte di contaminazione.

I contenitori di vetro vanno protetti da un apposito imballaggio al fine di prevenirne l'eventuale rottura.

Quelli trasferiti tramite spedizione o trasporto per conto terzi, devono essere sigillati in modo da garantirne l'integrità.

I campioni ufficiali vanno anch'essi sigillati come richiesto dalle autorità competenti.

Durante il trasporto i campioni devono essere conservati in appositi contenitori o sistemi di trasporto refrigerati in grado di abbattere le temperature del campione (vedi punto 4.12).

All'interno di tali contenitori o sistemi di trasporto va inserito un data-logger in grado di registrare la temperatura di trasporto. Nel caso in cui non sia possibile ricorrere all'utilizzo di data-logger è fortemente consigliato l'inserimento di un campione testimone, ovvero di un campione preparato in laboratorio ed inserito all'interno di ciascun contenitore che sarà utile per registrare la temperatura dei campioni all'arrivo in laboratorio.

4.5. Ricevimento del campione

La valutazione di idoneità dei campioni in accettazione seguirà il seguente schema logico/decisionale (Figura 3):

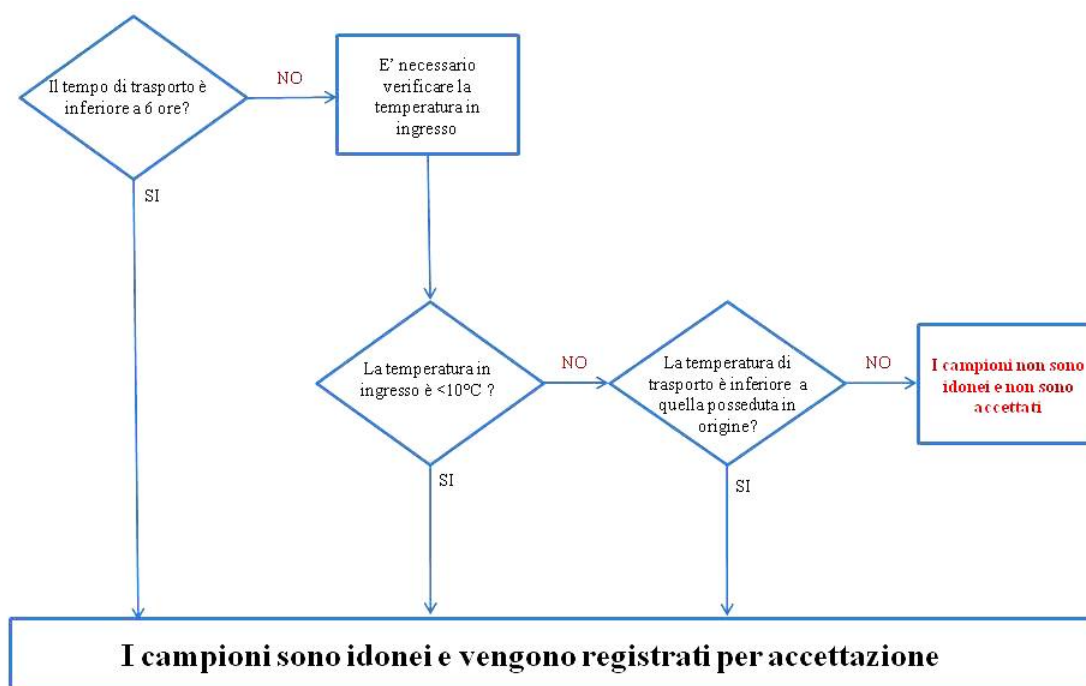


Figura 3: Schema logico/decisionale da seguire per la valutazione di idoneità dei campioni in accettazione

Se il campione viene portato in laboratorio entro le sei ore dal prelievo non è necessario verificare la temperatura in accettazione.

Invece, nel caso in cui siano intercorse più di sei ore dal prelievo al ricevimento dei campioni si procede alla verifica della temperatura di trasporto. Non è necessario misurare la temperatura di tutti i campioni ma si opera per gruppi omogenei; i campioni inseriti all'interno di uno stesso contenitore di trasporto (ad esempio lo stesso contenitore dotato di siberini o lo stesso frigorifero portatile) costituiscono un gruppo omogeneo.

Per misurare la temperatura di trasporto dei campioni di un gruppo omogeneo:

- vengono scaricati i dati registrati dal data logger (se presente);
- oppure si misura la temperatura del campione civetta, utilizzando termometri a raggi infrarossi o ad immersione;
- oppure, nell'eventualità che non siano stati utilizzati né il data logger né il campione civetta, si misura la temperatura del contenitore con l'ausilio di un termometro a raggi infrarossi, indirizzando il raggio sulle pareti interne del contenitore di trasporto.

Il valore misurato secondo una delle tre modalità precedentemente descritte corrisponde alla temperatura di trasporto di ciascun campione del gruppo omogeneo e va registrato sul verbale di prelievo.

4.5.1. Conservazione del campione fino all'analisi

Per ciascuna determinazione analitica viene stabilita una durata massima di conservazione del campione di acqua all'interno del laboratorio, come indicato in tabella A.1. Essa deve tener conto anche del tempo di trasporto dal sito di prelievo alla struttura preposta per l'analisi.

I campioni sono di norma conservati secondo le procedure interne accreditate dai singoli laboratori di

prova. Qualora debbano essere congelati, la temperatura deve essere mantenuta al di sotto di -18°C .

Per riportare a temperatura ambiente i campioni di acqua congelati si raccomanda di inserire il contenitore all'interno di un secondo recipiente al fine di limitare le eventuali perdite del contenuto dovute alla fragilità delle pareti.

Le acque, in particolare quelle dolci, le reflue e le sotterranee, subiscono variazioni di natura fisica, chimica e biologica ad opera di reazioni che possono avvenire dal momento del prelievo a quello di inizio analisi. La natura e la frequenza di queste mutazioni sono tali che per alcuni analiti, qualora non vengano adottate particolari precauzioni durante le fasi di campionamento, trasporto e conservazione, i risultati delle analisi di laboratorio possono essere inficiati da forti distorsioni.

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. 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 e il deposito o rilascio di sostanze sulle o dalle pareti del contenitore.

La misura di questi cambiamenti dipende dalla natura chimica e biologica del campione, dalla temperatura, dall'esposizione alla luce, dal tipo di contenitore, dal tempo intercorso tra il prelievo e l'analisi, dalle condizioni in cui viene trasportato (ad esempio sotto agitazione) o da altre variabili. In generale:

- la presenza di batteri, alghe e altri organismi può deteriorare alcuni costituenti del campione o generare prodotti di reazioni secondarie. Questi organismi possono modificare le concentrazioni di ossigeno disciolto, di biossido di carbonio e dei composti di azoto, fosforo e, in qualche caso, del silicio;
- alcuni composti come ad esempio quelli organici, quelli del Fe(II) e i solfuri possono venire ossidati dall'ossigeno disciolto presente nel campione o dall'ossigeno atmosferico;
- alcune sostanze in soluzione possono precipitare come, ad esempio, il carbonato di calcio e i metalli (i.e. Al(OH)_3), oppure possono allontanarsi dal campione in fase di vapore (come l'ossigeno, i cianuri, e il mercurio);
- l'assorbimento di anidride carbonica dall'aria può modificare il pH, la conducibilità e la concentrazione di CO_2 disciolta. Anche il passaggio di alcuni composti (come l'ammoniaca e il fluoruro di silicio) attraverso certi tipi di plastica con cui vengono prodotti i contenitori, possono modificare il pH e la conducibilità del campione;
- i metalli disciolti o presenti nello stato colloidale, nonché certi composti organici disciolti, possono essere adsorbiti in modo irreversibile dalla superficie dei contenitori o dai solidi sospesi;
- i polimeri possono depolimerizzare o, viceversa, i composti semplici possono aggregarsi in polimeri.
- Le variazioni di alcuni costituenti possono essere influenzate non solo dal tipo di acqua campionata ma, a parità di tipologia di campione, anche dalla stagionalità.
- Queste variazioni solitamente sono rapide e possono modificare il campione in tempi molto brevi. E' pertanto essenziale adottare tutte le dovute precauzioni per limitare questi processi e ridurre al minimo possibile il tempo intercorso tra il prelievo e l'analisi.
- 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.
- La tabella A1 dell'Allegato 1 riporta alcuni suggerimenti per quanto concerne i contenitori, i principali conservanti e i procedimenti più adatti per la migliore conservazione del campione dal momento del prelievo a quello dell'analisi, facendo riferimento a Norme Tecniche e Linee

Guida nazionali e internazionali.

- Per quanto attiene i tempi massimi intercorrenti tra il prelievo e l'analisi, indipendentemente dalle indicazioni suggerite nella suddetta tabella, 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 nella suddetta tabella.
- 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.
- Tutti i campioni che necessitano di essere stabilizzati dovrebbero essere raccolti in contenitori contenenti già l'agente chimico stabilizzante, il quale viene dosato in laboratorio prima del campionamento.
- E' inoltre opportuno verificare il prima possibile il pH mediante cartina al tornasole di tutti quei prelievi (ad eccezione di quelli per la determinazione analitica dei VOCs) che necessitano un'acidificazione: in questo caso la cartina non deve essere inserita all'interno del contenitore col materiale campionato ma si deve procedere a versarne una piccola aliquota sulla striscia dell'indicatore.
- Infine, tutti i campioni per i quali la refrigerazione è indispensabile, dovrebbero essere immessi il prima possibile in un contenitore contenente ghiaccio.

4.5.1.1. Manipolazione particolare dei campioni destinati alla determinazione dei composti organici volatili

I campioni acidificati con acido cloridrico possono essere conservati per una durata di tempo maggiore (fino a 2 settimane) prima di procedere all'analisi, mentre quelli non trattati con agenti conservanti devono essere analizzati nel minor tempo possibile.

L'aggiunta di acido quale agente stabilizzante non è, tuttavia, sempre possibile. Ad esempio essa va evitata se si ritiene nel campione prelevato sia presente un'elevata quantità di carbonato di calcio in soluzione: quest'ultimo, infatti, reagirebbe con l'acido cloridrico aggiunto dando origine ad una effervescenza che comporterebbe una perdita dei composti volatili.

4.6. Controlli per la verifica della rappresentatività del campionamento

Durante gli studi in campo possono essere raccolti campioni di controllo con diverse finalità, come ad esempio per valutare le condizioni di fondo e la variabilità spaziale e temporale del campionamento.

Un campione di controllo è, per definizione, un campione prelevato per verificare una fonte di contaminazione. Nel caso, ad esempio, che si voglia procedere con l'individuazione di una sorgente inquinante quale uno scarico, è molto utile raccogliere un campione nella posizione a monte e uno a valle del punto di immissione nel corso d'acqua dell'inquinante.

I bianchi e i duplicati di fondo sono spesso utilizzati a tale scopo.

Anche i materiali usati per l'analisi e i reattivi possono essere sorgenti di contaminazione e, pertanto, anche il loro impatto sul risultato finale dell'analisi dovrebbe essere valutato. Ne sono un esempio i filtri per siringa: ad ogni nuovo lotto di filtri, si dovrebbe procedere alla filtrazione di acqua distillata e all'analisi del filtrato.

Infine, un campione può essere contaminato da una sorgente non direttamente associata con il campione raccolto, quale ad esempio la presenza di polveri o vapori organici nell'aria del sito di indagine che potrebbero inquinare l'acqua per deposizione. Per verificare quest'ultima sorgente di *bias* si adottano bianchi ambientali.

Bianchi

Al fine di non implementare troppo il numero di campioni da analizzare si ritiene che non sia necessario allestire bianchi per ciascun prelievo eseguito, specie quando i campionamenti vengono effettuati periodicamente presso stazioni per le quali si dispone di uno storico che possa far supporre un mancato superamento dei limiti di legge o dei valori di standard di qualità ambientali stabiliti dalle normative vigenti.

Pertanto, nel caso si riscontrino, solitamente, per il sito da monitorare concentrazioni degli analiti molto basse o inferiori ai limiti di quantificazione o comunque inferiori ai limiti di legge e agli SQA, non si prevede la preparazione e la successiva analisi dei bianchi.

È invece fortemente consigliato predisporre dei bianchi ogni qual volta si dovrà campionare una nuova stazione di prelievo (per la quale non si dispone di uno storico) o qualora si sospetti un superamento (ad esempio campionando in occasione di sversamenti accidentali o in siti contaminati).

I bianchi in questione sono bianchi di viaggio e verranno allestiti per ciascuna determinazione analitica.

Nel caso in cui si registri un superamento di uno o più parametri per un campione prelevato presso una stazione di prelievo i cui dati storici non facevano ipotizzare concentrazioni elevate e per il quale non era stato allestito il bianco, si suggerisce di ripetere il prelievo il prima possibile e di preparare e analizzare il bianco di di viaggio per il parametro o i parametri del superamento.

Infine, nei casi in cui il bianco di viaggio risulti contaminato, si raccomanda una approfondita analisi di tutte le possibili sorgenti di tale contaminazione, ripetendo il prelievo e predisponendo e analizzando tutte le diverse tipologie di bianco (bianco ambientale, bianco del metodo, bianco di viaggio).

4.7. Disposizioni in materia di salute e sicurezza dei lavoratori

Devono essere adottate le opportune misure tecniche, organizzative e procedurali al fine di garantire la sicurezza e la salute dell'operatore durante le operazioni di prelievo e di misura in campo.

Il prelevatore, prima di essere coinvolto in attività in campo, deve partecipare ad eventi informativi e formativi che lo mettano al corrente dei potenziali rischi connessi all'attività da espletare e delle procedure che l'azienda ha messo in atto per garantire uno svolgimento in sicurezza del lavoro. Lo stesso lavoratore dovrà, inoltre, essere addestrato in campo da personale esperto sulla modalità di esecuzione delle procedure di prelievo e su come devono essere indossati i dispositivi di protezione individuali.

Si consiglia di considerare elementi come l'accesso al sito in sicurezza, la visibilità del lavoratore, la copertura della rete telefonica nell'eventualità che si debba far ricorso a mezzi di soccorso, la possibilità di evacuazione in sicurezza in caso di forti variazioni delle portate dei corsi d'acqua (dovute ad esempio alla presenza di dighe o centrali idroelettriche) nella scelta delle stazioni di prelievo.

E', infine, responsabilità, non del presente Manuale ma degli Organi competenti la definizione delle procedure di sicurezza secondo la normativa vigente.

4.8. Le tecniche di campionamento in sintesi

Una volta raggiunto il sito da campionare è buona prassi effettuare un sopralluogo al fine di verificare l'idoneità del sito di campionamento (coordinate, numero di punti di campionamento, esatta posizione) nonché effettuare la scelta della tipologia più idonea di prelievo da effettuare.

Una volta verificata la possibilità o meno di campionare si può procedere con le operazioni di prelievo.

- **Misure su campo**

Nel caso di misure su campo è importante assicurare che tutti gli strumenti impiegati per le misure siano regolarmente tarati. Verifiche funzionali e tarature devono essere descritte all'interno dell'istruzione operativa. È consigliabile effettuare una verifica del buon funzionamento delle apparecchiature per le misure su campo in situ prima e dopo le misure.

Misurare e registrare la temperatura del campione in campo. I parametri fisici (come ad esempio il pH, i gas disciolti ed i solidi sospesi) dovrebbero essere determinati in campo o in caso contrario il prima possibile. Le misure di pH in campioni caratterizzati da una scarsa forza ionica o in acque saline richiedono delle condizioni di misura particolari. Per alcuni sensori per la misura dell'ossigeno è necessario garantire un flusso minimo o un'agitazione. Tutti gli accorgimenti, precauzioni e condizioni seguite devono essere registrate e tali registrazioni dovrebbero essere propriamente conservate. Le

misurazioni sulle acque vanno sempre effettuate nel filo principale della corrente evitando sia i punti morti, sia quelli particolarmente turbolenti e, nei limiti del possibile, gli ammassi di alghe. Immergere le sonde per circa 10' (senza accendere gli apparecchi) in modo da favorire il raggiungimento dell'equilibrio termico. Le sonde durante la misura non devono essere immerse nel substrato ed occorre attendere che la misura sia stabile.

La misurazione dei parametri di campo si effettua seguendo gli specifici manuali di istruzioni, sulla scorta dei metodi previsti dai manuali di qualità (vedi Manuale APAT, IRSA-CNR, 2003: Metodi analitici per le acque, vol. 29)

- **Come campionare**

Il prelievo deve ordinariamente essere effettuato nel filo principale della corrente a circa 10 cm dal pelo libero, evitando sia i punti morti, sia quelli particolarmente turbolenti e, nei limiti del possibile, gli ammassi di alghe o di detrito organico.

In linea generale, va ordinariamente evitata l'esecuzione del prelievo da riva, in quanto nella maggior parte dei casi non si ottiene un campione rappresentativo. Nel caso di corsi d'acqua non guadabili occorre procedere effettuando il campionamento da un ponte o dalla sponda utilizzando apposite aste per prelievo munite di pinze portabottiglie. Nel caso invece di corsi d'acqua guadabili si può procedere effettuando il prelievo dentro l'acqua. In questo caso occorre muoversi in modo da sollevare minor quantità possibile di sedimento, di alghe o di altro materiale organico che ricopre il fondo e cercare di evitare nella maniera più assoluta che questi vengano raccolti nel contenitore. A tal proposito è buona norma posizionarsi nel punto prescelto, aspettare fino a quando il materiale sollevato si è risedimentato, o è stato allontanato dalla corrente, e solo a quel punto procedere al campionamento senza muovere i piedi e sporgendo le braccia il più possibile in avanti.

