

# Corso di Metodologie Bioanalitiche ambientali con lab-Mod A

*Prof.ssa Elena Chianese*

Dip. di Scienze per l'Ambiente  
Università Parthenope  
Tel. 0815476631  
elena.chianese@uniparthenope.it

Argomento della presentazione: tecniche campionamento.

Il primo passo per un buon *monitoraggio*, è un buon *campionamento*.

Si useranno tecniche diverse a seconda del sistema che deve essere campionato.

1. Campioni di aria



2. Campioni di acqua



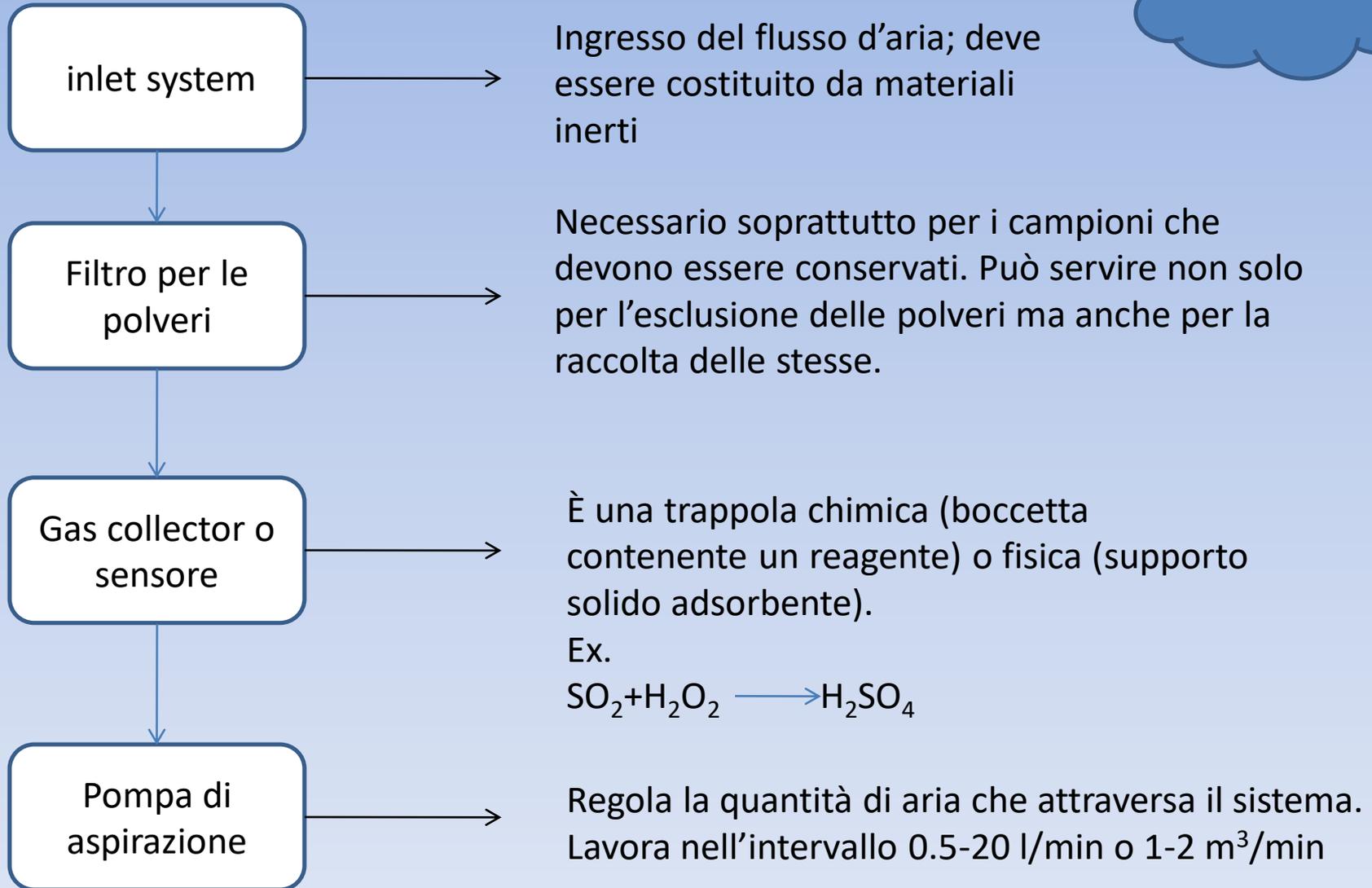
4. Campioni di suolo



3. Campioni di sedimenti



# 1. Campionamento dell'aria

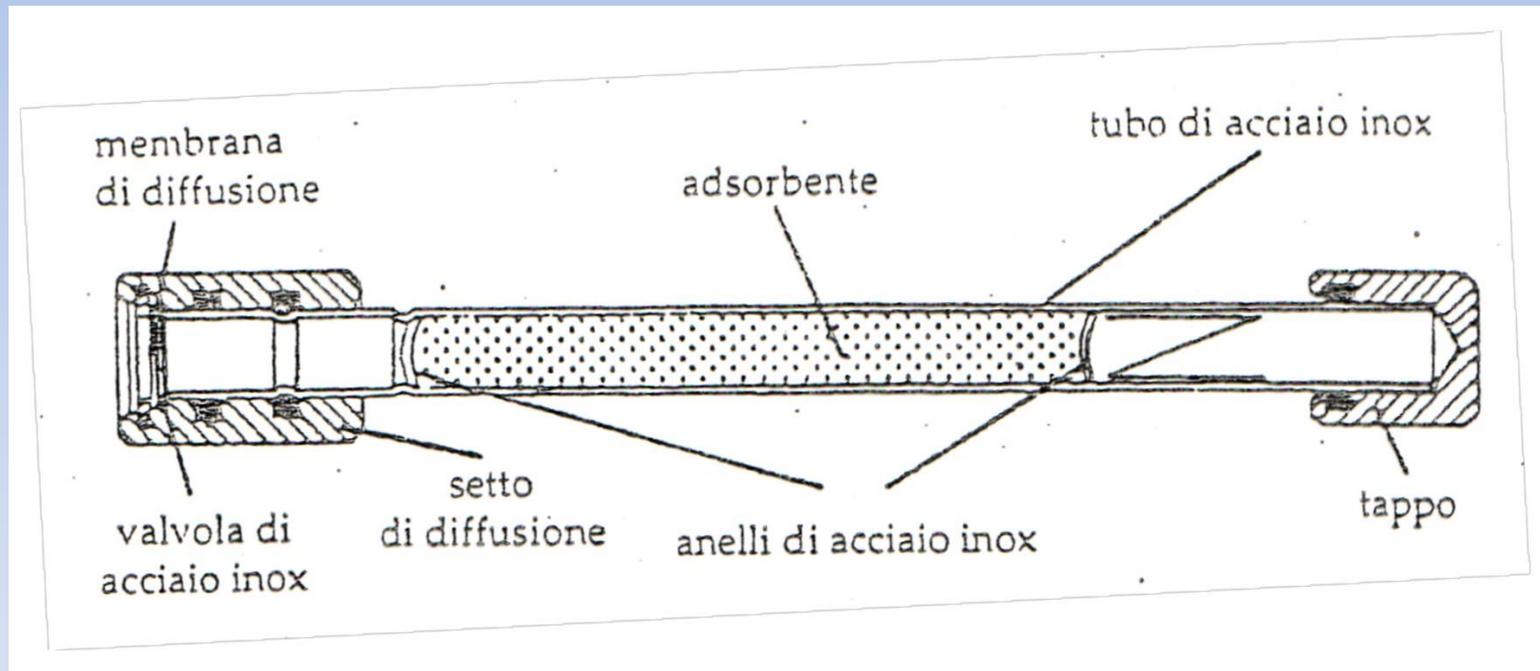


# 1. Campionamento dell'aria



## Campionatori passivi

Nel caso di sostanze presenti in piccole quantità, si fa spesso ricorso a campionatori passivi: in essi le sostanze vengono accumulate filtrandole dalla corrente di aria che passa e poi vengono analizzati.



$$C = \frac{m * L}{t * D * S}$$

# 1. Campionamento dell'aria

## SONDE di prelievo

La legislazione impone dei limiti non solo sulle concentrazioni delle sostanze nell'ambiente, ma anche sui tassi di emissione delle stesse da parte delle varie attività produttive. È necessario dunque disporre di strumenti atti a monitorare in tempo reale le concentrazioni di sostanze che vengono rilasciate in atmosfera ad esempio dalle ciminiere industriali.

