

## Materiali di riferimento per il controllo di qualità nelle analisi delle acque

Sergio CAROLI

*Dipartimento di Sanità Alimentare ed Animale, Istituto Superiore di Sanità, Roma*

**Riassunto.** - La capacità di effettuare determinazioni analitiche in grado di soddisfare le esigenze per le quali esse si rendono necessarie costituisce l'obiettivo primario di ogni laboratorio qualunque sia il settore specifico in cui esso opera. In questo contesto sono richiamati i principali concetti relativi alla gestione di un sistema di qualità da parte di un laboratorio, con particolare riferimento alla quantificazione di analiti nelle acque, alla disponibilità a tal fine di materiali di riferimento certificati o di lavoro, alle modalità di impiego di questi ultimi per il controllo di qualità delle misure, alla partecipazione a circuiti di valutazione delle prestazioni per l'assicurazione di qualità ed ai criteri di campionamento dei corpi idrici. La gestione di un laboratorio in conformità a tali criteri consente lo sviluppo di metodi analitici validati e l'ottenimento di informazioni sperimentali valide, difendibili e confrontabili sulla presenza quali-quantitativa di sostanze organiche ed inorganiche nelle acque.

*Parole chiave:* determinazioni analitiche, analisi delle acque, sistemi di qualità, materiali di riferimento, validazione dei metodi, valutazione delle prestazioni, criteri di campionamento.

**Summary** (*Reference materials for quality control of water analysis*). - The ability to carry out analytical determinations meeting the needs which have prompted them is the first priority of a laboratory independent of its specific area of competence. In this framework the key concepts inspiring the quality management of a laboratory are discussed with particular emphasis on the quantification of analytes in water, the availability to this end of certified and work reference materials, their use for the quality control of measurements and the participation in proficiency testing for quality assurance and sampling procedures. A laboratory managed in conformity with such criteria allows analytical methods to be validated and generates valid, defensible and comparable experimental information on the qualitative and quantitative presence of organic and inorganic substances in water.

*Key words:* analytical determinations, water analysis, quality systems, reference materials, proficiency testing, sampling procedures.

### Introduzione

Informazioni sperimentali valide, confrontabili e pertinenti costituiscono l'elemento indispensabile per un'efficace gestione di qualunque problematica di natura tecnico-scientifica. Una adeguata protezione della salute e dell'ambiente non fa certo eccezione sotto questo punto di vista: solo dati sperimentali attendibili consentono di sviluppare azioni preventive e correttive funzionali alle diverse situazioni considerate. Pur nella consapevolezza che dalla qualità in generale, e da quella delle misure in particolare, oggi non si possa più prescindere, restano tuttavia ancora alcuni pregiudizi a questo proposito, primo tra tutti che la qualità abbia un costo eccessivo. La vera domanda, invece, dovrebbe riguardare l'entità dei costi sociali ed economici della "non-qualità".

Nessun laboratorio che esegua determinazioni sperimentali può oggi permettersi di non adottare un sistema di qualità pienamente operativo per il proprio settore di competenza per non perdere progressivamente credibilità e, quindi, mercato. Nel corso degli ultimi due decenni i concetti che presiedono all'effettiva adozione della qualità nelle scienze sperimentali sono stati strutturati in vari schemi che tengono conto delle diverse esigenze esistenti sotto il profilo scientifico, normativo e commerciale.

I sistemi di qualità attualmente impiegati nei vari contesti sono riconducibili a due impostazioni di massima, tra di loro sostanzialmente coerenti, in parte sovrapponibili e comunque complementari, e cioè:

a) i criteri codificati nell'ambito delle norme ISO, riassunti recentemente nella norma ISO/IEC 17025 relativa all'accreditamento [1]. L'accreditamento è a

carattere volontario e ha lo scopo di riconoscere la competenza tecnica di un laboratorio in uno specifico ambito di attività;

b) i principi di buona pratica di laboratorio, riportati nella Decisione OECD [C(89)(87)(Final)] e relativi al riconoscimento di conformità [2, 3]. Il riconoscimento di conformità ai principi di buona pratica di laboratorio attesta la validità dei singoli studi effettuati da un laboratorio ed è obbligatorio nell'ambito di specifiche normative (ad esempio, quello oggetto delle Direttive 99/11/CE e 99/12/CE).

Il grado di realizzazione delle condizioni ottimali per la gestione di un sistema di qualità all'interno di un laboratorio è funzione del livello di consapevolezza già esistente. Molte strutture che eseguono attività sperimentali hanno di fatto modalità di lavoro che si ispirano a tali concetti. La credibilità delle determinazioni effettuate da un laboratorio dipende dunque dalla adozione del sistema di qualità più idoneo per le attività di quest'ultimo. Ciò che dovrà comunque essere assicurato è che siano poste in essere procedure sia per il controllo di qualità (verifiche interne a cura dell'operatore) che per l'assicurazione di qualità (verifiche esterne a cura di una unità non coinvolta a nessun titolo nelle determinazioni). Il controllo di qualità prevede come aspetto fondamentale l'impiego appropriato di materiali di riferimento (MR). L'assicurazione di qualità, a sua volta, richiede un riscontro oggettivo esterno che il laboratorio operi in modo corretto. I circuiti di valutazione delle prestazioni (*proficiency testing*) ne sono l'aspetto più rilevante.