Nei casi in cui il corso d'acqua non possa essere agevolmente raggiunto direttamente col contenitore, si può raccogliere un volume di acqua con un secchio munito di corda e attingere da questo il campione oppure si possono utilizzare apposite aste per prelievi munite di pinze portabottiglie.

Il volume del campione è prestabilito, ma è comunque consigliato 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 ritenuti necessari.

Ogni aliquota del campione deve essere effettuata in quantità e modalità a seconda dei parametri chimici che si devono determinare.

Durante il prelievo si dovranno osservare soprattutto per quanto riguarda le aliquote destinate alla determinazione del batteriologico, le massime cautele di asepsi a, in generale si deve aver cura di evitare che la parte interna del tappo e della bottiglia possa venire a contatto con le mani dell'operatore e comunque con qualunque fonte di contaminazione.

Le bottiglie dovranno essere sciacquate prima di essere utilizzate, fatta eccezione quelle per campioni analisi microbiologiche o quelle contenenti eventuali conservanti.

Le bottiglie non dovranno mai essere riempite completamente onde consentire un efficiente mescolamento mediante agitazione in laboratorio al momento dell'analisi; è altresì importante evitare di far trascinare l'acqua dal contenitore durante il prelievo.

Una volta concluse le attività di prelievo e riempimento delle bottiglie si può procedere con l'etichettatura secondo i format in uso.

Ad ogni attività di monitoraggio gli operatori dovranno compilare apposito verbale di sopralluogo e campionamento in cui vengono documentate le attività svolte sul campo.

5. PROCEDURE DI ASSICURAZIONE E CONTROLLO QUALITA' DELLE APPARECCHIATURE IMPIEGATE NEL CAMPIONAMENTO E NELLE MISURE SU CAMPO

Un laboratorio e/o il personale che svolge le attività di campo che voglia operare conformemente alla UNI CEI EN ISO/IEC 17025 è tenuto a:

- definire procedure o istruzioni operative per i processi di misurazione;
- definire procedure o istruzioni per la formazione del personale, per la qualifica e per il relativo mantenimento;
- utilizzare metodi di prova, incluso il campionamento laddove previsto, validati;
- utilizzare apparecchiature in grado di restituire risultati riferibili, con incertezza adeguata all'uso;
- definire procedure o istruzioni operative per il controllo dei processi di misurazione e di registrazione dei dati;
- definire procedure atte a pianificare e gestire tutte le fasi che riguardano il campionamento e le misure in campo.

Il laboratorio e/o personale che svolge le attività che svilupperà un sistema di gestione qualità conforme ai precedenti requisiti, sarà, quindi, in grado di individuare e gestire eventuali situazioni che risulteranno “fuori controllo”, intervenendo tempestivamente con efficaci azioni correttive ripristinando l'adeguatezza del processo di misurazione.

Sarà, altresì in grado di rispettare le tempistiche pianificate delle conferme metrologiche come anche quelle dell'addestramento del personale che interviene fattivamente nella produzione del dato. Il personale coinvolto nel campionamento dovrebbe, infatti, ricevere una formazione professionale adeguata attraverso un idoneo addestramento iniziale e successivi aggiornamenti formativi anche su base periodica.

Un regolare scambio di informazioni tra il personale coinvolto nel campionamento e quello incaricato di effettuare le analisi in laboratorio, migliora la qualità del campionamento e della misura. Tutte le informazioni necessarie per poter campionare secondo una procedura di qualità devono essere sempre facilmente fruibili dal personale coinvolto nel campionamento.

5.1. Riferibilità metrologica

La riferibilità metrologica è il requisito su cui si basa confrontabilità dei risultati di misura.

Ottenere la riferibilità metrologica di una misura non è mai semplice e diretto, ma al contrario, soprattutto in ambito chimico, è un processo complesso e farraginoso in quanto il laboratorio deve dimostrare di poter mettere in relazione i propri risultati ad un riferimento, attraverso una catena ininterrotta di tarature. Ruolo fondamentale, in tale processo è dato, quindi, dalla taratura e dalle modalità con cui il laboratorio la realizza. E' possibile reperire in commercio una gamma di campioni e/o materiali di riferimento certificati (con incertezza nota), mediante i quali si realizza la riferibilità. Poiché i costi dei campioni/materiali dipendono anche dalle incertezze associate, il laboratorio, anche nell'ottica dell'ottimizzazione della spesa, dovrebbe sceglierli in considerazione dell'obiettivo finale.

5.2. Conferma metrologica

Secondo quanto riportato nella norma UNI EN ISO 10012, per dimostrare che le apparecchiature impiegate nel processo di misurazione siano conformi all'utilizzo previsto, è necessario che le stesse apparecchiature siano state confermate metrologicamente.

La conferma metrologica generalmente comprende:

-
- la taratura e la verifica iniziale delle specifiche come dichiarate;
 - ogni aggiustamento o riparazione necessari;
 - le tarature e le verifiche successive;
 - il confronto con i requisiti metrologici per l'utilizzo previsto dell'apparecchiatura;
 - etichettatura ed eventuale sigillatura.

Tale obiettivo viene conseguito dal laboratorio predisponendo un piano di verifica e di conseguenti azioni da adottare nel caso in cui tali verifiche evidenziassero scostamenti rispetto ai criteri di accettabilità, i quali devono essere preventivamente dichiarati e motivati.

Allo stato di conferma metrologica deve corrispondere un'identificazione univoca delle apparecchiature per la misurazione, in modo tale da prevenire eventuali loro impieghi impropri. Le apparecchiature che non abbiano una taratura in corso di validità, non possono sottoporsi a conferma metrologica.

Per poter effettuare una corretta conferma metrologica è necessario:

- definire i requisiti metrologici del processo di misurazione;
- valutare le caratteristiche metrologiche dell'apparecchiatura per misurazione, al fine di verificarne l'adeguatezza rispetto i requisiti metrologici;
- assicurare che le incertezze di taratura delle apparecchiature non superino i limiti di tolleranza riportati nei requisiti metrologici;
- registrare i risultati della conferma metrologica.

5.2.1. Definizione dei requisiti metrologici

Un'apparecchiatura è caratterizzata solitamente da diverse caratteristiche metrologiche. Alcune tra le più importanti, la cui informazione sarebbe auspicabile, sono:

- Linearità di risposta;
- Precisione;
- Stabilità ed eventuale deriva;
- Risoluzione;
- Sensibilità;
- ecc.

5.2.2. Definizione delle metodiche nell'ambito della conferma metrologica

Lo studio dell'andamento della funzione di taratura di un'apparecchiatura non può da solo essere utilizzato per valutare la conformità dell'apparecchiatura ai requisiti per l'utilizzo previsto, poiché la

funzione di taratura “si limita” ad assicurare la riferibilità delle misure con una determinata accuratezza (si veda paragrafo 5.3). Un’apparecchiatura è confermata soltanto quando si è avuto modo di assicurare che:

- a) i requisiti di misurazione (relativi ai metodi di prova, regolamenti, ecc.) siano individuati e trasformati in requisiti metrologici del processo di misurazione;
- b) il sistema di gestione della misurazione soddisfi i requisiti metrologici definiti;
- c) la conformità ai requisiti specificati espressi dal cliente possa essere dimostrata.

In sintesi, in genere si procede alla verifica della precisione, della giustezza ed eventualmente dell’incertezza rispetto alle specifiche dichiarate dal costruttore o richieste dal metodo. Altri controlli possono essere previsti dal manuale dello strumento.

5.2.3. Frequenza della conferma metrologica

La conferma metrologica è un’operazione da effettuare ad intervalli predefiniti. Tali intervalli devono essere riesaminati al fine di garantire la conformità continua ai requisiti metrologici.

Ciò consente di:

- monitorare e di verificare la fiducia nello stato di taratura dell’apparecchiatura;
- individuare eventuali alterazioni dello strumento di misura che potrebbero introdurre un dubbio sulla bontà dei risultati prodotti nel periodo precedente.

Oltre a definire “quando” tarare le apparecchiature, è, quindi fondamentale anche stabilire “quanto frequentemente” ripetere la conferma metrologica. I principali fattori che influenzano la scelta della frequenza sono:

- il livello di accuratezza richiesto per le misure stimato attraverso la sua incertezza;
- i costi attribuibili alle azioni correttive da porre in essere, qualora venissero riscontrati dei superamenti dei limiti di tolleranza imposti;
- l’eventuale deriva strumentale;
- le raccomandazioni del costruttore riportate anche nel manuale dello strumento;
- le condizioni ambientali;
- la frequenza e “bontà” dei controlli intermedi.

Il processo che porta a definire la frequenza della taratura che tiene in considerazione tutti i parametri sopraelencati, è quindi complesso e può avvalersi anche di strumenti statistici, quali le carte di controllo. Esistono diversi approcci, come anche riportato in ILAC-G24, per determinare quanto frequentemente verificare lo stato di corretto funzionamento delle apparecchiature.

Nella presente guida, e relativamente alle apparecchiature in uso per le misure in campo, si adotta il metodo “dell’aggiustamento automatico” considerando come frequenza iniziale della taratura, pari a sei mesi salvo diverse indicazioni suggerite dal costruttore.

5.2.3.1. Metodo dell’aggiustamento automatico o metodo della “scala” secondo ILAC-G24

Sulla base di tale metodo, la frequenza della conferma metrologica non può e non deve considerarsi un parametro fisso, ma al contrario è variabile e dipende fortemente dalle prestazioni strumentali. Ogni qual volta uno strumento viene confermato, viene verificato lo stato della taratura al fine di posticipare o anticipare la successiva in funzione dei risultati ottenuti. La decisione è ovviamente a sua volta dipendente dal criterio prestazionale imposto a monte.

Considerate le strumentazioni impiegate nelle misure in campo e le finalità dei loro risultati, il criterio che si suggerisce è il seguente:

- il periodo che intercorre tra due tarature successive viene prolungato nel caso in cui lo strumento presenti un errore inferiore ad una percentuale prestabilita del massimo errore permessibile che è richiesto dalla misura (nota: l'errore osservato in fase di verifica dovrà comunque risultare inferiore all'errore massimo permessibile);
- viceversa, tale periodo viene ridotto, qualora lo strumento sia meno stabile o al limite delle prestazioni accettabili.

5.2.4. Registrazione dei risultati della conferma metrologica

Una registrazione della conferma metrologica per potersi definire completa e corretta deve riportare almeno le seguenti informazioni:

- l'identificazione dell'apparecchiatura oggetto della conferma;
- la data della conferma metrologica;
- l'esito della conferma metrologica;
- i criteri ed i limiti di tolleranza rispetto ai quali confrontare i risultati ottenuti nell'ambito della conferma metrologica;
- le eventuali manutenzioni eseguite;
- l'identificazione del personale coinvolto nella conduzione della conferma metrologica e del personale responsabile della verifica della correttezza della informazioni registrate;
- l'indicazione della procedura seguita per confermare metrologicamente l'apparecchiatura;
- la corretta segnalazione sull'apparecchiatura dello stato della conferma metrologica;
- Le eventuali limitazioni d'uso.

5.3. Taratura

Il laboratorio e/o il personale che svolge le attività di campo, secondo la UNI CEI EN ISO/IEC 17025, deve predisporre un programma di taratura tale da garantire la riferibilità delle misurazioni al Sistema Internazionale delle Unità (SI). La riferibilità può essere garantita mediante appropriati campioni e/o materiali di riferimento certificati e avvalendosi di procedure validate.

Secondo la definizione riportata nel VIM 3, il processo di taratura è costituito da due fasi distinte. Nella prima fase, il laboratorio avvalendosi anche di strumenti statistici, individua una relazione tra i valori della grandezza da misurare, con le rispettive incertezze di misura, forniti da campioni o materiali di riferimento e le corrispondenti indicazioni, comprensive delle incertezze di misura associate. Nella seconda fase usa queste informazioni per stabilire una relazione che consente di ottenere un risultato di misura a partire da un'indicazione.

Poiché un'appropriata taratura concorre a rendere le misure riferibili, è necessario che i certificati dei campioni/materiali di riferimento scelti dal laboratorio per tarare le proprie apparecchiature, riportino l'incertezza di misura e la loro riferibilità metrologica.

5.3.1. Verifica della taratura

E' buona pratica verificare periodicamente lo stato della taratura. Tale pratica concorre nel tenere sotto controllo la misurazione. La verifica della taratura della strumentazione impiegata in campo può essere condotta analizzando o dei materiali di riferimento (RM) o dei materiali di riferimento certificati (CRM). E' sempre consigliabile controllare l'uso previsto dei materiali di riferimento certificati e non, al fine di evitare taluni impieghi impropri. Queste informazioni sono normalmente riportate in dettaglio o sommariamente all'interno del certificato che accompagna il materiale. Sarebbe auspicabile utilizzare un CRM in quanto consentirebbe di monitorare lo scostamento sistematico e la precisione mantenendo la catena di riferibilità. E' lasciata, però, al laboratorio la facoltà di scegliere se impiegare un CRM o un RM, a valle di valutazioni interne che vaghino i vantaggi e gli svantaggi di entrambe le tipologie di materiali. Purtroppo, infatti, non sempre sono disponibili in commercio dei CRM adatti allo scopo e talvolta, anche se reperibili commercialmente, presentano dei prezzi poco sostenibili per il laboratorio, qualora ne preveda un uso frequente e continuativo.

5.3.1.1. Vademecum in occasione di un campionamento e di misure in campo

- La verifica della taratura degli strumenti impiegati per la misura dei parametri chimico-fisico di base, ad eccezione della temperatura, dovrà essere effettuata in campo prima di ogni campionamento.
- La verifica della taratura della sonda di temperatura e/o del termometro dovrà essere effettuata in laboratorio prima di ogni campionamento.
- Qualora l'apparecchiatura non rispettasse i criteri di accettabilità dichiarati a monte, la stessa dovrà essere tarata nuovamente per poterla impiegare nelle misure. Solamente nel caso in cui l'esito della nuova taratura risulti positivo, la strumentazione potrà essere impiegata per le misure in campo dei parametri chimici e chimico-fisico di base.
- Qualora la strumentazione risultasse tarata, i risultati della verifica dovranno essere inseriti nelle carte di controllo, se predisposte, per valutarne l'andamento ed individuare eventuali anomalie.

5.4. Carte di controllo

Secondo quanto riportato dalla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025 un laboratorio e/o il personale che svolge le attività di campo deve poter essere in grado di monitorare la validità delle proprie prove attraverso delle procedure di tenuta sotto controllo della qualità. Dovrebbe, quindi, essere in grado di individuare eventuali tendenze nei risultati e di applicare le tecniche statistiche necessarie per la loro corretta valutazione ed interpretazione. La UNI CEI EN ISO/IEC 17025 indica alcune modalità con cui si può conseguire tale obiettivo ed in particolare possono comprendere:

- l'utilizzo regolare di materiali di riferimento certificati e/o la tenuta sotto controllo della qualità interna nell'utilizzo di riferimenti secondari;
- la partecipazione a programmi di confronti interlaboratorio o prove valutative.

La presente linea guida suggerisce al laboratorio incaricato di effettuare misure in campo e di monitorare le proprie prove mediante costruzione delle carte di controllo. Le carte di controllo, infatti, sono uno strumento semplice ma potente, per il controllo quotidiano interno. Nello specifico in prossimità delle attività di monitoraggio, i risultati ottenuti su dei campioni di controllo (e.g., materiale di riferimento certificato e materiale di riferimento) vengono riportati nella carta di controllo. In funzione di come si collocano tali risultati rispetto a dei limiti che preventivamente sono stati definiti, la misurazione può ritenersi sotto controllo o meno. E' quindi fondamentale scegliere in modo opportuno ed adatto allo scopo i limiti ed i corrispondenti criteri, in quanto sono proprio questi ultimi a

validare le misure per le quali sarà quindi possibile rilasciare un rapporto di prova.

Esistono diverse tipologie di campioni di controllo. I più usati sono:

- Materiali di riferimento
- Materiali di riferimento certificati
- Campioni di prova
- Bianchi
- Campioni di controllo preparati in laboratorio

Ai fini delle misure in campo, il laboratorio può scegliere se impiegare un materiale di riferimento o un materiale di riferimento certificato. L'utilizzo di un materiale certificato sarebbe auspicabile, come già riportato sempre nella presente linea guida, purtroppo, però, non sempre è reperibile in commercio e/o economicamente sostenibile.

5.4.1. Carte X

Esistono diverse tipologie di carte di controllo (e.g., carta di controllo delle medie detta carta X, carta degli intervalli nota come carta R, la carta di controllo del bianco). Nell'ambito delle misure in campo, si suggerisce al laboratorio di impiegare come carta di controllo con cui monitorare la validità delle proprie prove, la carta X. La carta X si basa sull'andamento dei valori ottenuti sui campioni di controllo rispetto al valore atteso di riferimento e presenta diversi vantaggi tra cui:

- Facilità di applicazione e costruzione
- Possibilità di verificare contestualmente gli effetti sistematici e casuali

La carta di controllo, infatti, registra graficamente l'andamento temporale ed il comportamento dei risultati, la cui distribuzione si presuppone essere casuale e quindi normale. Il grafico di una carta X si compone di:

- una linea centrale che rappresenta il valore atteso della misurazione;
- due linee che si collocano a \pm due volte lo scarto tipo rispetto la linea centrale e delimitano un'area che dovrebbe contenere circa il 95% dei dati se distribuiti normalmente. Tali linee vengono definite come limiti di attenzione;
- due linee che si collocano a \pm tre volte lo scarto tipo rispetto la linea centrale e delimitano un'area che dovrebbe contenere circa il 99.7% dei dati se distribuiti normalmente. Tali linee vengono definite come limiti di controllo. Un risultato che cada al di fuori di tale area, è altamente probabile che sia errato.