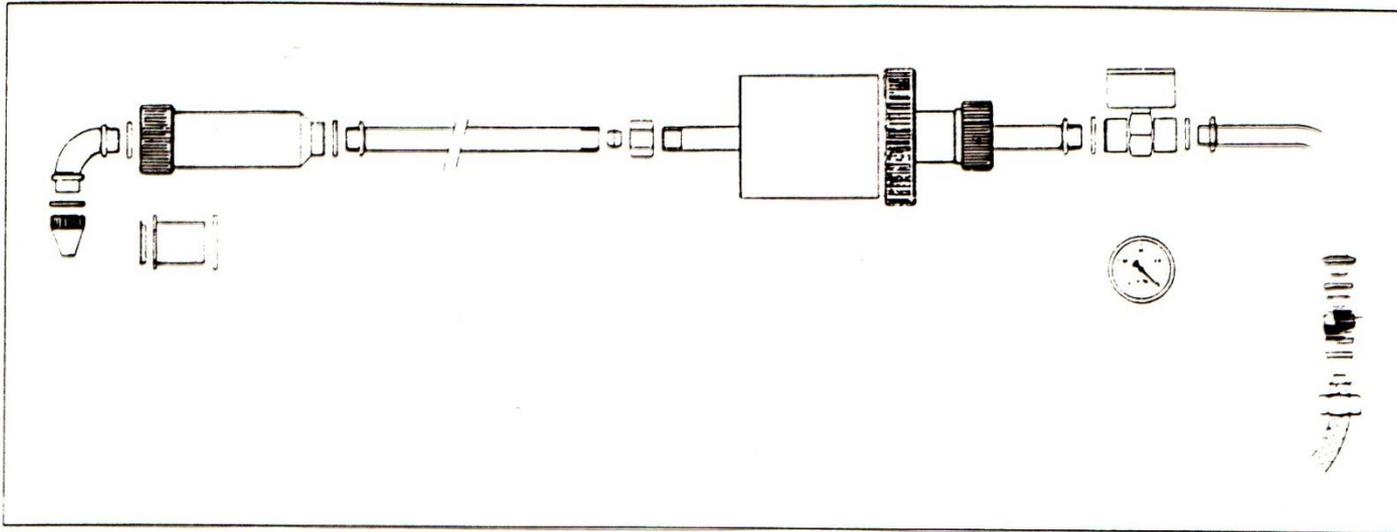
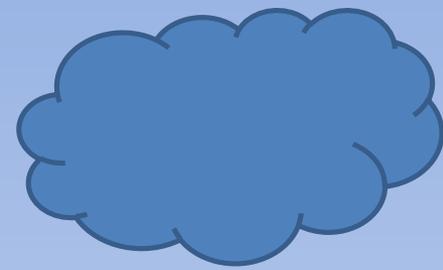


Figura 4.15. Sonda di prelievo con filtro a cestello.

## 1. Campionamento dell'aria



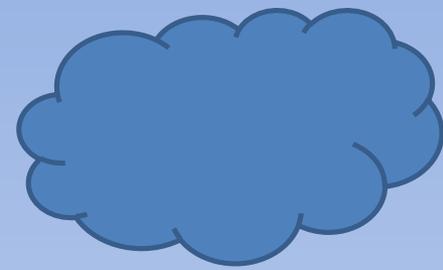
Tali sonde sono corredate di elementi costruiti con materiale e forme differenti, in particolare gli elementi di maggiore importanza sono gli ugelli di ingresso e le membrane per l'eventuale filtraggio.



Gli ugelli determinano la quantità di materiale in ingresso nella sonda, la maggiore o minore apertura consente ad esempio di trattare solo campioni gassosi oppure di raccogliere anche materiale particolato.

I costituenti della sonda devono essere fatti con materiale resistenti alle alte temperature, all'eventuale presenza di acidi nei fumi, all'erosione dovuta alle particelle solide, etc.

Richiedono dunque controlli e manutenzione costanti.