E' importante, quindi, saper progettare in modo corretto le carte di controllo. Progettare una carta di controllo implica:

- scegliere opportunamente la linea centrale;
- scegliere i limiti di attenzione superiore ed inferiore ed i limiti di controllo superiore ed inferiore;
- definire la frequenza di misurazione del campione di controllo.

Si possono decidere sia la linea centrale che i limiti attraverso una valutazione delle prestazioni del metodo, approccio questo che presuppone l'applicazione di alcuni principi statistici, oppure

impiegando dei valori assegnati. Poiché al laboratorio si raccomanda l'utilizzo di materiali di riferimento certificati o non, viene trattato nel dettaglio quest'ultimo approccio anche considerata la sua immediatezza.

Linea Centrale basata sul valore di riferimento: la linea centrale corrisponde al valore certificato del campione di controllo

Limiti di controllo assegnati: la qualità analitica richiesta determina i limiti di controllo. Lo scarto tipo, s , per la carta di controllo è dato dalla ripetibilità intralaboratorio.

Limiti di attenzione: valore certificato $\pm 2s$ dove s è dato dallo scarto tipo di ripetibilità intralaboratorio.

Limite di controllo: valore certificato $\pm 3s$ è dato dallo scarto tipo di ripetibilità intralaboratorio.

Relativamente alla frequenza di misurazione del campione di controllo, si suggerisce al laboratorio di analizzarlo prima ed al rientro della campagna di monitoraggio. Qualora le carte di controllo evidenzino un problema strumentale, le misure in campo non possono considerarsi valide e dovranno ripetersi in laboratorio.

5.4.2. Interpretazione delle carte di controllo

Esistono molteplici criteri che consentono di interpretare le carte di controllo. Tali criteri prevedono la suddivisione della carta di controllo in zone così come riportato in Figura 4.

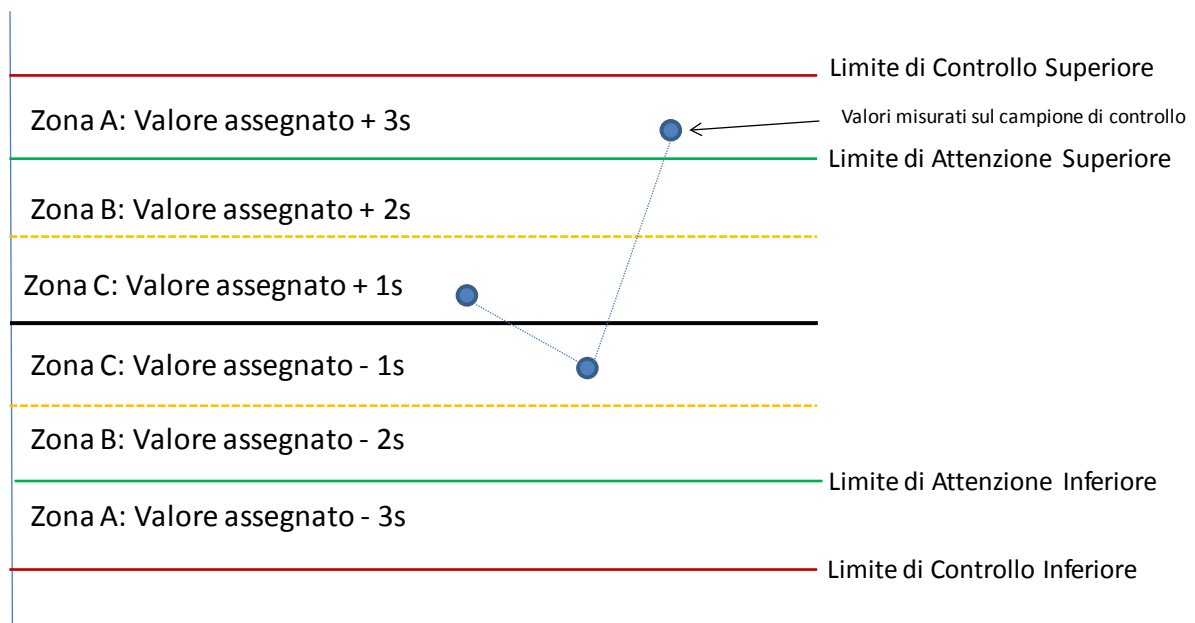


Figura 4: Aspetto schematico di una carta di controllo X con i valori assegnati

Nel caso si abbiano delle evidenze sperimentali che indichino che il processo è da ritenersi fuori controllo, devono adottarsi delle azioni correttive che portino alla risoluzione del problema che dovrà essere documentata propriamente. In particolare la misurazione è da ritenersi fuori controllo nel caso si verifichino una delle seguenti condizioni di Figura 5:

- ✓ un punto fuori dalla zona A (esempio A);
- ✓ due punti di tre consecutivi nella zona A (esempio B);
- ✓ sei punti consecutivi crescenti o decrescenti (esempio C).

Si consiglia di mantenere quanto più possibile inalterate le linee (i.e., centrale, allarme ed azione), in quanto cambiarle troppo frequentemente potrebbe comportare delle complicazioni nella lettura delle

carte.

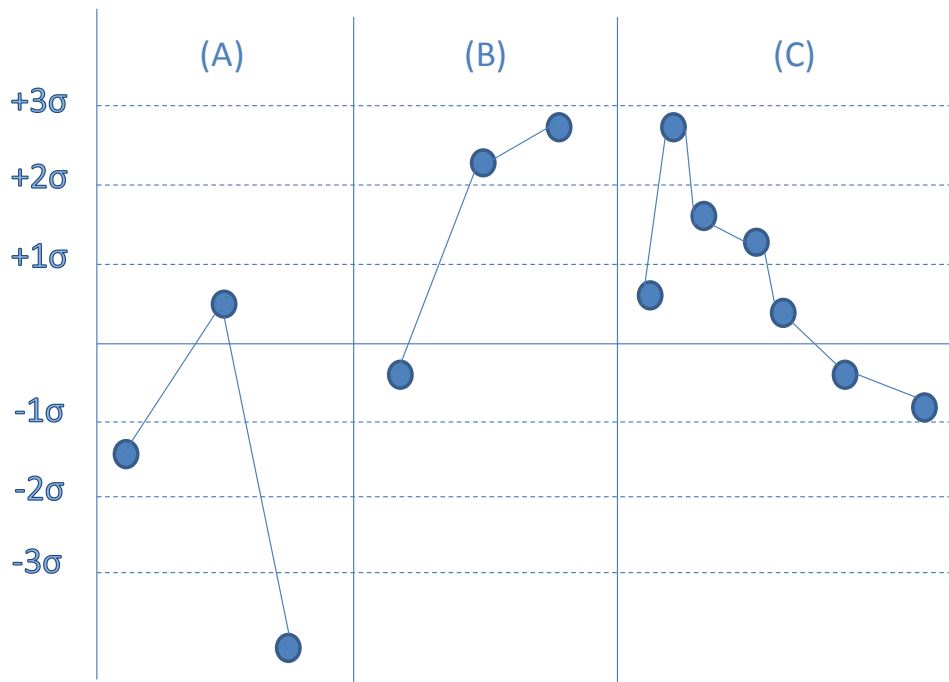


Figura 5: *Rappresentazione grafica di processi fuori controllo*

5.5. Formazione del personale

Tutto il personale coinvolto nel campionamento deve essere propriamente formato prima di poter lavorare autonomamente. La formazione dovrebbe prevedere:

- 1) Fondamenti inerenti al campo di interesse, e.g. chimica applicata all'acqua e microbiologia;
- 2) Esperienza in tutti i settori del campionamento;
- 3) Esperienza nell'ambito delle tecniche analitiche nel caso al personale siano richieste anche delle misure analitiche o di impiegare degli strumenti di monitoraggio on-line;
- 4) Conoscenza approfondita del manuale di campionamento con particolare enfasi sui capitoli riguardanti la sicurezza e l'individuazione dei possibili rischi.

La partecipazione a corsi di formazione interni e/o esterni dovrebbe essere documentata. Una volta formato, tutto il personale coinvolto nel campionamento dovrebbe avere la possibilità di seguire su base periodica degli aggiornamenti e dimostrare le competenze raggiunte mediante prove o verifiche delle prestazioni.

Tutto il personale, inoltre, dovrebbe avere una scheda di formazione riportante il corso di formazione seguito, le tempistiche, la verifica dell'apprendimento del corso e tutta la documentazione necessaria per il mantenimento delle qualifiche.

5.6. Come stimare l'incertezza obiettivo

La guida EURACHEM “*Setting and Using Target Uncertainty in Chemical Measurement*” riporta diversi approcci applicabili nello studio dell'incertezza di misura obiettivo. Relativamente alle misure in campo dei parametri chimico fisico di base, considerata la mancanza delle informazioni necessarie ad una stima dell'incertezza secondo criteri metrologici, si suggerisce nella presente linea guida, di seguire l'approccio che prevede di utilizzare i dati riportati in confronti interlaboratori nazionali (e.g., UNICHIM) e internazionali. In molti campi analitici, infatti, le prestazioni dei laboratori partecipanti ai confronti sono determinate dal calcolo degli *z-scores* a loro volta correlati da uno scarto tipo obiettivo che gli organizzatori assegnano sulla base di dati di letteratura e sull'adeguatezza della metodica oggetto di indagine. Lo scarto tipo obiettivo del circuito può essere usato per definire l'incertezza tipo obiettivo. L'incertezza tipo viene quindi trasformata in incertezza estesa applicando, caso per caso, un opportuno fattore di copertura.

6. MISURA DELLA TEMPERATURA

La misura della temperatura dell'acqua fornisce utili indicazioni su molteplici aspetti, riconducibili sia alla natura della stessa acqua, sia in relazione ad eventuali fenomeni di contaminazione.

6.1. Procedura

La temperatura dell'acqua si misura immergendo l'elemento sensibile dello strumento, costituito generalmente dalla sonda di una catena termometrica, e attendendo il raggiungimento dell'equilibrio termico prima di effettuare la lettura.

La sonda con cui si effettua la misura della temperatura, in alcuni casi, può essere anche accoppiata ad altri strumenti di misura (ad esempio pH-metro, conduttimetro, ecc.).

La misura della temperatura deve essere effettuata all'atto del prelievo del campione.

6.1.1. Conferma metrologica del termometro

Relativamente ai requisiti di misurazione, al fine di assicurare che le caratteristiche metrologiche dello strumento utilizzato per la misura della temperatura siano idonee all'uso previsto, è sufficiente assicurare che lo stesso abbia una risoluzione di almeno 0.1 °C e si trovi in uno stato di taratura valido. In tali condizioni il processo di misurazione dovrebbe garantire un'incertezza estesa, al 95% di confidenza pari ad 1°C.

La taratura dovrà essere effettuata con frequenza così come indicato nel paragrafo 5.3.

6.1.2. Verifica e registrazione

A differenza di processi di misurazione più complessi, la conferma metrologica dello strumento utilizzato per la misura della temperatura, si può realizzare semplicemente mediante verifica periodica dello stato di taratura.

Tale verifica consiste nel garantire che lo strumento operi in condizioni tali per cui lo stato iniziale di taratura sia confermato.

Dal punto di vista operativo si consiglia di effettuare la verifica intermedia dello stato di taratura ogni quattro mesi ma comunque entro sei mesi, mediante verifica del mantenimento di:

- a) scostamento della temperatura misurata rispetto al campione primario del laboratorio (t test);
- b) verifica di omogeneità della ripetibilità in fase di verifica, rispetto a quella in fase di taratura (F test).

Tali verifiche saranno realizzate sulla base di specifiche procedure operative interne alle Agenzia. A titolo di esempio si suggerisce di effettuare dieci misure replicate confrontando la risposta ottenuta tra il termometro da verificare ed il termometro primario del laboratorio. Il confronto dovrà essere effettuato in mezzo adeguato che garantisce omogeneità e stabilità.

6.1.3. Manutenzione del termometro o sonda di temperatura

Le operazioni di manutenzione dovranno essere effettuate secondo le modalità descritte nel manuale d'uso.

6.1.4. Criticità

Il metodo è esente da interferenze e non si riscontrano particolari criticità.

7. MISURA DEL pH

7.1. Principio del metodo

Il pH di una soluzione viene determinato per via potenziometrica mediante un elettrodo a vetro nel quale è combinato l'elettrodo di misura con opportuno elettrodo di riferimento (elettrodo Ag/AgCl o calomelano saturo). Esso viene immerso nella cella di misura del campione e collegato con un sensore di temperatura.

Il valore da determinare viene ottenuto dopo aver effettuato un'operazione di controllo iniziale dello strumento con due soluzioni tampone a pH noto.

Il sistema elettrodico usato è lineare nel campo di pH 1÷13 ed è adatto a misure in acque con forze ioniche medio-alte.

Per la misura possono essere utilizzati pH-metri destinati alla sola misura del pH o delle sonde multiparametriche. Quest'ultime comprendono più sensori in grado di misurare ad esempio Temperatura, Conducibilità, pH e redox .

7.2. Soluzioni tampone e materiali di riferimento

Vengono riportati di seguito a titolo di esempio alcuni materiali di riferimento disponibili nel mercato per la misura del pH: soluzioni tampone a 1.68, 4.00, 7.00, 10.0 e 12.0 unità di pH, con incertezza estesa associata al valore di pH certificato idonea che non dovrebbe essere superiore al 2% del valore nominale di pH.

Le soluzioni tampone potranno essere destinate a verifiche giornaliere della misura del pH oppure alle tarature. In rispetto a quanto previsto dai Sistemi Qualità, ciascuna soluzione dovrà essere dedicata in modo esclusivo ad uno dei due scopi citati e pertanto le confezioni saranno opportunamente identificate, ad esempio, con la sigla **VER** (per verifica giornaliera) e la sigla **TAR** (per taratura). Le soluzioni tampone per la taratura e per la verifica giornaliera dovranno avere una catena di riferibilità differente ove possibile o in caso contrario avere almeno diversi numeri di lotto.

Dovrà inoltre essere garantita la riferibilità della temperatura mediante l'impiego di termometri e sonde di riferimento certificate che consentano la verifica del sensore di temperatura collegato al pH-metro.

7.3. Controllo di qualità della strumentazione

Gli interventi di manutenzione, ordinaria o straordinaria, devono essere registrati in moduli predisposti allo scopo, conformemente a quanto previsto dal manuale del costruttore, ed archiviati nel quaderno dello strumento assieme alle informazioni generali. La strumentazione deve essere periodicamente controllata onde garantire l'affidabilità delle misure e la frequenza del controllo deve essere adeguata allo scopo. Il manuale deve essere sempre a disposizione dell'Operatore.

Si ricorda che prima di ogni lettura l'elettrodo deve essere lavato con acqua deionizzata o distillata e asciugato accuratamente.

Vengono riportate di seguito le verifiche principali che devono essere eseguite sulla strumentazione.

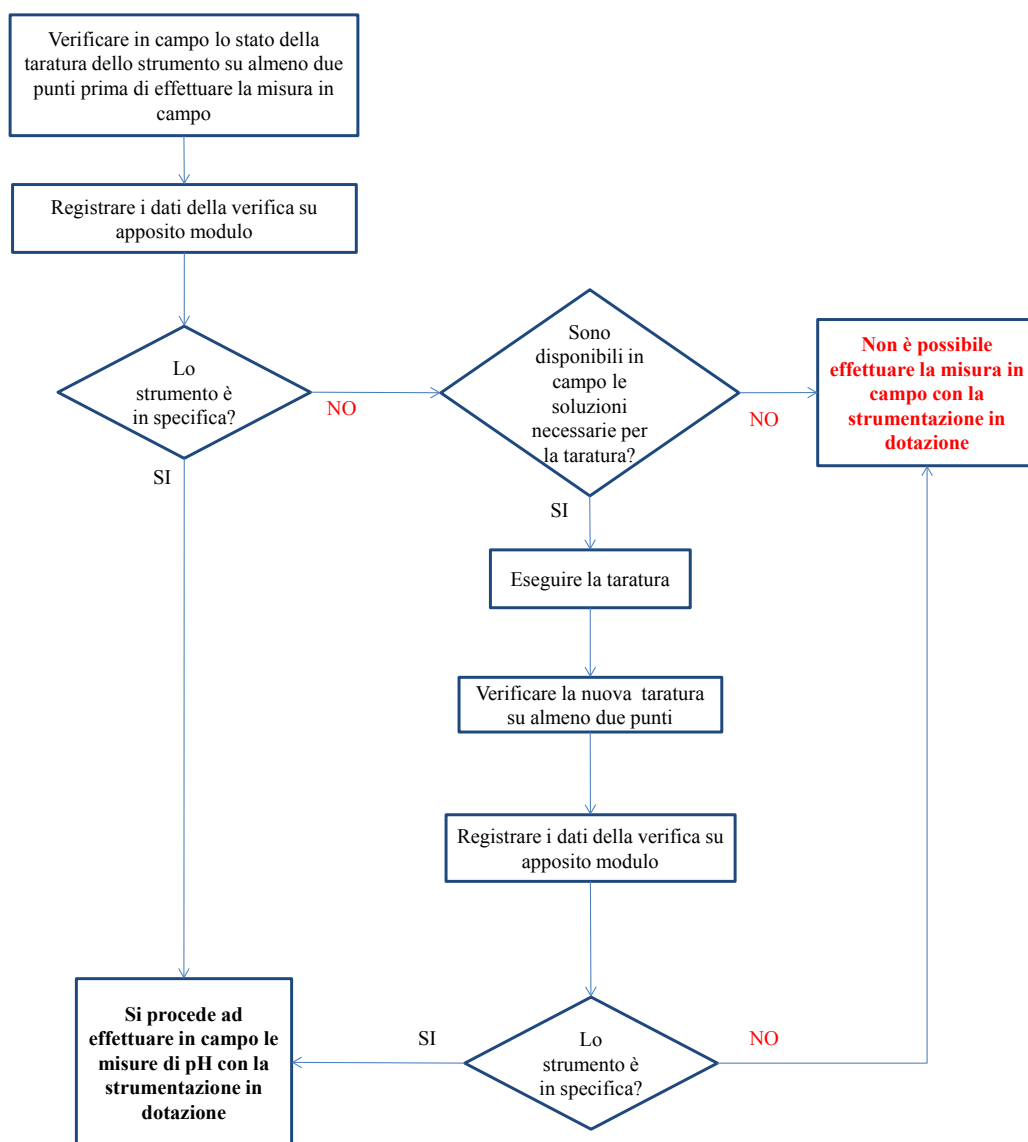
7.3.1. *Verifica giornaliera in campo prima del campionamento:*

Verificare la taratura in campo prima del campionamento, eseguendo una misura su due soluzioni di verifica che coprano il campo di misura. Sono considerati accettabili valori ottenuti che si discostino dal valore nominale entro l'incertezza di misura ricavata in fase di conferma metrologica oppure almeno entro l'incertezza massima accettabile; per i livelli più comuni dei tamponi vengono riportati i limiti di accettabilità massimi accettabili (derivanti da studi eseguiti da varie agenzie del SNPA), come riportato nella Tabella 1 sottostante:

Livello tampone, pH	Errore max accettabile	Risposta max accettabile	
		minimo	massimo
1.68	±0.3	1.38	1.98
4.00	±0.3	3.70	4.30
7.00	±0.3	6.70	7.30
10.0	±0.3	9.70	10.30
12.0	±0.3	11.70	12.30

Tabella 1: Limiti di accettabili massimi accettabili per la misura di pH ottenuti da circuiti intralaboratorio condotti da diverse agenzie appartenenti al SNPA

Seguire il sottostante schema logico-decisionale (Figura 6) nelle operazioni di verifica di taratura prima di effettuare la misura in campo.



N.B. Le registrazioni negli appositi moduli devono sempre riportare la data e la firma dell'operatore.

Figura 6: Schema logico/decisionale da seguire nelle operazioni di verifica della taratura del pH-metro

7.3.2. Verifica della sonda della temperatura

Viene effettuata la verifica della sonda di temperatura mediante confronto con sonda di temperatura certificata così come descritto nell'ambito dei paragrafi 6.1.1 e 6.1.2. La differenza di temperatura tra la sonda del pH-metro in esame e la sonda certificata non deve superare i 1° C.

7.4. Procedura

Dopo aver eseguito le operazioni di verifica, cui al p.to 7.3.1, lavare accuratamente con acqua distillata il sistema elettrodico ed asciugarlo. Effettuare la lettura del campione in esame, posto in un contenitore pulito, immergendo l'elettrodo combinato ed il sensore di temperatura in un volume di campione idoneo ad assicurare la copertura dei sensori.

La misura viene effettuata dopo blanda agitazione per evitare perdite di gas disciolti.

Nel caso in cui si abbiano campioni con pH esterni all'intervallo di verifica si dovrà provvedere a controllare la linearità di taratura con altro tampone adeguato che comprenda il valore di pH del campione in esame.

Ad esempio nel caso in cui si esegua una taratura nell'intervallo: 1.68 - 10.00 e il campione risulta avere valori di pH superiori a 10.0 la verifica della linearità si estenderà ulteriormente a pH 12.00.

Il pH è dato direttamente dal valore letto al pH-metro in unità di pH, una volta raggiunto un valore costante.

L'incertezza di misura da associare al risultato (estesa al 95% mediante $K=2$ ad infiniti gradi di libertà), può essere ricavata dall'ultima conferma metrologica oppure assunta al valore massimo ammissibile che viene stabilito pari a 0.3 unità.

7.5. Conferma metrologica del pH-metro

7.5.1. Introduzione generale e prestazioni

Le prestazioni possono essere stimate metrologicamente. Per le analisi in Laboratorio, a titolo di approfondimento, le specifiche indicate dal metodo APAT IRSA CNR 2060 Man 29/2003 per le acque superficiali, profonde, di scarico, di laghi, di mare, ecc., sono di precisione e accuratezza pari a 0.05 e sono facilmente raggiungibili (in Laboratorio). Infatti, uno strumento di Laboratorio in normale stato di manutenzione e regolarmente tarato ha presentato a 22°C delle tipiche prestazioni riportate in Tabella 2 pari a:

pH	nominale	4.005	7.000	10.012
Caratteristiche strumentali (esprese in modo relativo)	Giustezza	0.020	0.012	0.045
	Precisione	0.003	0.006	0.001
	Accuratezza	0.020	0.014	0.045
Soluzioni di riferimento	u CRM	0.006	0.006	0.006
Temperatura	u temperatura (a 22°C = 0.4%)	0.016	0.028	0.040
Sensibilità	u Digit	0.003	0.003	0.003
Incertezza composta (accuratezza, CRM, temperatura, digit)	Uc	0.026	0.032	0.061
Incertezza Estesa (K=2)	U	0.05	0.06	0.12
Incertezza Estesa Relativa	U'	1.3%	0.9%	1.2%

Tabella 2: Sintesi delle prestazioni ottenibili in laboratorio per la misura del pH

Tali prestazioni hanno una elevata stabilità almeno per un anno.

L'incertezza di misura massima per lo strumento verificato in Laboratorio è rimasta entro 1.5% al livello più basso.

Tuttavia, per quanto riguarda la strumentazione da campo, utilizzata in condizioni più difficili rispetto

a quelle del Laboratorio e con matrici complesse, risulta ragionevole utilizzare delle condizioni meno restrittive come obiettivo di qualità.

Tuttavia, dai risultati ottenuti in alcuni circuiti di interconfronto all'interno di alcune agenzie, emerge che l'incertezza estesa ($K=2$) di misura del pH in campo è ragionevolmente compresa entro 0.3 unità.

Tale valore viene assunto quindi come incertezza estesa obiettivo da garantire in fase di verifica degli strumenti in campo e da associare ai risultati in campo.

7.5.2. Conferma metrologica degli strumenti da campo

La conferma metrologica del pH-metro di campo si effettua al primo utilizzo e poi in linea al paragrafo 5.3, impiegando dei materiali di riferimento certificati aventi una catena di riferibilità differente da quella delle soluzioni utilizzate per la taratura. In base all'intervallo di misura utilizzato, si eseguono dieci misurazioni di una soluzione al livello minimo, dieci al livello massimo e dieci a livello intermedio. Normalmente si utilizzano le soluzioni di riferimento di pH 4, 7 e 10. Per ciascun livello si calcola la giustezza e lo scarto tipo. Si compongono questi due contributi con l'incertezza del digit e del materiale di riferimento certificato. Eventualmente si può aggiungere il contributo della temperatura (di solito trascurabile, incertezza della sonda/temperatura di utilizzo).

Lo strumento si intende confermato se per ciascun livello l'incertezza tipo ottenuta è non superiore a 0.15 unità. Altrimenti lo strumento non è utilizzabile per le misure.

7.6. Taratura del pH-metro

La taratura deve essere eseguita nel caso in cui la verifica in campo mostri uno scostamento non accettabile, o almeno tra due conferme metrologiche. Onde evitare di uscire in campo con uno strumento starato, pertanto non utilizzabile, è conveniente eseguire regolarmente la verifica con le soluzioni VER anche in laboratorio registrando i risultati, e controllare l'andamento della taratura mediante le carte di controllo.

Per le operazioni di taratura si fa riferimento al manuale dell'apparecchiatura.

7.7. Verifica e registrazione

Allestire un quaderno dell'apparecchiatura dove vengono riportate, a cura del tecnico che ha effettuato la prova, tutte le registrazioni del controllo giornaliero e delle tarature di pH e temperatura. Inoltre vengono riportati gli interventi di manutenzione ordinaria, straordinaria e di conferma metrologica, impiegando appositi moduli predisposti allo scopo.

7.8. Manutenzione del pH-metro

Una corretta manutenzione permette di mantenere lo strumento di misura in idonee condizioni operative. Fare riferimento al manuale d'uso del pH-metro e dell'elettrodo per l'esecuzione delle operazioni di manutenzione ordinarie e straordinarie.

7.9. Criticità

La misura del pH a volte può risultare problematica con letture lente o instabili. Ciò può verificarsi ad esempio nelle seguenti situazioni:

- presenza nel campione di sostanze in sospensione, come oli, grassi e colloidali, in quantità tali da ricoprire la superficie dell'elettrodo a vetro o comunque da provocare l'otturazione del setto poroso.
- presenza di solidi sospesi o ioni in soluzione, che con il K^+ o il Cl^- del liquido di giunzione diano luogo alla formazione di sali insolubili in quantità tali da impedire la formazione di una superficie di contatto riproducibile tra la soluzione in esame e l'elettrodo di riferimento. In tal caso può essere necessaria una cauta filtrazione.

Riferimenti tecnici

APHA "Standard Methods for the examination of water and wastewater" 22nd ed. 2012.

APAT CNR IRSA 2060 Man 29/2003.

8. MISURA DELLA CONDUCIBILITA'

8.1. Principio del metodo

La conducibilità elettrica di un'acqua è una misura della quantità di sali disciolti. Si definisce conducibilità elettrica (o conduttanza) di un mezzo il reciproco della sua resistenza (espressa in ohm).

Per conducibilità elettrica specifica (conduttività) si intende la conducibilità elettrica di un centimetro cubo di soluzione misurata, ad una determinata temperatura, fra due elettrodi a facce parallele aventi la superficie di 1 cm² e distanti un cm. L'unità di misura della conducibilità elettrica specifica è il Siemens per cm (S/cm), nel caso specifico viene utilizzato un sottomultiplo, il microsiemens per cm (µS/cm).

E' uno dei parametri da misurare al momento del prelievo, per rappresentare al meglio il sistema d'origine.

La misura della conducibilità elettrica dell'acqua in campo è effettuata tramite l'utilizzo di sonde multiparametriche o di piccoli strumenti portatili, i conduttimetri da campo.

Le sonde sono dotate di vari sensori che consentono di misurare pH, temperatura, profondità, conducibilità, potenziale redox, torbidità, ossigeno disciolto, clorofilla ed altri parametri. Tramite un solo sensore è possibile ottenere valori di conducibilità, conduttanza specifica e salinità.

I conduttimetri da campo sono strumenti costituiti da un corpo a tenuta stagna e di una sonda (o cella di misura) che permette di misurare conducibilità, solidi totali disciolti (TDS) e salinità, dotata di un sensore di temperatura per la determinazione e la compensazione automatica di tale parametro.

8.2. Materiali di riferimento

Si consiglia, ove possibile, di impiegare sia per la taratura che per la verifica giornaliera dei materiali di riferimento certificati con un'incertezza estesa associata al valore di conducibilità certificato non superiore al 6 %.

Le soluzioni di riferimento potranno essere destinate a verifiche giornaliere della misura della conducibilità oppure alle tarature. Così come riportato nell'ambito della misura del pH, si raccomanda di dedicare ciascuna soluzione in modo esclusivo ad uno dei due scopi citati e di identificare univocamente le confezioni, ad esempio, con la sigla **VER** (per verifica giornaliera) e la sigla **TAR** (per taratura). Le soluzioni tampone per la taratura, per la verifica giornaliera e per la conferma metrologica dovranno avere una catena di riferibilità differente ove possibile o in caso contrario avere almeno diversi numeri di lotto.

8.3. Controllo di qualità della strumentazione

La strumentazione deve essere dotata di un registro in cui siano presenti le informazioni generali, il manuale del costruttore ed i moduli predisposti per la registrazione sia degli interventi di manutenzione ordinaria come anche di quella straordinaria.

L'affidabilità delle misure viene garantita verificando periodicamente la strumentazione mediante controlli ad hoc che prevedono studi di giustezza e precisione e verifica della temperatura della sonda abbinata al conduttimetro.

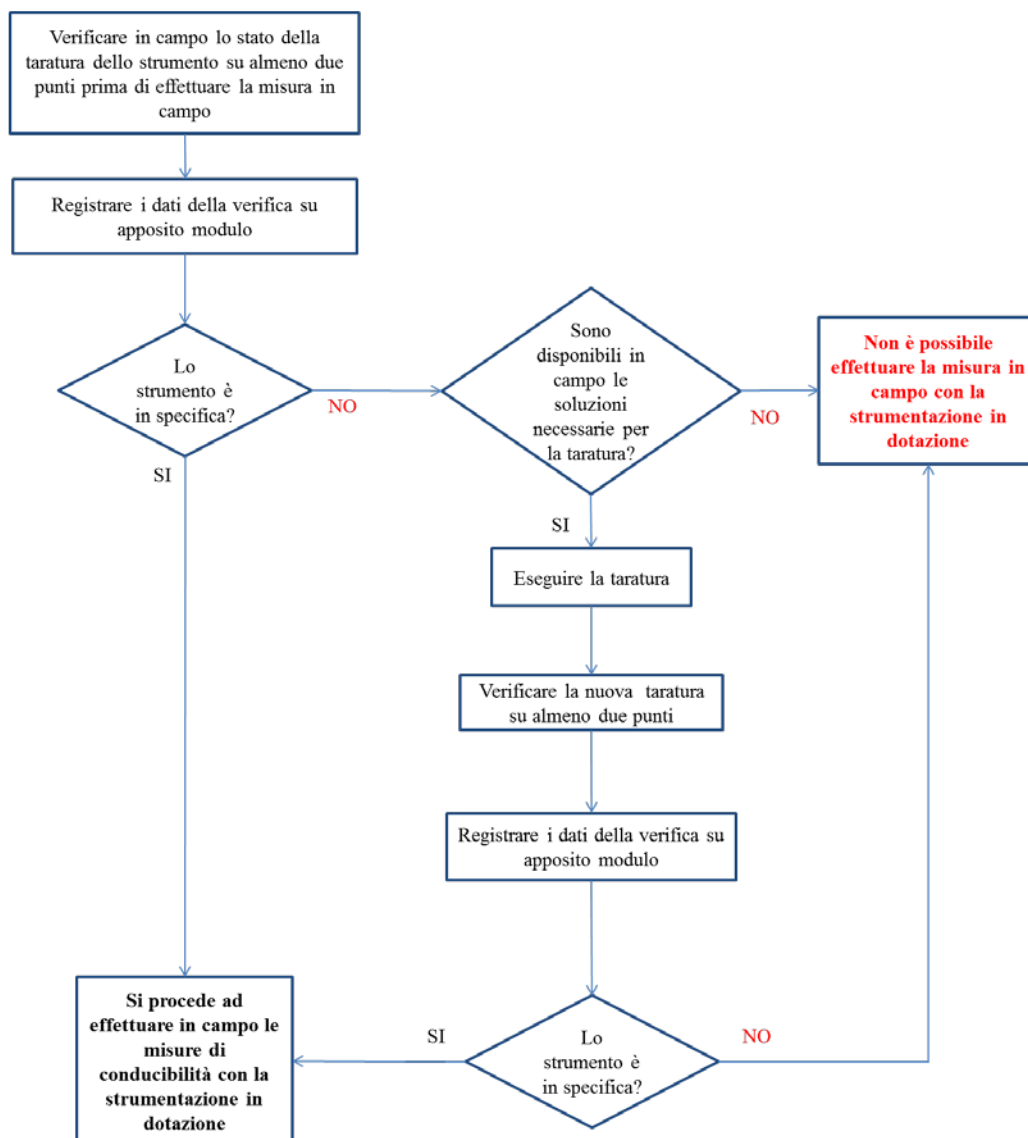
E' consigliabile verificare la taratura in laboratorio e monitorarne l'andamento mediante le carte di controllo, così come riportato all'interno del paragrafo 5.4 per minimizzare problemi legati a strumenti che in campo possano risultare fuori specifica.

Vengono riportate di seguito le verifiche principali che devono essere eseguite sulla strumentazione.

8.3.1. Verifica giornaliera in campo prima del campionamento

Verificare la taratura in campo prima del campionamento, eseguendo una misura su almeno due soluzioni di verifica che coprano il campo di misura. Sono considerati accettabili valori ottenuti che si discostino dal valore nominale entro l'incertezza di misura ricavata in fase di conferma metrologica oppure almeno entro l'incertezza massima accettabile.