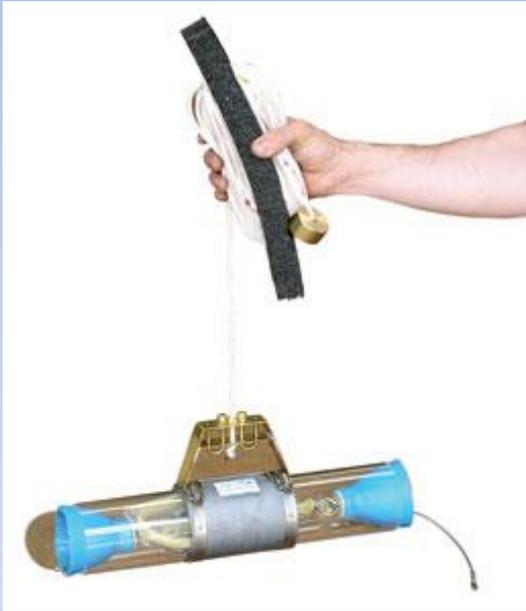
### SONDE di prelievo per campionamenti in impianti industriali

Nel caso in cui sia prevista la presenza di particelle sospese nei fumi da analizzare e volendole analizzare, è necessario che sia rispettato un particolare vincolo riguarda le condizioni di misura: *l'isocinetismo*.

Si intende con ciò che la velocità con cui la corrente da analizzare fluisce attraverso la sonda deve essere uguale alla velocità con cui i gas attraversano il condotto. Se così non fosse si potrebbero avere degli effetti di accumulo delle polveri con sovrastima delle concentrazioni (in caso di velocità inferiore) o allontanamento delle polveri con relativa sottostima (in caso di velocità superiore)

## 2. Campionamento dell'acqua

1. Dipendenza delle proprietà dell'acqua dalla profondità alla quale viene prelevato il campione. Necessità di disporre di sistemi capaci di raccogliere campioni alla profondità voluta.



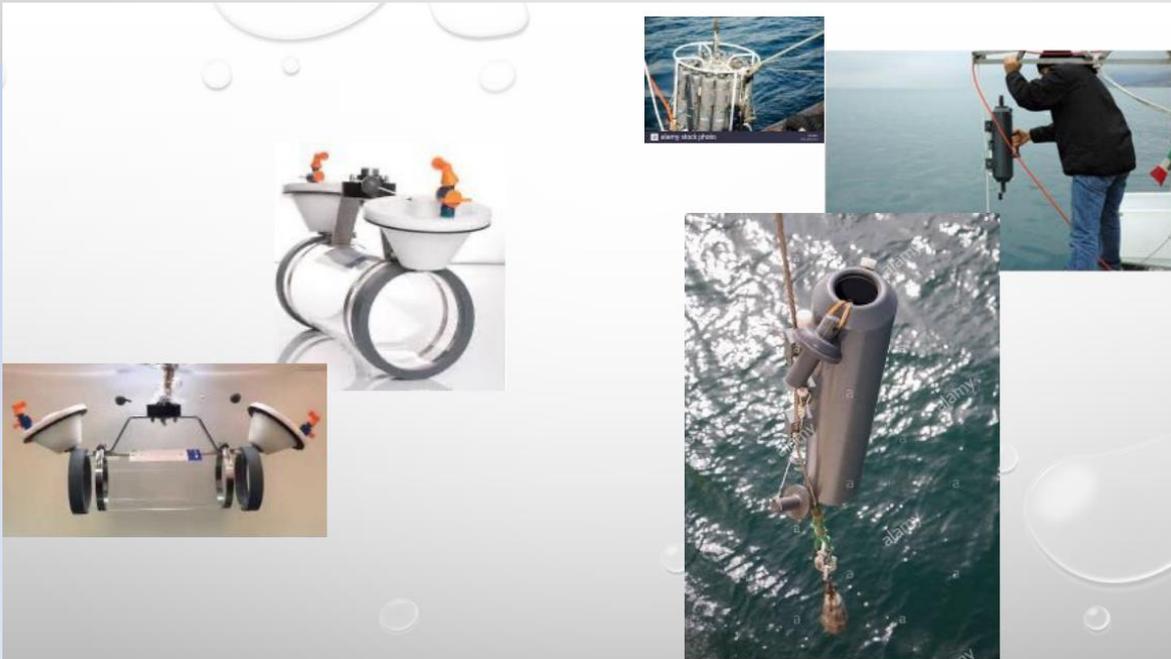
2. È inoltre necessario preservare l'integrità del campione, in particolare occorre controllare i seguenti aspetti:

- precipitazione e assorbimento di elementi in tracce
- lisciviazione di sostanze dalle pareti del contenitore
- l'attività microbologica può consumare alcune sostanze, in particolare i nutrienti. Occorre prefiltrare oppure inibire l'attività microbologica.
- in caso di acque oceaniche o del sottosuolo occorre evitare l'esposizione all'aria.