Seguire il sottostante schema logico/decisionale (Figura 7) nelle operazioni di verifica di taratura prima di effettuare la misura in campo.



N.B. Le registrazioni negli appositi moduli devono sempre riportare la data e la firma dell'operatore.

Figura 7: Schema logico/decisionale da seguire nelle operazioni di verifica della taratura del conduttimetro

8.3.2. Verifica della sonda della temperatura

Viene effettuata la verifica della sonda di temperatura mediante confronto con sonda di temperatura certificata così come descritto nell'ambito dei paragrafi 6.1.1 e 6.1.2. La differenza di temperatura tra la sonda del pH-metro in esame e la sonda certificata non deve superare i 1° C.

8.4. Procedura

Per effettuare le misure si eseguono le seguenti operazioni:

Conduttimetro da campo:

- immergere la sonda nell'acqua e lasciarla immersa per qualche minuto, fino a quando il dato si

assesta (i numeri sul visore non cambiano più), registrare quindi il valore.

Sonda multiparametrica:

- con la sonda multiparametrica è possibile effettuare misure lungo la colonna d'acqua, immergendo la sonda alla velocità di circa un metro al secondo e registrando i dati all'aumentare della profondità. La sonda acquisisce un dato ogni secondo. Proseguire fino alla profondità stabilita o al massimo fino ad un metro dal fondo del corpo idrico;
- recuperare la sonda e registrare i dati. Le misure ottenute sono corrette automaticamente in base alla temperatura di riferimento selezionata (20 o 25°C);
- lavare accuratamente la sonda con acqua deionizzata.

Le procedure descritte possono variare in base al tipo di sonda e/o di sensori, è importante pertanto attenersi strettamente alle indicazioni riportate nel manuale dell'utente dello strumento.

Il valore della conducibilità è dato direttamente dal valore letto allo strumento: il valore viene espresso senza cifre decimali

8.5. Conferma metrologica del conduttimetro

8.5.1. Introduzione generale e prestazioni

Le prestazioni possono essere stimate metrologicamente. Per le analisi in Laboratorio, a titolo di approfondimento, le specifiche indicate dal metodo APAT IRSA CNR 2030 Man 29/2003 per le acque superficiali, profonde, di scarico, di laghi, di mare, ecc., sono di precisione compresa tra 0.1 e 1%. Per le acque potabili invece il D.Lgs. 31/2001 richiede una accuratezza entro il 5% e una precisione entro il 5%. Infatti, uno strumento di Laboratorio in normale stato di manutenzione e regolarmente tarato ha presentato delle tipiche prestazioni riportate in Tabella 3:

Conducibilità $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Nominale	133.1	1273	11640
caratteristiche strumentali (espresse in modo relativo)	Giustezza	0.4%	0.4%	0.3%
	Precisione	0.05%	0.04%	0.00%
	Accuratezza	0.4%	0.4%	0.3%
Soluzione di riferimento	u_c', CRM	1.25%	0.50%	0.35%
Temperatura	u_T' (20°C)	0.65%		
Incertezza composta (accuratezza, CRM, temperatura)	U_c'	1.5%	0.9%	0.8%
Incertezza Estesa Relativa (K = 2)	U'	2.9%	1.8%	1.6%

Tabella 3: Sintesi delle prestazioni ottenibili in laboratorio per la misura della conducibilità

Tali prestazioni hanno una buona stabilità almeno per un anno.

L'incertezza di misura massima per lo strumento verificato in Laboratorio è rimasta entro il 3% al livello più basso.

Essendo, però, limitata la conoscenza metrologica delle apparecchiature da campo e della complessità della matrice si ritiene accettabile applicare come obiettivo di qualità uno scarto tipo relativo applicato ai circuiti interlaboratorio nazionali (Unichim) per le acque di scarico. Tale obiettivo è uno scarto tipo relativo pari al 10% del valore nominale, corrispondente ad un'incertezza estesa obiettivo del 20% (al 95 % di confidenza con K=2). Tale valore viene assunto quindi come incertezza estesa relativa da garantire in campo.

8.5.2. Conferma metrologica degli strumenti da campo

Il conduttimetro da campo viene verificato metrologicamente al momento della sua messa in funzione e periodicamente con frequenza minima definita così come riportato all'interno del paragrafo 5.3. Si

consiglia di impiegare per la conferma metrologica dei materiali di riferimento certificati aventi catena di riferibilità differente da quella delle soluzioni TAR utilizzate per la taratura e di effettuare dieci misure replicate di una soluzione al livello minimo, dieci al livello intermedio e dieci al livello massimo dell'intervallo di misura considerato.

Si combinano in quadratura per ciascun livello l'accuratezza (stimata considerando i contributi derivanti dalla giustezza e precisione), l'incertezza del materiale certificato ed il contributo associato alla temperatura se disponibile.

Lo strumento si intende confermato se per ciascun livello l'incertezza tipo relativa ottenuta è non superiore al 10%.

8.6. Taratura del conduttimetro

La taratura viene effettuata utilizzando almeno due soluzioni certificate a conducibilità nota.

La scelta delle soluzioni di riferimento certificate da utilizzare avviene in funzione del campo di applicazione e della matrice da indagare; devono essere scelte in modo che l'intervallo di conducibilità coperto sia tale da comprendere al suo interno i valori di conducibilità dei campioni.

Qualora lo strumento non consenta di utilizzare più di due soluzioni a conducibilità nota per eseguire la taratura, e quindi non consenta di coprire tutto il campo di interesse, si può procedere in due modi:

1. si effettuano due tarature separate a seconda delle necessità;
2. si effettua una sola taratura su due livelli e poi si valuta un terzo livello di conducibilità esterno ai due punti di taratura già eseguiti, verificando che dia risultati corretti; in tal caso si accetta l'estensione del campo di misura fino a tale livello. Questo terzo livello si considera correttamente misurato se non è significativamente differente dal valore nominale del materiale di riferimento, ossia se non differisce da esso più dell'incertezza di misura. Se non soddisfa questo requisito, è indispensabile eseguire due tarature spezzando il campo di misura in due intervalli.

La lettura deve essere fatta su un campione opportunamente equilibrato con l'ambiente, verificando che lo strumento effettui la correzione automatica della temperatura.

Si procede eseguendo le seguenti operazioni:

- accendere lo strumento, lavare la sonda con acqua distillata ed asciugare accuratamente con un panno o carta puliti;
- riempire con una giusta dose della prima soluzione di riferimento in un contenitore pulito;
- immergere accuratamente la sonda nella soluzione, facendo attenzione che i sensori siano completamente sommersi;
- per evitare e togliere eventuali bolle, agitare delicatamente;
- lasciare la sonda ferma ed immersa nel liquido per almeno un minuto in modo tale che la temperatura si equilibri ed il segnale si stabilizzi;
- effettuare 10 misure in condizioni di ripetibilità ristretta, cambiando ogni volta la soluzione di taratura;
- ripetere l'operazione per la seconda soluzione di riferimento certificata ed eventualmente per la terza;
- riportare i dati grezzi sul foglio di calcolo;
- prendere nota dell'incertezza di misura ricavata, da associare al risultato della misurazione;
- se si tara lo strumento su due livelli e si vuole estendere il campo ad un terzo, effettuare le

operazioni descritte precedentemente.

8.7. Verifica e registrazione

Nel registro della strumentazione devono essere archiviate le seguenti informazioni in appositi moduli ove possibile ed applicabile:

- tarature e conferme metrologiche;
- esiti del controllo giornaliero;
- evidenze di eventuali interventi di manutenzione ordinaria;
- evidenze di eventuali interventi di manutenzione straordinaria.

8.8. Manutenzione

Per una corretta manutenzione delle apparecchiature in dotazione, riferirsi sempre ai corrispondenti manuali d'uso. Si consiglia di pulire con regolarità i sensori per evitare la formazione di accumuli sugli elettrodi. Può essere necessario utilizzare un detergente neutro (sapone per uso di laboratorio o agenti detergenti specifici) con uno spazzolino. Una volta sciacquata accuratamente con acqua pulita, si raccomanda di verificare la risposta e la precisione della cella di conducibilità.

8.9. Criticità

La misura può venire alterata da sostanze oleose, grassi e sostanze particolari contenute nella soluzione, che possono depositarsi sulle superfici elettrodiche.

Riferimenti tecnici

APAT CNR IRSA 2060 Man 29/2003.

UNICHIM CIAC-2 e CIAC-4 (2014) Rapporti di prova valutativi interlaboratorio.

9. MISURA DELL'OSSIGENO DISCIOLTO

L'ossigeno è un importante indicatore dello stato di qualità dei corpi idrici. Nei corsi d'acqua superficiali la sua concentrazione risulta determinata dal bilancio tra processi di solubilizzazione per diffusione dall'atmosfera, aerazione dovuta a turbolenza meccanica, attività fotosintetica e processi che consumano ossigeno come la respirazione degli organismi acquatici e la decomposizione dei materiali organici.

La solubilità dell'ossigeno in acqua è direttamente proporzionale alla pressione esterna ed è in relazione inversa rispetto alla temperatura e alla salinità.

Espresso come percentuale di saturazione, l'ossigeno disciolto concorre, unitamente ai parametri azoto ammoniacale, azoto nitrico e fosforo totale, alla determinazione del descrittore LIMeco (Livello di Inquinamento da Macrodescrittori per lo stato ecologico) utilizzato per definire la classe di qualità dei corpi idrici superficiali ai sensi del D.M. 260/2010.

L'ossigeno disciolto in acqua può essere misurato:

- 1) in laboratorio, utilizzando tecniche analitiche classiche (titolazione iodometrica secondo Winkler).
- 2) direttamente sul sito mediante l'utilizzo di specifici sensori a luminescenza o elettrochimici (amperometrici). La maggior parte delle apparecchiature utilizzate in campo dispone di sensori integrati per la misura della temperatura e della pressione esterna, con funzioni di compensazione per l'effetto di queste due variabili e lettura diretta della concentrazione di ossigeno in mg/L e percentuale di saturazione.

Per i dettagli operativi di cui al punto 1) si rimanda alle procedure indicate nei metodi ufficiali quali ad esempio APAT IRSA-CNR, Metodo 4120.

Di seguito si riporta una sintesi delle procedure utilizzate per la misura in campo dell'ossigeno disciolto nelle acque naturali mediante apparecchiature dotate di sensore a luminescenza o sensore elettrochimico (amperometrico).

9.1. Procedura

Utilizzare preferibilmente sonde multiparametriche in grado di misurare simultaneamente pH, conducibilità, temperatura e pressione, con funzione di compensazione della temperatura e calcolo della percentuale di saturazione di ossigeno.

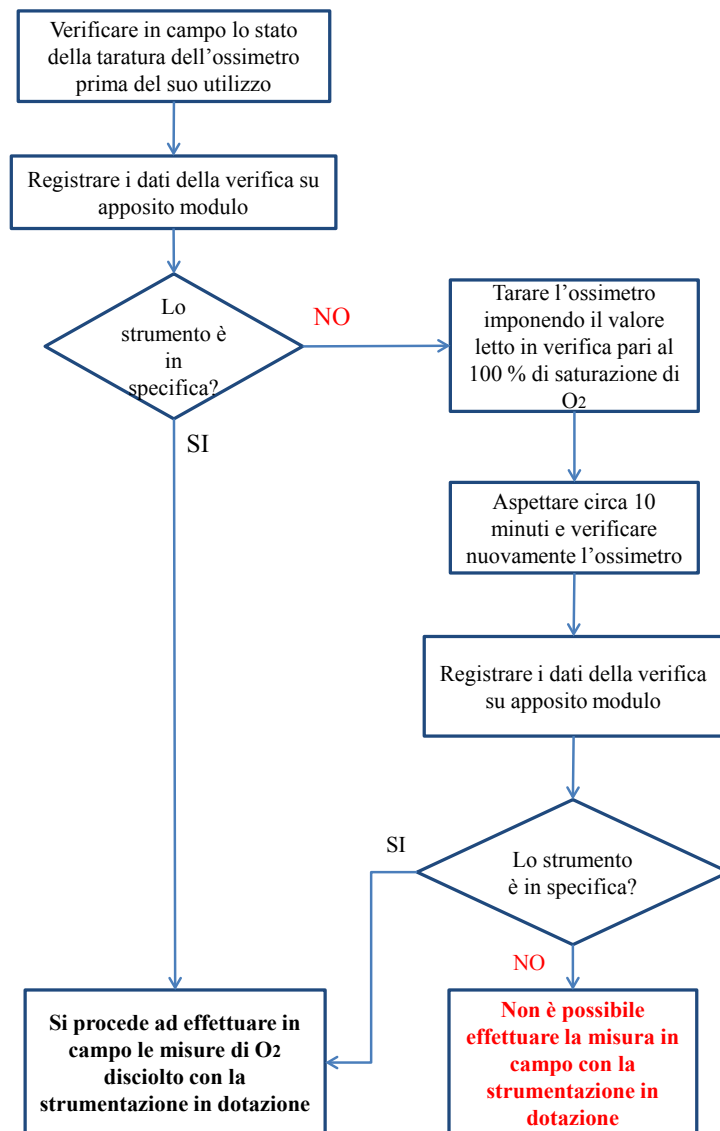
Prima di procedere con le misure, occorre accertarsi che la strumentazione si trovi nelle condizioni idonee indicate nei manuali d'uso e che siano state eseguite le procedure di verifica e taratura previste.

La concentrazione dell'ossigeno disciolto viene misurata in campo sia immergendo direttamente il sensore nel corso d'acqua (ove possibile) o dopo campionamento in apposito contenitore. In quest'ultimo caso occorre adottare le precauzioni necessarie per impedire il mescolamento dell'acqua con l'aria ed evitare gli effetti di turbolenza che possono alterare la concentrazione dell'ossigeno disciolto.

Prelevare il campione immergendo il contenitore nel corso d'acqua facendo in modo che si riempia lentamente. Immergere il sensore dell'ossigeno nel campione accertandosi che i sensori dell'ossigeno e della temperatura siano entrambi a contatto con l'acqua ed avendo cura di evitare la formazione di bolle d'aria sulla superficie del sensore. Attendere il tempo necessario per permettere alle letture di stabilizzarsi prima di annotare sul registro di campo i valori riportati dallo strumento.

Annotare sul registro di campo anche i valori di temperatura dell'acqua e il valore della pressione ambiente per la verifica o il calcolo della percentuale di saturazione di ossigeno.

Seguire il sottostante schema logico/decisionale (Figura 8) nelle operazioni di verifica di taratura prima di effettuare la misura in campo



N.B. Le registrazioni negli appositi moduli devono sempre riportare la data e la firma dell'operatore.

Figura 8: Schema logico/decisionale da seguire nelle operazioni di verifica della taratura del conduttimetro

Concentrazione di ossigeno disciolto

La concentrazione di ossigeno disciolto viene riportata in mg/L direttamente sul display dello strumento. Riportare il risultato arrotondato alla prima cifra decimale.

Percentuale di saturazione

Diverse apparecchiature, dotate di sensore di temperatura e pressione, riportano anche il risultato espresso come percentuale di saturazione di ossigeno disciolto, che corrisponde al rapporto percentuale tra la concentrazione dell'ossigeno disciolto misurata e la concentrazione di saturazione alla temperatura dell'acqua e a pressione ambiente.

Si ricava dalla seguente relazione:

$$\% \text{ saturazione } O_2 = 100 \times \frac{C(O_2)}{S(O_2)}$$

Dove:

$C(O_2)$ = concentrazione di ossigeno, espressa in mg/L, misurata alla temperatura T del campione e a pressione ambiente P.

$S(O_2)$ = concentrazione di saturazione dell'ossigeno, espressa in mg/L, alla temperatura del campione e pressione ambiente P.

La concentrazione di saturazione in funzione della temperatura e della pressione esterna si può ricavare da equazioni o tabelle riportate nei metodi ufficiali.

Se la strumentazione non dispone di funzioni di calcolo automatico della percentuale di saturazione, è possibile ricavarne il valore misurando la temperatura del campione e la pressione esterna ed utilizzando le equazioni o le tabelle sopracitate.

9.2. Conferma metrologica dell'ossimetro

L'obiettivo di qualità per la conferma metrologica dell'ossimetro deve risultare adeguato alla finalità della corretta assegnazione del punteggio LIMeco secondo i criteri espressi dalla normativa vigente.

Non essendo facilmente reperibili Materiali di Riferimento Certificato (CRM) per l'ossigeno disciolto e considerata la limitata conoscenza metrologica nell'utilizzo su campo degli ossimetri, si ritiene ragionevole in prima istanza assumere come obiettivo di qualità un valore dell'incertezza estesa dell'8 % (K=2). Tale valore risulta desumibile dal confronto dei dati dei test interlaboratorio riportati nei metodi ufficiali citati in bibliografia (ISO 17289: 2014; ISO 5814: 2012; ASTM International D 888-05).

La conferma metrologica dell'ossimetro viene effettuata al momento della sua messa in funzione e periodicamente con frequenza minima in linea con quanto descritto nel paragrafo 5.3. A titolo di esempio, attenendosi scrupolosamente alle modalità riportate nei manuali d'uso dello strumento, si possono eseguire dieci misure su campioni di acqua satura d'aria o aria satura di vapor acqueo e calcolare lo scarto tipo e lo scostamento assumendo come valore di riferimento il valore di 100% di saturazione di ossigeno.