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

Le bottiglie Niskin e Van Dorn sono costituite da cilindri di materiale plastico le cui estremità sono aperte nella fase iniziale del campionamento e che possono essere chiuse alla profondità prestabilita del corpo idrico in esame, tramite l'invio di un messaggero.

Il messaggero attiva un meccanismo che permette la chiusura di entrambe le estremità delle bottiglie.



### 3. Campionamento dei sedimenti acquatici

1. Nel caso in cui si vogliano solo sedimenti della superficie del fondo è sufficiente usare delle benne



Benna piccola



Benna da fondale

### 3. Campionamento dei sedimenti acquatici



Carotatore



Esempi di carote di sedimenti



È conveniente usare tubi in PVC; al fine di evitare processi di ossidazione delle porzioni più profonde è conveniente condurre l'estrusione in corrente di azoto. È conveniente stare a basse temperature per inibire l'attività microbica.

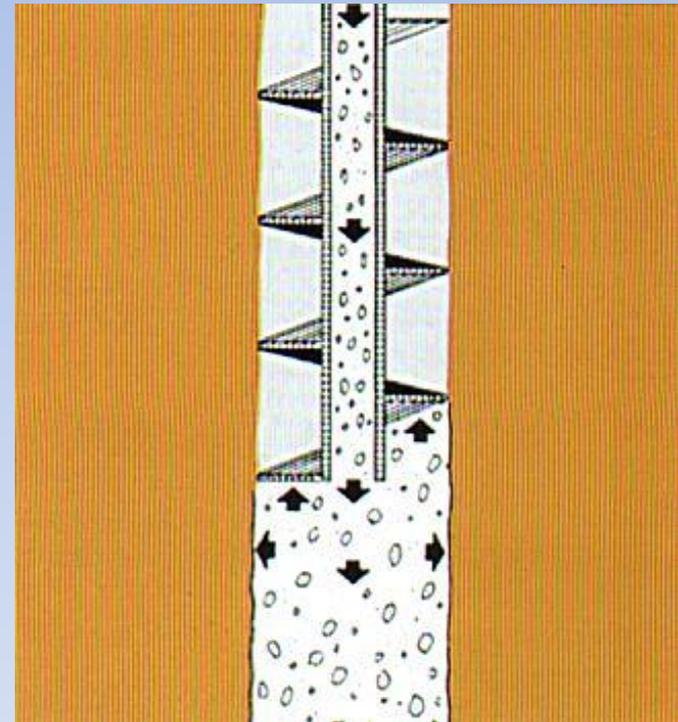
#### 4. *Campionamento dei suoli*



Valgono le stesse considerazioni fatte per i sedimenti acquatici. Nel caso di suoli con strati duri, è necessario ricorrere alla trivellazione, creare delle buche dalla cui pareti è possibile prelevare campioni a varie profondità.

Poiché le superfici possono essere molto eterogenee, è bene raccogliere molti campioni di superficie.

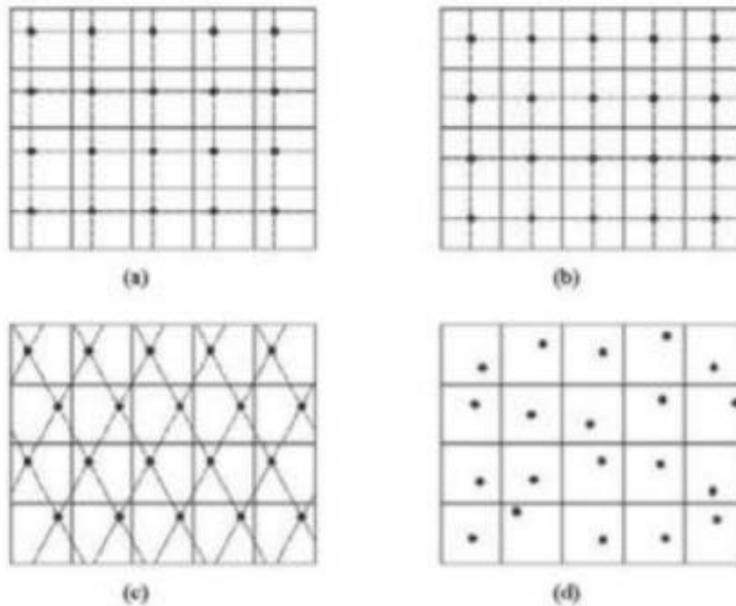
I campioni vengono essiccati e poi conservati.