Si compongono in quadratura i due contributi derivanti dalla giustezza (stimata dallo studio dello scostamento) e dalla precisione (valutata mediante calcolo dello scarto tipo delle misure ripetute) e si calcola l'incertezza tipo relativa.

Lo strumento si intende confermato se l'incertezza tipo relativa ottenuta risulta non superiore all'obiettivo di qualità del 4%.

9.3. Taratura dell'ossimetro

Di norma la taratura viene eseguita su singolo punto, per valori di concentrazione di ossigeno disciolto corrispondenti al 100% di saturazione. Poiché in condizioni di equilibrio, a temperatura e pressione costanti, la pressione parziale dell'ossigeno in acqua satura d'aria è uguale alla pressione parziale dell'ossigeno in aria satura d'acqua, la taratura dei sensori di ossigeno può essere eseguita sia in acqua che in aria. La procedura più frequentemente seguita è la taratura in aria satura di vapore acqueo in un apposito recipiente, generalmente incluso negli accessori forniti con la strumentazione.

Per entrambe le procedure fare riferimento alle istruzioni dei manuali d'uso dello strumento. Una volta raggiunto lo stato di equilibrio, seguire le indicazioni delle specifiche funzioni di taratura del software della strumentazione. Se il software dell'apparecchiatura non accetta il valore del 100% di saturazione o quando la lettura è instabile o lenta, procedere con le operazioni di manutenzione descritte nel paragrafo 9.5

Se la taratura viene eseguita con acqua satura d'aria, il valore dell'ossigeno disciolto può essere verificato sullo stesso campione mediante titolazione secondo Winkler.

Si ricorda che, così come indicato nel paragrafo 5.3.1.1, la verifica della taratura degli strumenti deve essere verificata in campo prima dell'utilizzo. Se l'esito della verifica non soddisfa i criteri di accettabilità prestabiliti è necessario procedere con la taratura in campo o non si potranno effettuare le misure.

9.4. Verifica e registrazione

Verifica per valori di 0% di saturazione

In alcuni casi può essere necessario eseguire la verifica al valore di 0% di saturazione di ossigeno. In questo caso è necessario disporre di soluzioni prive di ossigeno ottenute secondo una delle seguenti procedure:

- a) in 1 litro d'acqua deionizzata o distillata sciogliere 1 g di solfito di sodio. Per catalizzare la reazione di consumo di ossigeno aggiungere circa 1 mg di sale di cobalto;
- b) in 85 mL di acqua deionizzata o distillata sciogliere 2 g di acido ascorbico e aggiungere 25 mL di soluzione NaOH 1 M.

Oltre ai due metodi citati, è possibile eseguire la verifica dello zero in atmosfera di azoto puro.

Verifica e taratura della sonda di temperatura

La temperatura influenza sia il segnale di risposta dei sensori che la solubilità dell'ossigeno in acqua. Occorre pertanto verificare periodicamente lo stato di taratura della sonda della temperatura mediante confronto delle letture con un termometro certificato usato come riferimento primario.

Effettuare la taratura quando l'esito della verifica non soddisfa i criteri prefissati.

Le operazioni di verifica e taratura effettuate devono essere documentate su appositi moduli di registrazione.

9.5. Manutenzione della strumentazione impiegata

Le procedure di manutenzione delle apparecchiature variano a seconda della tecnologia utilizzata e sono dettagliatamente riportate nei manuali d'uso degli strumenti.

Le principali operazioni prevedono, oltre alla periodica pulizia dei sensori, la sostituzione della membrana e della soluzione di elettrolita per i sensori elettrochimici e la sostituzione della parte terminale che contiene il composto fluorescente nei sensori a luminescenza.

Entrambe le procedure sono necessarie quando l'esito della verifica della taratura non soddisfa i requisiti di qualità dell'utilizzatore.

Le operazioni di manutenzione effettuate sono registrate nell'apposita modulistica.

9.6. Criticità

Non sono note interferenze dovute ai composti organici solitamente presenti nelle acque naturali.

La solubilità dell'ossigeno in acqua dipende, a temperatura e pressione costante, dalla salinità. L'influenza di questo parametro si può tuttavia ritenere trascurabile per le acque naturali a basso contenuto di sali disciolti.

Composti insolubili in sospensione o dispersi allo stato colloidale possono depositarsi sulla superficie del sensore e causare errori nella misura. E' opportuno quindi che i sensori siano perfettamente puliti; tra una misura e la successiva sciacquare il sensore con acqua deionizzata o distillata secondo le istruzioni riportate nei manuali d'uso.

Riferimenti tecnici

ISO 17289: 2014 Water quality – Determination of dissolved oxygen – Optical sensor method.

ISO 5814: 2012 Water quality – Determination of dissolved oxygen – Electrochemical probe method.

ASTM International D 888-05 – Standard Test Methods for dissolved Oxygen in Water.

APAT CNR IRSA Manuali e Linee Guida 29/2003 - Metodi analitici per le acque. 4120 - Ossigeno disciolto.

BIBLIOGRAFIA

- APAT, IRSA-CNR, Metodi analitici per le acque. APAT Manuali e Linee Guida 29/2003. Roma, 2003.
- European Communities. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC) — Guidance Document No 7 — Monitoring under the Water Framework Directive, Working Group 2.7. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 2003.
- ILAC. Guidance Series, ILAC-G24: Guidelines for the determination of calibration intervals of measuring instruments.
- ISTISAN, Rapporti Istisan 13/41. Guida Eurachem: Terminologia per le misurazioni analitiche – Introduzione al VIM 3.
- ISTISAN, Rapporti Istisan 12/29. Controllo della qualità interno: manual per i laboratori di analisi chimiche- Quarta edizione (2011) del Nordtest Report TR 569.
- ISO 5667-1: 2006. Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques.
- ISO 5667-11:2006. Water quality — Sampling — Part 11: Guidance on sampling of groundwaters.
- ISO 5667-14: 2014. Water quality — Sampling — Part 14: Guidance on quality assurance of environmental water sampling and handling.
- ISO 5667-3: 2012. Water quality — Sampling — Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples.
- ISO/FDIS 5667-4: 2015. Water quality — Sampling — Part 4: Guidance on sampling from lakes, natural and man-made.
- ISO 5667-6: 2014. Water quality — Sampling — Part 6: Guidance on sampling of rivers and streams.
- ISO 5667-16: 2014. Water quality — Sampling – Part 16: Guidance on biotesting of samples.
- ISO 19458:2006. Water quality — Sampling for microbiological analysis
- ISO/TS 13530:2009. Water quality — Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water analysis.
- ISO 7870-2:20013. Control Charts – Part 2: Shewhart Control Chart.
- UNI CEI EN ISO/IEC 17025. Requisiti generali per la competenza dei laboratory di prova e taratura
- UNI EN ISO 10012. Sistemi di Gestione della misurazione: Requisiti per I processi e le apparecchiature di misurazione.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA) Region 5 (Chicago, Illinois) and Region 10 (Seattle, Washington). Ground-Water Sampling Guidelines for Superfund and RCRA Project Managers. EPA 542-S-02-001, May 2002.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA) Method 1631, Revision E (2002): Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Region 6. Collecting water-quality samples for dissolved metals in water. Forrest B. John, January 13, 2000.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Science and Ecosystem Support Division, Region 4. Operating Procedure — Field Sampling Quality Control. SESDPROC-011-R4, Athens, Georgia, February 5, 2013.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA) Method SW-846, Revision 5 Chapter 3 (2014): Inorganic Analytes.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA) Method SW-846, Revision 5 Chapter 4 (2014): Organic Analytes
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Science and Ecosystem Support Division, Region 4. Operating Procedure — Groundwater sampling. SESDPROC-301-R3, Athens,

Georgia, March 6, 2013.

- U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Science and Ecosystem Support Division, Region 4. Operating Procedure — Surface water Sampling. SESDPROC-201-R3, Athens, Georgia, February 28, 2013.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Technical Standard Operating Procedure — Surface Water Collection. SOP#EH-01, East Helena Site, Montana, September 2003.

Nota: Per i riferimenti riportanti la data di edizione, vale quella indicata; per i riferimenti senza data, si applica l'ultima edizione in vigore (incluso eventuali modifiche successive).

Allegato 1, Tabella A.1 –Conservazione del campione, analisi chimiche e chimico-fisiche

La presente tabella non è vincolante ed i laboratori che dispongono di proprie procedure di prelievo, conservazione e/o analisi dei campioni, possono pianificare il campionamento ed analisi secondo le proprie modalità. I metodi analitici dovranno essere, in ogni caso, preferibilmente normati (esempio: UNI; ISO, EPA, IRSA...), garantire limiti di rilevabilità compatibili con le concentrazioni di interesse e fornire prestazioni analoghe alle metodiche suggerite. Tali caratteristiche di metodica potranno essere documentate anche mediante i risultati dei Controlli Qualità.

Analita	Metodo di riferimento	Tipo di contenitore	Conservazione del campione	Durata massima di conservazione
Acroleina e acrilonitrile	EPA SW-846:2014	Vetro con tappo munito di setto in PTFE.	Acidificare il campione a pH 4 o 5. Refrigerare a temperatura inferiore a 6°C. Sono composti altamente reattivi, analizzare il campione prima possibile	7 giorni
Acidità e alcalinità		Plastica o vetro.	I campioni con un alto contenuto di gas disciolti, vanno analizzati preferibilmente in situ. I processi di ossidazione e la riduzione durante lo stoccaggio potrebbero inficiare i risultati.	14 giorni
	ISO 9963-1:1994	PE, vetro borosilicato	I campioni con un alto contenuto di gas disciolti, vanno analizzati preferibilmente in situ.	
	APAT-IRSA (2003)	PE, Vetro	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata.	1 giorno
Aldeidi	APAT-IRSA (2003)	Vetro scuro	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata.	1 giorno

Analita	Metodo di riferimento	Tipo di contenitore	Conservazione del campione	Durata massima di conservazione
Alluminio	ISO 15586:2003	PE, PP, FEP	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	1 mese
	ISO 11885:2007	Per le normali concentrazioni: PE-HD, PTFE. Per basse concentrazioni: PFA, FEP.		
	ISO 17294-2:2003			
	ISO 12020:1997	In plastica purché non in poliolefine che possono contenere tracce di Al		
	ISO 10566:1994	PE		
Ammonio		Plastica o vetro	Filtrare il campione in situ. Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido solforico.	21 giorni
	ISO 7150-1:1984	Plastica o vetro	Filtrare il campione in situ.	1 giorno
	ISO 14911:1998	PE	Filtrare il campione in situ. Acidificare fino a pH compreso tra 2.5 e 3.5 con acido nitrico.	14 giorni
	ISO 11732:2005	Vetro, poliolefine, PTFE	Filtrare il campione in situ. Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido solforico. Conservare al buio, in bottiglie scure.	
		Plastica	Filtrare il campione in situ. Conservare in congelatore a -18°C.	1 mese
	APAT-IRSA (2003)	PE, Vetro	Refrigerazione in frigo a temperatura controllata.	1 giorno
Anidride carbonica	ISO 9439:1999	Plastica o vetro	Analizzare preferibilmente in situ.	1 giorno
	APAT-IRSA (2003)	PE, Vetro	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata.	1 giorno

Analita	Metodo di riferimento	Tipo di contenitore	Conservazione del campione	Durata massima di conservazione
Antimonio	ISO 15586:2003	PE, PP, FEP	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	1 mese
	ISO 11885:2007	Per le normali concentrazioni: PE-HD, PTFE.		
	ISO 17294-2:2003	Per basse concentrazioni: PFA, FEP.		
AOX (composti organici alogenati) (Nota 3)	ISO 9562:2004	Plastica o vetro. Per le basse concentrazioni è preferibile il vetro.	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico. Conservare i campioni al buio e in bottiglie scure. Se il campione è clorato, aggiungere 80 mg di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ per ogni 1000 mL di acqua.	5 giorni
		Plastica	In congelatore a temperature inferiori a -18°C.	1 mese
	APAT-IRSA (2003)	Vetro	Refrigerazione, riempimento del contenitore fino all'orlo.	2 giorni
Argento	ISO 15586:2003	PE, PP, FEP	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	1 mese
	ISO 11885:2007	Per normali concentrazioni: PE-HD, PTFE.		
	ISO 17294-2:2003	Per basse concentrazioni: PFA, FEP.		
Arsenico	ISO 15586:2003	PE, PP, FEP	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico o acido cloridrico. Si deve utilizzare HCl se l'analisi viene effettuata con la tecnica dell'idruro.	6 mesi
	ISO 11885:2007	Per normali concentrazioni: PE-HD, PTFE. Per basse concentrazioni: PFA, FEP.		
Azoto Kjeldahl		Plastica, vetro o vetro borosilicato.	In congelatore a temperature inferiori a -18°C.	6 mesi
	ISO 5663:1984	Plastica, vetro o vetro borosilicato.	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico solforico.	1 mese

Analita	Metodo di riferimento	Tipo di contenitore	Conservazione del campione	Durata massima di conservazione
Azoto totale	ISO 29441:2010	Plastica o vetro.	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido solforico	1 mese
		Plastica	In congelatore a temperature inferiori a -18°C.	1 mese
	APAT-IRSA (2003)	PE, Vetro	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata.	1 giorno
Bario	ISO 11885:2007	Per normali concentrazioni: PE-HD, PTFE. Per basse concentrazioni: PFA, FEP.	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	1 mese
	ISO 17294-2:2003			
	ISO 14911:1998	PE	Acidificare fino a pH compreso tra 2.5 e 3.5 con acido nitrico.	
Berillio	ISO 11885:2007	Per normali concentrazioni: PE-HD, PTFE. Per basse concentrazioni: PFA, FEP.	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	1 mese
	ISO 17294-2:2003			
Boro	ISO 11885:2007	Per normali concentrazioni: PE-HD, PTFE. Per basse concentrazioni: PFA, FEP.	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	6 mesi
	ISO 17294-2:2003			
	APAT-IRSA (2003)	PE	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata.	1 settimana
Bromati	ISO 15061:2001	PE	Rimuovere l'ozono dal campione, ad esempio aggiungendo 50mg dietilendiammina per ogni litro di acqua, immediatamente dopo il prelievo.	1 mese
Bromo residuo		Plastica o vetro, di colore scuro.	Determinazione in situ.	5 minuti
Bromuri e composti del bromo	ISO 10304-1:2007	PE o vetro		1 mese

Analita	Metodo di riferimento	Tipo di contenitore	Conservazione del campione	Durata massima di conservazione
Cadmio	ISO 15586:2003	PE, PP, FEP	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	6 mesi
	ISO 5961:1994	PE, vetro borosilicato		
	ISO 11885:2007	Per normali concentrazioni: PE-HD, PTFE. Per basse concentrazioni: PFA, FEP.		
Calcio	ISO 7980:1986	PE, PP	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico o cloridrico.	1 mese
	ISO 11885:2007	Per normali concentrazioni: PE-HD, PTFE.		
	ISO 17294-2:2003	Per basse concentrazioni: PFA, FEP		
	ISO 14911:1998	PE	Acidificare fino a pH compreso tra 2.5 e 3.5 con acido nitrico.	
	APAT-IRSA (2003)	PE, Vetro	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata.	1 giorno
Cianocloruri		Plastica		1 giorno
Cianuro	EPA SW-846:2014	PTFE, plastica	Conservare a $t \leq 6^{\circ}\text{C}$; Aggiungere NaOH fino a raggiungere $\text{pH} > 12$ e poi conservare a $t \leq 6^{\circ}\text{C}$.	14 giorni
Cianuri facilmente liberabili		Plastica o vetro	Aggiungere NaOH fino a raggiungere $\text{pH} > 12$. Conservare al buio o in bottiglie scure.	7 giorni 1 giorno se presente il solfuro
	ISO 14403:2012			3 giorni
Clorammine		Plastica o vetro ambrato	Determinazione in situ	5 minuti
Clorati e cloriti	ISO 10304-4:1997	Plastica o vetro	Aggiungere NaOH per portare il pH a 10 ± 0.5	7 giorni
Cloro organico		Vetro	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico o cloridrico.	1 mese
Cloro diossido		Plastica o vetro ambrato	Determinazione in situ	5 minuti
Cloro residuo		Plastica o vetro ambrato	Determinazione in situ.	5 minuti
	APAT-IRSA (2003)	PE, Vetro		Analisi immediata

Analita	Metodo di riferimento	Tipo di contenitore	Conservazione del campione	Durata massima di conservazione
Clorofilla	ISO 10260:1992	Plastica o vetro	Filtrare preferibilmente in situ. Conservare al buio o in bottiglie scure.	1 giorno
			Dopo la filtrazione e l'estrazione con etanolo a caldo, conservare in congelatore a temperature inferiori a -18°C.	1 mese (estratto)
			Dopo la filtrazione conservare in congelatore a temperature inferiori a -18°C.	14 giorni (filtrato e residuo)
			Dopo la filtrazione conservare in congelatore a temperature inferiori a -18°C.	1 mese (filtrato e residuo)
Cloruri	ISO 15682:2000	PE o vetro	Nessuna prescrizione particolare	1 mese
	ISO 10304-4:1997	Plastica o vetro		
	APAT-IRSA (2003)	PE, Vetro	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata	1 settimana
	EPA SW-846:2014	PTFE, plastica, vetro	Conservare a $t \leq 6^{\circ}\text{C}$	28 giorni
Cobalto	ISO 15586:2003	PE, PP, FEP	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	1 mese
	ISO 11885:2007	Per normali concentrazioni: PE-HD, PTFE. Per basse concentrazioni: PFA, FEP.		
	ISO 17294-2:2003			
COD (domanda chimica di ossigeno)	ISO 15705:2002	PP, plastica o vetro	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido solforico.	6 mesi
		Plastica	In congelatore a temperature inferiori a -18°C.	6 mesi
	APAT-IRSA (2003)	PE o vetro	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata.	Analisi immediata
			Aggiunta di H ₂ SO ₄ fino a pH<2.	1 settimana

Analita	Metodo di riferimento	Tipo di contenitore	Conservazione del campione	Durata massima di conservazione
COD-Mn (Domanda Chimica di Ossigeno, Mn test)	ISO 8467:1993	Plastica o vetro	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido solforico.	2 giorni
		Plastica o vetro	Conservare i campioni al buio.	2 giorni
		Plastica	In congelatore a temperature inferiori a -18°C.	1 mese
Colore	ISO 7887:2011	Plastica o vetro	Conservare al buio o in bottiglie scure.	5 giorni
			Per le acque sotterranee ricche di Fe(II) la determinazione va fatta in situ.	5 minuti
Composti organostannici	ISO 17353:2004	Vetro	Conservare al buio o in bottiglie scure.	1 giorno
		Vetro		7 giorni
				Analisi immediata
Conducibilità	ISO 7888:1985	Plastica o vetro ad eccezione del vetro-soda	Determinare preferibilmente in campo.	1 giorno
	APAT-IRSA (2003)	PE, Vetro	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata.	1 giorno
	EPA SW-846:2014	PTFE, plastica, vetro		Analisi immediata
Cromo	ISO 15586:2003	PE, PP, FEP	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	6 mesi
	ISO 11885:2007	Per normali concentrazioni: PE-HD, PTFE. Per basse concentrazioni: PFA, FEP.		
	ISO 17294-2:2003	PE, PP, FEP	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	6 mesi
Cromo(VI)	ISO 23913:2006	Plastica o vetro borosilicato		24 ore
	ISO 18412:2005	Plastica o vetro borosilicato		4 giorni
	APAT-IRSA (2003)	PE, vetro	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata	1 giorno
	EPA SW-846:2014	PTFE, plastica, vetro		

Analita	Metodo di riferimento	Tipo di contenitore	Conservazione del campione	Durata massima di conservazione
DOC (carbonio organico disciolto)	ISO 8245:1999	Plastica o vetro	Le acque dovrebbero essere filtrate prima di acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido solforico o fosforico	7 giorni
			In congelatore a temperature inferiori a -18°C.	1 mese
Durezza	APAT-IRSA (2003)	PE o vetro	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata	1 settimana
EOX (alogenuri organici estraibili)		Vetro	Se il campione è clorato aggiungere 80 mg di Na ₂ S ₂ O ₃ *5H ₂ O per ogni 1000mL di acqua. Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido solforico o nitrico.	14 giorni
EOX (alogenuri organici estraibili) in acque potabili e sotterranee		Vetro	Se il campione è clorato aggiungere 80 mg di Na ₂ S ₂ O ₃ *5H ₂ O per ogni 1000mL di acqua.	1 mese
EOX (alogenuri organici estraibili) in acque superficiali e inquinate		Vetro	Se il campione è clorato aggiungere 80 mg di Na ₂ S ₂ O ₃ *5H ₂ O per ogni 1000mL di acqua.	4 giorni
Fenoli	ISO 8165-1:1992	Vetro o vetro borosilicato, con tappo munito di setto in PTFE	Acidificare a pH minore di 4 con acido fosforico o solforico	21 giorni
	ISO 8165-2:1999	Vetro ambrato	Acidificare a pH minore di 2	7 giorni
Fenoli alchilati	ISO 18857-1:2005	Vetro	Acidificare a pH 2 con acido cloridrico o solforico	14 giorni
	ISO 18857-2:2009	Vetro con tappo a smeriglio o con tappo a vite munito di setto in PTFE		
Fenoli clorurati	ISO 8165-1:1992	Vetro o vetro borosilicato con tappo munito di setto in PTFE	Se il campione è clorato aggiungere 80 mg di Na ₂ S ₂ O ₃ *5H ₂ O per ogni 1000mL di acqua.	2 giorni
	ISO 8165-2:1999			
Ferro	ISO 15586:2003	PE, PP, FEP	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con	1 mese
	ISO 11885:2007	Per normali		

Analita	Metodo di riferimento	Tipo di contenitore	Conservazione del campione	Durata massima di conservazione
	ISO 17294-2:2003	concentrazioni: PE-HD, PTFE. Per basse concentrazioni: PFA, FEP.	acido nitrico.	
Ferro (II)		Plastica o vetro boro silicato	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido cloridrico.	7 giorni
Fluoruri	ISO 10304-1:2007	Plastica ad eccezione di PTFE		1 mese
	ISO 10359-1:1992			
	ISO 10359-2:1994			
	APAT-IRSA (2003)	PE	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata	1 settimana
	EPA SW-846:2014	PTFE, plastica,	Conservare a $t \leq 6^{\circ}\text{C}$	28 giorni
Fosforo disciolto		Plastica, vetro o vetro borosilicato	Il campione dovrebbe essere filtrato in situ. Prima dell'analisi, rimuovere gli agenti ossidanti aggiungendo solfato ferroso o arseniato di sodio.	1 mese
		Plastica	In congelatore a temperature inferiori a -18°C .	
	ISO 11885:2007	Per normali concentrazioni: PE-HD, PTFE. Per basse concentrazioni: PFA, FEP.	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	
	ISO 17294-2:2003			
	ISO 6878:2004	Preferibilmente vetro, in alternativa PE, PVC.		

Analita	Metodo di riferimento	Tipo di contenitore	Conservazione del campione	Durata massima di conservazione
Fosforo totale		Plastica, vetro o vetro borosilicato	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico o solforico	1 mese
	ISO 15681-1:2003	Plastica, vetro o vetro borosilicato		
	ISO 15681-2:2003			
	ISO 11885:2007	Per normali concentrazioni: PE-HD, PTFE. Per basse concentrazioni: PFA, FEP.		
	ISO 17294-2:2003			
	ISO 6878:2004	Preferibilmente vetro, in alternativa PE, PVC.		
		Plastica	In congelatore a temperature inferiori a -18°C.	6 mesi
	APAT-IRSA (2003)	PE, vetro	Aggiunta di H ₂ SO ₄ fino a pH<2 e refrigerazione	1 mese
Ftalati	ISO 18856:2004	Vetro	Conservare il campione al buio o in bottiglie scure.	4 giorni
Idrazine		Vetro	Acidificare con acido cloridrico fino al contenuto di 1 mol/L. Conservare i campioni al buio o in bottiglie di vetro ambrato.	1 giorno
Idrocarburi		Vetro	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico, solforico o cloridrico	1 mese
	ISO 9377-2:2000	Vetro con tappo a smeriglio o con tappo a vite munito di setto in PTFE.		4 giorni
Indice di fenolo		Vetro	Acidificare a pH inferiore a 4 con acido fosforico o solforico.	21 giorni
	ISO 14402:1999	PTFE, vetro	Acidificare a pH inferiore a 4 con acido fosforico o solforico. Conservare i campioni al buio o in bottiglie scure.	21 giorni
Iodio		Vetro	Conservare i campioni al buio o in bottiglie scure.	1 giorno

Analita	Metodo di riferimento	Tipo di contenitore	Conservazione del campione	Durata massima di conservazione
Ioduri	ISO 10304-3:1997	PE o vetro		1 mese
IPA (Idrocarburi policiclici aromatici)	ISO 17993:2002	Vetro con tappo in PTFE	Se il campione è clorato aggiungere 80 mg di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ per ogni 1000mL di acqua.	7 giorni. Per il naftalene solo 4 giorni
	ISO 28540:2011			
	APAT-IRSA (2003)	Vetro scuro	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata	2 giorni prima dell'estrazione ; 40 giorni dopo l'estrazione
Litio	ISO 11885:2007	Per normali concentrazioni: PE-HD, PTFE. Per basse concentrazioni: PFA, FEP.	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	1 mese
	ISO 17294-2:2003			
	ISO 14911:1998	PE	Acidificare fino a pH compreso tra 2.5 e 3.5 con acido nitrico.	
Magnesio	ISO 7980:1986	PE, PP	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	1 mese
	ISO 11885:2007	Per normali concentrazioni: PE-HD, PTFE. Per basse concentrazioni: PFA, FEP.		
	ISO 17294-2:2003			
	ISO 14911:1998	PE	Acidificare fino a pH compreso tra 2.5 e 3.5 con acido nitrico.	
Manganese	ISO 15586:2003	PE, PP, FEP	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	1 mese
	ISO 11885:2007	Per normali concentrazioni: PE-HD, PTFE. Per basse concentrazioni: PFA, FEP.		
	ISO 17294-2:2003			
	ISO 14911:1998	PE	Acidificare fino a pH compreso tra 2.5 e 3.5 con acido nitrico.	
Mercurio		Plastica o vetro borosilicato	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	6 mesi
	ISO 17852:2006	PTFE, FEP, vetro borosilicato, quarzo	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	

Analita	Metodo di riferimento	Tipo di contenitore	Conservazione del campione	Durata massima di conservazione
Mercurio (<i>continua</i>)	ISO 12846:2012	Plastica o vetro borosilicato	Aggiungere HCl 1mL/100mL. Verificare con molta attenzione che il campione non presenti contaminazioni.	2 giorni
			Stabilizzare in laboratorio mediante digestione con brumuro di potassio/bromato di potassio.	1 mese
	APAT-IRSA (2003)	PE, Vetro	Aggiunta di HNO ₃ fino a pH<2 e refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata.	1 mese
Mercurio disciolto	EPA SW-846:2014	PTFE, Vetro, Plastica	Filtrare in campo ed acidificare con HNO ₃ fino a pH<2.	28 giorni
Mercurio totale	EPA SW-846:2014	PTFE, Vetro, Plastica	Acidificare con HNO ₃ fino a pH<2.	28 giorni
Metalli disciolti	APAT-IRSA (2003)	PE, Vetro	Filtrazione su filtri da 0.45µm; aggiunta di HNO ₃ fino a pH<2.	1 mese
	EPA SW-846:2014 (ad eccezione Hg e Cr ⁶⁺)	PTFE, Vetro, Plastica	Filtrare in campo ed acidificare con HNO ₃ fino a pH<2.	6 mesi
Metalli totali	APAT-IRSA (2003)	PE, Vetro	Aggiunta di HNO ₃ fino a pH<2.	1 mese
	EPA SW-846:2014 (ad eccezione Hg e Cr ⁶⁺)	PTFE, Vetro, Plastica	Acidificare con HNO ₃ fino a pH<2.	6 mesi
Molibdeno	ISO 15586:2003	PE, PP, FEP	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	1 mese
Nichel	ISO 15586:2003	PE, PP, FEP	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	6 mesi
	ISO 11885:2007	Per normali concentrazioni: PE-HD, PTFE.		
	ISO 17294-2:2003	Per basse concentrazioni: PFA, FEP.		

Analita	Metodo di riferimento	Tipo di contenitore	Conservazione del campione	Durata massima di conservazione
Nitrati (tutte le acque)		Plastica o vetro		1 giorno
	ISO 13395:1996	PE o vetro		1 giorno
		PE o vetro	In congelatore a temperature inferiori a -18°C.	8 giorni
		Plastica o vetro	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con HCl	7 giorni
		Plastica	In congelatore a temperature inferiori a -18°C.	1 mese
	APAT-IRSA (2003)	PE, vetro	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata.	2 giorni
	EPA SW-846:2014	Plastica, vetro o PTFE	Conservare a $t \leq 6^{\circ}\text{C}$	28 giorni
Nitrati in acque superficiali e inquinate		Plastica o vetro	Filtrare il campione in situ	4 giorni
Nitriti (tutte le acque)	ISO 13395:1996	Plastica o vetro	La determinazione dovrebbe essere condotta preferibilmente in situ	1 giorno
	APAT-IRSA (2003)	PE, Vetro	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata.	Analisi prima possibile
Nitriti in acque superficiali e inquinate		Plastica o vetro	Filtrare il campione in situ.	4 giorni
Odore		Vetro	La determinazione qualitativa può essere eseguita in situ.	6 ore
Oli e grassi		Vetro	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido solforico, cloridrico o nitrico. Riempire la bottiglia per circa il 90% della sua capacità, lasciando un sufficiente spazio di testa.	1 mese
	APAT-IRSA (2003)		Aggiunta di HCl fino a $\text{pH} < 2$.	1 mese
	EPA SW-846:2014		Conservare a $t \leq 6^{\circ}\text{C}$ ed acidificare per aggiunta di HCl o H_2SO_4 a $\text{pH} < 2$.	28 giorni

Analita	Metodo di riferimento	Tipo di contenitore	Conservazione del campione	Durata massima di conservazione
Ossigeno		Plastica o vetro	Fissare l'ossigeno in situ. Conservare il campione al buio o in bottiglie scure.	4 giorni
		Plastica o vetro	La misura può essere effettuata per via elettrochimica in situ. Conservare il campione al buio o in bottiglie scure.	1 giorno
	ISO 5814:2012	Plastica o vetro	Nessuna prescrizione in particolare. Determinare in situ.	
	APAT-IRSA (2003)	Vetro	Metodo Winkler; aggiunta di reattivi Winkler sul posto.	1 giorno
PCBs (policloro-bifenili)	ISO 6468:1996	Vetro con tappo in PTFE	Aggiustare il pH a valori compresi tra 5.0 e 7.5. Se il pH è fuori da questo range estrarre entro 24 ore.	1 giorno
			Se il campione è clorato aggiungere 80 mg di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ per ogni 1000mL di acqua.	7 giorni
	APAT-IRSA (2003)	Vetro	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata	7 giorni prima dell'estrazione ; 40 giorni dopo l'estrazione
	EPA SW-846:2014	Vetro ambrato con tappi muniti di setti in PTFE	Per campioni non clorati: refrigerazione a temperatura compresa tra 0°C e 6°C	
			Campioni clorati: aggiungere 3 mL di soluzione al 10% di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ per ogni 3.8 L (circa) di campione. Questa operazione può effettuarsi in laboratorio. Conservare ad una temperatura compresa tra 0°C e 6°C.	

Analita	Metodo di riferimento	Tipo di contenitore	Conservazione del campione	Durata massima di conservazione
PCDD e PCDF (policloro dibenzo diossine e policloro dibenzo furani)	EPA SW-846:2014	Vetro ambrato con tappi muniti di setti in PTFE	Per campioni non clorati: refrigerazione a temperatura compresa tra 0°C e 6°C	
			Campioni clorati: aggiungere 3 mL di soluzione al 10% di Na ₂ S ₂ O ₃ per ogni 3.8 L (circa) di campione. Questa operazione può effettuarsi in laboratorio. Conservare ad una temperatura compresa tra 0°C e 6°C.	
Pesticidi organo-fosforici (Nota 4)		Vetro ambrato con tappo in PTFE		7 giorni
	ISO 10695:2000	Vetro ambrato con tappo in PTFE	Alcuni composti organofosforati possono degradare rapidamente in acqua. Pertanto, a meno che le prove di stabilità indichino di fare diversamente, estrarre il campione entro 1 giorno dal prelievo.	1 giorno
	APAT-IRSA (2003)	Vetro	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata, aggiunta del solvente estraente.	1 giorno
Pesticidi organo-azotati (Nota 5)		Vetro ambrato con tappo in PTFE		1 mese
	ISO 10695:2000	Vetro ambrato con tappo in PTFE	Alcuni nitrocomposti organici possono degradare rapidamente in acqua. Pertanto, a meno che le prove di stabilità indichino di fare diversamente, estrarre il campione entro 2 giorni dal prelievo.	2 giorni
	ISO 11369:1997	Vetro ambrato con tappo in PTFE		7 giorni

Analita	Metodo di riferimento	Tipo di contenitore	Conservazione del campione	Durata massima di conservazione
Pesticidi organoclorurati e clorobenzeni (Nota 6)	ISO 6468:1996	Vetro ambrato con tappo in PTFE	Per l'endosulfan acidificare a pH inferiore a 2. Per tutti gli altri aggiustare il pH a valori compresi tra 5.0 e 7.5. Se il pH è fuori range, estrarre il campione entro 24 ore.	1 giorno
		Vetro ambrato con tappo in PTFE		7 giorni
	APAT-IRSA (2003)	Vetro	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata, aggiunta del solvente estraente	7 giorni
Pesticidi organoclorurati ed erbicidi	EPA SW-846:2014	Vetro con tappi muniti di setti in PTFE	Campioni non clorati: conservare a temperature tra 0°C e 6 °C.	Estrarre entro 7 giorni ed analizzare gli estratti entro 40 giorni dall'estrazione
			Campioni clorati: aggiungere 3 mL di soluzione al 10% di Na ₂ S ₂ O ₃ per ogni 3.8 L (circa) di campione. Si suggerisce di effettuare questa operazione in laboratorio. Conservare ad una temperatura compresa tra 0°C e 6°C.	Estrarre entro 7 giorni ed analizzare gli estratti entro 40 giorni dall'estrazione
Pesticidi organofosforici, glifosate	ISO 21458:2008	Plastica, ad esempio poliolefine		6 giorni
			In congelatore a temperature inferiori a -18°C.	1 mese
Pesticidi: carbammati		Vetro	Se il campione è clorato aggiungere 80 mg di Na ₂ S ₂ O ₃ *5H ₂ O per ogni 1000mL di acqua.	14 giorni
		Plastica	In congelatore a temperature inferiori a -18°C.	1 mese
Idrossibenzonitrile e Bentazone	ISO 15913:2000	Vetro ambrato		3 giorni

Analita	Metodo di riferimento	Tipo di contenitore	Conservazione del campione	Durata massima di conservazione
pH	ISO 10523:2008	Plastica o vetro	Determinare preferibilmente in situ.	1 giorno
	APAT-IRSA (2003)	PE, vetro	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata.	Analisi immediata
	EPA SW-846:2014	PTFE, plastica, vetro		Analisi immediata
pH acque sotterranee (anaerobiche)	ISO 10523:2008	PE o vetro. Evitare di introdurre aria nel contenitore	Determinare preferibilmente in situ	1 giorno
Piombo	ISO 15586:2003	PE, PP, FEP	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	6 mesi
	ISO 11885:2007	Per normali concentrazioni: PE-HD, PTFE.		
	ISO 17294-2:2003	Per basse concentrazioni: PFA, FEP.		
Potassio	ISO 11885:2007	Per normali concentrazioni: PE-HD, PTFE. Per basse concentrazioni: PFA, FEP.	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	1 mese
	ISO 17294-2:2003			1 mese
	ISO 9964-3:1993	PE	Acidificare a pH compreso tra 2.5 e 3.5 con acido nitrico.	
	ISO 14911:1998			
	APAT-IRSA (2003)	PE	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata	1 settimana
Rame	ISO 15586:2003	PE, PP, FEP	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	6 mesi
	ISO 11885:2007	Per normali concentrazioni: PE-HD, PTFE.		
	ISO 17294-2:2003	Per basse concentrazioni: PFA, FEP.		
Selenio	ISO 15586:2003	PE, PP, FEP	Acidificare a pH compreso tra 2.5 e 3.5 con acido nitrico. Impiegare HCl se si impiega la tecnica degli idruri per l'analisi.	1 mese
	ISO 11885:2007	Per normali concentrazioni: PE-HD, PTFE.		
	ISO 17294-2:2003	Per basse concentrazioni: PFA, FEP.		