Coclea di trivellazione

Nel caso ci sia un'ampia area sulla quale condurre il campionamento, si procede selezionando i punti nei quali campionare.

Campionamento spaziale in due dimensioni: fissando in maniera casuale la posizione del primo campionamento, si procede mediante una maglia regolarmente distribuita.



Griglia quadrata allineata (a); griglia quadrata centrata (b); griglia triangolare (c); griglia non allineata (d).

# QUARTATURA

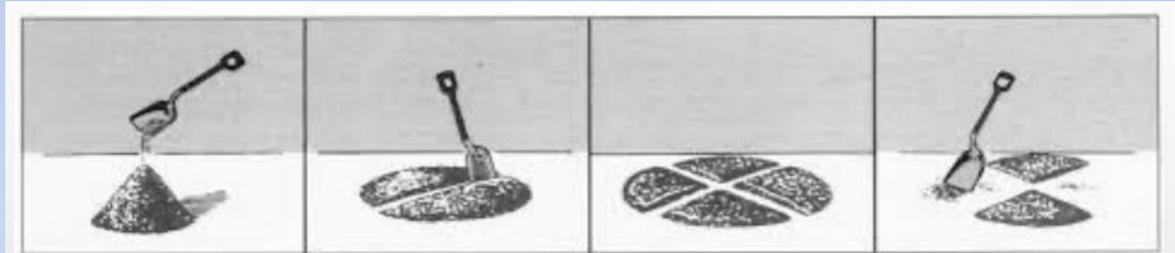
Quando il campione proviene da una grande massa di materiale solido, uno dei metodi più seguiti è il procedimento di **quartatura**.

Il materiale viene disposto in un cumulo conico e il cumulo viene suddiviso in quarti definiti come nord, sud, est ed ovest.

Si prendono due quarti opposti, ad esempio est ed ovest o nord e sud, si miscelano, si macinano e il materiale ottenuto si dispone di nuovo a formare un cono. Questo nuovo cono viene poi spianato e suddiviso in quattro parti uguali. Due quarti opposti sono scelti a caso, e vengono di nuovo macinati, mescolati e ridisposti a formare un terzo cumulo conico.

Questa operazione si ripete fino ad ottenere un campione con dimensioni analizzabili.

*La suddivisione, scelta casuale di due quarti opposti, mescolamento e macinazione e, infine, formazione di un nuovo cumulo di forma conica ripetuto fino a quando non si ottiene un campione per il laboratorio delle dimensioni necessarie per analisi replicate minimizza l'errore sistematico del campionamento.*



## *Pretrattamento dei campioni*

Il pretrattamento si rende necessario in quanto i campioni raccolti non sono mai omogenei; se si tratta di campioni di acque, possono contenere solidi in sospensione, se si tratta di solidi, possono essere costituiti da materiali a granulometria differente. Le procedure da seguire dipendono fortemente dalle analisi che devono poi essere eseguite sui campioni; sono però quasi sempre necessarie le seguenti.

### 1. **FILTRAZIONE DI CAMPIONI D' ACQUA**

Si rende necessaria quando i campioni contengono sostanze in sospensione; queste ultime vengono separate mediante filtri.

### 2. **PRECONCENTRAZIONE**

si rende necessario nell'analisi dei componenti in tracce. Si può realizzare per:

- evaporazione
- usando agenti chelanti
- usando supporti solidi adsorbenti come resine, polimeri porosi e poi recuperando il materiale mediante solventi o mediante riscaldamento
- mediante *stripping* in corrente gassosa

## *Pretrattamento dei campioni*

### 3. **TECNICHE DI INCENERIMENTO E DIGESTIONE**

Si rendono necessarie poiché spesso i campioni raccolti non sono nello stato adatto alla tecnica che si intende utilizzare, in particolare per la presenza di materiale organico. Si ricorre dunque a:

- distruzione del materiale organico mediante riscaldamento a 500°C
- passaggio in plasma di ossigeno a bassa temperatura
- digestione, usata soprattutto per campioni di suolo, sedimenti, tessuti e destinata al recupero di materiali non degradabili come i metalli. Per la digestione di tessuti o campioni vegetali si usa spesso  $\text{HNO}_3$ , per la distruzione dei silicati dei suoli si usa HF.

### 4. **TECNICHE DI ESTRAZIONE**

Si rendono necessarie soprattutto per metalli e sostanza gassose.

- per i metalli in matrici solide si può ricorrere ad estrazione mediante attacco con acidi più o meno forti a seconda del tipo di matrice; si possono eseguire estrazioni in successione nel caso di matrici miste.
- per separare frazione organica ed inorganica si estrae la prima con solventi organici.
- per separare i composti volatili si possono fare estrazioni liquido-gas.
- si possono anche utilizzare direttamente tecniche di analisi come le cromatografie.

## Poichè i campioni non sempre vengono subito analizzati, spesso occorre conservarli

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.

È possibile ricorrere ad accorgimenti al fine di ridurre al minimo le alterazioni, salvaguardando la rappresentatività del campione.

Un campione ambientale, nel momento stesso in cui viene separato e confinato in un recipiente non rappresenta più, a stretto rigore, il sistema di origine. Da quel momento il campione inizia a modificarsi

- **fisicamente** (evaporazione, sedimentazione, adsorbimento alle pareti del contenitore ecc.),
- **chimicamente** (reazioni di neutralizzazione, trasformazioni ossidative ecc.),
- **biologicamente** (attacco batterico, fotosintesi ecc.).

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.

## *Quali materiali usare per la conservazione?*

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

- non devono cedere o adsorbire sostanze,
- 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 qualità che si differenziano per la composizione e per la resistenza agli agenti fisici e chimici. Tra questi i più indicati sono il vetro Pyrex (boro-silicato) e il Vycor (ad alto contenuto di silicio) che è di qualità migliore ma ha costi più elevati.

Nel caso in cui non sia richiesta una particolare impermeabilità ai gas o nel caso in cui non vi siano interferenze dovute agli additivi organici, si può ricorrere all'uso di materiale plastico che presenta il vantaggio di essere leggero, resistente all'urto ed economico. Il polietilene presenta il vantaggio di essere più resistente agli agenti chimici ed alle variazioni termiche e presenta inoltre una buona resistenza all'urto. Sono in uso anche contenitori costituiti da altro materiale polimerico come il policarbonato (soprattutto per campioni contenenti metalli), il teflon, il cloruro di polivinile e il polimetilpentene (TPX)

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

Fosforo totale	Polietilene, vetro	Aggiunta di H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> fino a pH < 2 e refrigerazione 4°C	1 mese
Metalli disciolti	Polietilene, vetro	Filtrazione su filtri da 0,45 µm; aggiunta di HNO <sub>3</sub> fino a pH < 2	1 mese
Metalli totali	Polietilene, vetro	Aggiunta di HNO <sub>3</sub> fino a pH < 2	1 mese
Cromo (VI)	Polietilene, vetro	Refrigerazione 4°C	24 ore
Mercurio	Polietilene, vetro	Aggiunta di HNO <sub>3</sub> fino a pH < 2, refrigerazione 4°C	1 mese
Ossigeno disciolto (elettrodo)			Misura "in situ", analisi immediata
Ossigeno disciolto (metodo di Winkler)	Vetro	Aggiunta di reattivi di Winkler sul posto	24 ore
pH	Polietilene, vetro	- Refrigerazione 4°C	Analisi immediata 6 ore
Solventi organici aromatici	Polietilene, vetro	Refrigerazione 4°C, riempimento contenitore fino all'orlo	48 ore
Composto organometallici	Vetro	Refrigerazione 4°C	24 ore
Tensioattivi	Vetro scuro	Refrigerazione 4°C	24 ore
Parametri microbiologici	<b>Contenitori sterili</b>	Refrigerazione 3°C	24 ore
Parametri ecotossicologici	Vetro	Refrigerazione 4°C	48 ore



In alcuni casi occorre utilizzare contenitori scuri per proteggere il campione dall'azione della luce