Analita	Metodo di riferimento	Tipo di contenitore	Conservazione del campione	Durata massima di conservazione
Semivolatili organici	EPA SW-846:2014	Vetro con tappi muniti di setti in PTFE	Campioni non clorati: conservare a temperature tra 0°C e 6 °C.	Estrarre entro 7 giorni ed analizzare gli estratti entro 40 giorni dall'estrazione
			Campioni clorati: aggiungere 3 mL di soluzione al 10% di Na ₂ S ₂ O ₃ per ogni 3.8 L (circa) di campione. Si suggerisce di effettuare questa operazione in laboratorio. Conservare ad una temperatura compresa tra 0°C e 6°C.	Estrarre entro 7 giorni ed analizzare gli estratti entro 40 giorni dall'estrazione
Silicati disciolti		Plastica	Le acque devono essere filtrate in situ.	1 mese
	ISO 16264:2002	Plastica	Le acque devono essere filtrate in situ. Analizzare il prima possibile.	5 minuti
Silicati totali		Plastica		1 mese
	APAT-IRSA (2003)	PE	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata.	1 settimana
Sodio	ISO 11885:2007	Per normali concentrazioni: PE-HD, PTFE. Per basse concentrazioni: PFA, FEP.	Acidificare fino a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	1 mese 1 mese
	ISO 17294-2:2003			
	ISO 9964-3:1993	PE		
	ISO 14911:1998	PE	Acidificare a pH compreso tra 2.5 e 3.5 con acido nitrico.	
	APAT-IRSA (2003)	PE	Refrigerazione in frigorifero.	1 settimana
Solfati	ISO 10304-1:2007	Plastica o vetro		1 mese
	APAT-IRSA (2003)	PE o vetro	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata	1 mese
	EPA SW-846:2014	PTFE, plastica, vetro	Conservare a t ≤6°C.	28 giorni
Solfiti	ISO 10304-1:2007	Plastica o vetro	Fissare i solfiti in situ aggiungendo 1mL di EDTA 0.1M per ogni 100 mL di campione.	2 giorni
	APAT-IRSA (2003)	PE	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata.	1 giorno

Analita	Metodo di riferimento	Tipo di contenitore	Conservazione del campione	Durata massima di conservazione
Solfuri facilmente liberabili		Plastica	Fissare i solfuri in situ aggiungendo 2mL di una soluzione di acetato di zinco. Aggiungere NaOH se il pH non è compreso tra 8.5 e 9.0.	7 giorni
			Se il campione è clorato aggiungere 80 mg di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ per ogni 1000mL di acqua.	
	APAT-IRSA (2003)	PE o vetro	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata, aggiunta di acetato di zinco; aggiunta di NaOH fino a $\text{pH} > 9$	1 settimana
	EPA SW-846:2014	PTFE, plastica, vetro	Aggiungere 4 gocce di acetato di Zn per ogni 100 mL di campione; portare a $\text{pH} > 9$ con NaOH; minimizzare l'aerazione.	7 giorni
Solidi sospesi		Plastica o vetro		2 giorni
Solidi totali		Plastica o vetro		7 giorni
Stagno	ISO 11885:2007	Per normali concentrazioni: PE-HD, PTFE. Per basse concentrazioni: PFA, FEP.	Acidificare a pH compreso tra 2.5 e 3.5 con acido nitrico o cloridrico. Impiegare HCl se si impiega la tecnica degli idruri per l'analisi.	1 mese
	ISO 17294-2:2003			
Tensioattivi	APAT-IRSA (2003)	PE o vetro	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata	1 giorno
			Aggiunta di 1%(v/v) di formaldeide al 37%	1 mese
Tensioattivi anionici		Vetro		3 giorni
			Aggiungere una soluzione di formaldeide.	4 giorni
			In congelatore a temperature inferiori a -18°C.	1 mese
Tensioattivi cationici		Vetro		2 giorni
Tensioattivi non ionici		Vetro	Aggiungere una soluzione di formaldeide.	1 mese

Analita	Metodo di riferimento	Tipo di contenitore	Conservazione del campione	Durata massima di conservazione
TOC (carbonio organico totale)	ISO 8245:1999	Plastica o vetro	Acidificare a pH compreso tra 1 e 2 con acido solforico o fosforico. Se si teme una perdita dei composti volatili dovuta al rilascio di anidride carbonica a seguito dell'acidificazione, allora non si può procedere acidificando. In tal caso refrigerare e analizzare entro 8 ore dal prelievo.	7 giorni
		Vetro	In congelatore a temperature inferiori a -18°C.	1 mese
	EPA SW-846:2014		Conservare a $t \leq 6^{\circ}\text{C}$ al buio; acidificare a $\text{pH} < 2$ per aggiunta di HCl o H_2SO_4 .	28 giorni
Torbidità	ISO 7027:1999	Vetro o plastica	Conservare il campione al buio o in bottiglie scure. Determinare preferibilmente in situ.	1 giorno
	APAT-IRSA (2003)	PE o vetro	Refrigerazione in frigorifero a temperatura controllata al buio.	1 giorno
Uranio		Plastica o vetro borosilicato	Acidificare a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	1 mese
Vanadio	ISO 15586:2003	PE, PP, FEP	Acidificare a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	1 mese
	ISO 11885:2007	Per normali concentrazioni: PE-HD, PTFE. Per basse concentrazioni: PFA, FEP.		
VOCs (composti organici volatili)		Vetro con tappo in PTFE o vials per spazio di testa con tappo munito di setto in PTFE	Acidificare a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico, solforico o cloridrico. Se il campione è clorato aggiungere 80 mg di $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ per ogni 1000mL di acqua. Per la tecnica del purge-and-trap l'acido cloridrico si comporta da interferente.	7 giorni
	ISO 15680:2003			5 giorni
	ISO 11423-1:1997			2 giorni
	ISO 11423-2:1997			2 giorni
				1 giorno

Analita	Metodo di riferimento	Tipo di contenitore	Conservazione del campione	Durata massima di conservazione
VOCs (<i>continua</i>)	EPA SW-846:2014	Vetro con tappo munito di setto in PTFE	Se il campione non è clorato, refrigerare a temperature inferiore a 6°C ed acidificare con acido solforico, acido cloridrico o NaHSO ₄ .	14 giorni
			Se il campione è clorato, aggiungere 4 gocce di soluzione di Na ₂ S ₂ O ₃ al 10%, refrigerare a temperatura inferiore a 6°C previa acidificazione a pH<2 con H ₂ SO ₄ , HCl o NaHSO ₄ .	14 giorni
			Se il campione e contiene residui carboniosi (clorato e non), MTBE od altri eteri ossigenati non acidificare.	7 giorni
			Se il campione (clorato e non) contiene composti di interesse degradabili a pH acido, predisporre aliquota non acidificata da analizzare il prima possibile.	7 giorni
Zinco	ISO 15586:2003	PE, PP, FEP	Acidificare a pH compreso tra 1 e 2 con acido nitrico.	6 mesi
	ISO 11885:2007	Per normali concentrazioni: PE-HD, PTFE.		
	ISO 17294-2:2003	Per basse concentrazioni: PFA, FEP.		

Nota 1: La presente tabella è stata ottenuta implementando la Tabella A.1. della norma tecnica ISO 5667-3:2012 con quanto indicato nei Manuali e Linee Guida APAT, IRSA-CNR 29/2003 e EPA SW-846:2014.

Nota 2: Lista di acronimi richiamati nella presente tabella:

FEP: perfluoro(etilene/propilene)

PE: polietilene

PE-HD: polietilene ad alta densità

PET: polietilene tereftalato

PFA: perfluoroalcossipolimero

PP: polipropilene

PTFE: politetrafluoroetilene

PVC: poli(vinilcloruro)

Nota 3: Idrocarburi alogenati volatili, idrocarburi aromatici monociclici, solventi organici

Nota 4: Clorpirifos-etile; clorpirifos-metile; diazinone; dichlorvos; dimetoato; disulfoton; fenthion; malathion; mevinfos; parathion-etile; parathion-metile

Nota 5: Atrazina; propazina; simazina; terbutrina

Nota 6: α -endosulfan; β -endosulfan; endosulfan solfato; cis-clordano; trans-clordano; cis-eptacloroepossido; trans-eptacloroepossido; eptacloro; α -HCH; β -HCH; γ -HCH; δ -HCH; aldrin; dieldrin; endrin; isodrin; telodrin; esaclorobutadiene; o,p'-DDD; o,p'-DDE; o,p'-DDT; p,p'-DDD; p,p'-DDE; p,p'-DDT; 1,2,3-triclorobenzene; 1,2,4-triclorobenzene; 1,3,5-triclorobenzene; 1,2,3,4-tetraclorobenzene; 1,2,3,5-tetraclorobenzene; 1,2,4,5-tetraclorobenzene; pentaclorobenzene; esaclorobenzene.

Sistema agenziale
Programma triennale 2014-2016

Gdl n. 1 – Area 1 Formazione del dato

“Standardizzazione metodiche e definizione del relativo perimetro di applicazione (Direttiva 2000/60/CE)”

Nota di sintesi per approvazione in Consiglio del Sistema Nazionale del prodotto finale

Manuale e linee guida “Il campionamento delle acque interne finalizzato alla determinazione dei parametri chimici e misura in campo dei parametri chimico fisici di base per la Direttiva Quadro sulle acque”

Sommario. 1. Informazioni generali – 2. Sintetica descrizione del prodotto – 3. Processo di validazione: punti di forza e punti di debolezza del prodotto – 4. Proposta delibera/raccomandazione/ rapporto tecnico e sperimentazione - 5. Diffusione del prodotto 6. Eventuale condivisione con soggetti esterni 7. Eventuale condivisione con soggetti esterni 8. Parere del responsabile di area

1. Informazioni generali

La Direttiva 2000/60/CE, recepita a livello nazionale dal D.lgs 152/06, istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di tutela quali - quantitativa delle acque per l'attuazione di una politica sostenibile a lungo termine di uso e di protezione per tutte le acque interne, per le acque di transizione e per le acque marino costiere.

Ad integrazione e completamento dell'attività di armonizzazione dei metodi effettuata dal GdL "Metodi biologici" e che ha portato alla pubblicazione del documento "Metodi biologici per le acque superficiali interne", si è quindi resa necessaria la predisposizione di linee guida finalizzate alla standardizzazione delle metodiche di campionamento delle matrici acquose e di determinazione dei parametri chimico fisici di base.

Il campionamento rappresenta infatti una parte fondamentale delle prove ambientali ed influisce in maniera significativa sulla rappresentatività del campione e, conseguentemente sulla validità dei risultati prodotti che, a loro volta, oltre ad essere rappresentativi, dovranno anche essere confrontabili tra di loro.

Il presente Gruppo di Lavoro mira ad armonizzare le procedure da utilizzare da parte degli operatori delle ARPA/APPA per il campionamento di acque interne finalizzato alla determinazione dei parametri chimici. Nell'ambito del tavolo tecnico sono state inoltre definite le procedure delle misure in campo dei parametri chimico fisici di base per la Direttiva Quadro sulle acque.

Agenzia coordinatore del GDL:
ISPRA

Agenzie partecipanti come componenti del GDL:
ARPA Valle d'Aosta
ARPA Piemonte
ARPA Friuli Venezia Giulia
ARPA Veneto
ARPA Lombardia
ARPA Sardegna
ARPA Sicilia

2. Sintetica descrizione del prodotto

Il tavolo tecnico ha avuto come obiettivo la stesura di una linea guida sul campionamento delle acque, sulle modalità con cui quest'ultimo potesse essere condotto nel rispetto del controllo di qualità e sulle misure in campo dei soli parametri temperatura, ossigeno disciolto, conducibilità e pH. A tal fine in corso d'opera:

- è stato condotto un lavoro di ricerca bibliografica per la valutazione dello stato dell'arte delle metodiche;
- è stato predisposto ed inviato a tutte le Agenzie un questionario ricognitivo per la valutazione dello stato dell'arte delle metodiche e procedure in vigore presso le Agenzie stesse. Dall'elaborazione dei risultati derivanti dalla compilazione dei questionari da parte delle Agenzie è emerso che:
 - relativamente alle misure in campo, si osserva una eterogeneità di metodi e mezzi in dotazione *tra* ed *intra* agenzie;
 - il controllo di qualità non sempre è applicato all'interno delle agenzie;
 - sfiducia generale nelle misure in campo: le misure vengono sistematicamente ripetute in laboratorio e qualora si osservino delle discordanze, il risultato che viene preso come riferimento è il risultato ottenuto in laboratorio e non quello in campo;
 - necessità di formare adeguatamente il personale preposto al campionamento e misure in campo.

3. Processo di validazione: punti di forza e punti di debolezza del prodotto

La finalizzazione del prodotto ha comportato l'organizzazione di diverse conferenze webex di confronto. Le informazioni e le idee per l'implementazione del prodotto sono state condivise regolarmente attraverso posta elettronica.

Vi è stata complessivamente una buona collaborazione e partecipazione ai lavori di tutti i membri costituenti il GdL.

Il manuale allegato è quindi il prodotto atteso dalla pianificazione del POD, malgrado i ritardi iniziali. Tutte le Agenzie partecipanti al tavolo tecnico lo hanno condiviso e approvato ed è stato quindi trasmesso anche alla rete dei referenti. Solamente APPA Bolzano, ARPA Liguria, ARPA Puglia ed ARPA Toscana hanno manifestato il loro riscontro. In particolare si precisa quanto segue:

- il manuale/linea guida è stato revisionato sulla base dei suggerimenti indicati da ARPA Lombardia pervenuti in fase di approvazione attraverso il canale della rete dei referenti. Le modifiche hanno portato ad una semplificazione delle modalità di conservazione, analisi chimiche e chimico-fisiche (i.e., Allegato 1 al manuale denominato Tabella A.1);
- le modifiche apportate alle modalità di conservazione dei campioni vanno incontro in parte anche alle osservazioni mosse da ARPA Liguria. ARPA Liguria, infatti, ha rilevato delle possibili criticità per l'applicazione piena delle indicazioni riportate all'interno del manuale, ma ha manifestato l'intenzione lodevole ad adeguarsi alle linee guida proposte.

E' stato applicato il criterio silenzio/assenso per i restanti referenti che non hanno risposto allo scadere dei termini previsti

4. Proposta delibera/raccomandazione/rapporto tecnico e sperimentazione

In allegato viene riportata la proposta di Delibera con cui il Consiglio SNPA adotterà il prodotto.

5. Diffusione del prodotto

Il Documento sarà diffuso mediante pubblicazione sul sito dell'ISPRA e sarà rivolto ai Laboratori ARPA/APPA, al MATTM e ai Laboratori privati

6. Trasmissione amministrazioni centrali/territoriali

7. Parere del Responsabile di area

15 novembre 2017

*Il Coordinatore del GDL 1 Area 1
Dr.ssa Monica Potalivo*