Un sistema di qualità configurato per le reali necessità di un laboratorio consente non solo l'ottenimento di dati affidabili, difendibili e confrontabili, ma anche maggiore efficienza nella esecuzione delle attività gestionali e sperimentali.

### **Finalità e caratteristiche di un sistema di qualità**

La scelta del sistema di qualità cui ispirarsi nella realizzazione dello specifico sistema di qualità del laboratorio è determinata dagli scopi delle attività del laboratorio stesso e dalle norme che le disciplinano. Concorrono all'attuazione di questo processo decisionale alcuni punti chiave da valutare in via prioritaria e riassumibili come segue:

- 1) costruzione del sistema di qualità più idoneo al laboratorio (criteri ispirati all'accreditamento o alla certificazione di conformità);
- 2) l'esigenza di razionalizzare le attività di laboratorio;
- 3) la necessità di dimostrare la credibilità dei risultati sperimentali prodotti;
- 4) la precisa identificazione ed assegnazione di funzioni e responsabilità;

5) la motivazione, l'addestramento e l'aggiornamento del personale.

Indipendentemente dallo specifico sistema di qualità che un laboratorio intende mettere a punto, vanno considerati alcuni aspetti di carattere generale, anche se sul piano attuativo ognuno di essi può concretizzarsi e venir utilizzato con particolari modalità operative in coerenza con il sistema prescelto. Sotto questo profilo vanno certamente considerati:

- 1) la redazione dei piani di studio;
- 2) l'approntamento e l'aggiornamento delle procedure operative standard;
- 3) la conservazione e lo smaltimento dei campioni residui;
- 4) la preparazione dei rapporti finali;
- 5) l'archiviazione dei documenti;
- 6) l'interazione con la committenza.

In maggiore dettaglio, la corretta impostazione e gestione di un efficiente sistema di qualità prevede la realizzazione preliminare di una serie di condizioni strutturali ed operative, tra cui va annoverata la chiara ed univoca assegnazione delle varie funzioni, come, ad esempio, quelle relative ai responsabili del laboratorio, dello studio e della assicurazione di qualità. Devono essere, pertanto, disponibili procedure operative standard per ogni aspetto delle attività condotte, quali il campionamento, la ricezione, la registrazione, la conservazione, il prelievo, il sottocampionamento, il trattamento e l'analisi dei campioni, l'impiego, l'uso e la manutenzione delle apparecchiature, la validazione dei metodi analitici, la gestione di reagenti, calibranti e materiali di riferimento, l'addestramento del personale, l'uso dei sistemi informatici, l'ottenimento dei dati sperimentali e la loro registrazione, la preparazione, approvazione ed archiviazione dei rapporti sperimentali e le modalità di lavoro della unità per la verifica interna di qualità.

Il grado di realizzazione delle condizioni ottimali per la gestione di un sistema di qualità all'interno di un laboratorio dipende ovviamente dalla importanza che viene attribuita a tale obiettivo e dalle risorse messe a disposizione per realizzarlo. Molte strutture che eseguono attività sperimentali hanno già di fatto modalità di lavoro che si ispirano a tali concetti, anche se non formalmente codificate.

### **Materiali di riferimento**

Gli MR, certificati o di lavoro, costituiscono un momento fondamentale nella corretta costruzione di un processo di misura e consentono la verifica operativa della sua applicabilità a sistemi di saggio reali [4-7]. Secondo quanto indicato nei documenti guida ISO su questo argomento, un MR è un materiale od una sostanza di cui una o più proprietà sono conosciute

sufficientemente bene per poter essere usate per la calibrazione di uno strumento, la valutazione di un metodo di misura o l'assegnazione di valori ad un materiale. Un MR certificato (MRC), a sua volta è un MR per il quale i valori di una o più delle sue proprietà sono stati certificati tramite procedure tecnicamente valide e sono accompagnati da, o possono essere ricondotti a, un certificato od altra documentazione emessa da un ente certificante.

Un MR o un MRC possono quindi essere impiegati per numerose e diverse ragioni, tra le quali certamente prioritarie sono la calibrazione delle apparecchiature, la garanzia della rintracciabilità dei risultati delle misure e la determinazione dell'incertezza dei risultati delle misure [8]. Tali materiali, per assolvere effettivamente il loro compito, devono avere una serie di caratteristiche, le principali delle quali sono:

- stabilità dei valori delle proprietà di interesse per un periodo di tempo accettabile sotto condizioni realistiche di conservazione, trasporto ed uso;
- omogeneità tale da garantire la costanza dei valori delle proprietà di interesse entro limiti trascurabili ai fini della misura;
- precisione ed accuratezza dei valori delle proprietà di interesse compatibili con l'uso previsto;
- documentazione chiara e completa circa la natura del materiale di riferimento e la procedura usata per accertarne i valori delle proprietà di interesse;
- idoneità allo scopo in termini di identità o stretta somiglianza con le caratteristiche dei campioni in esame e dei determinandi.

Gli MR, certificati o di lavoro, devono essere usati in modo appropriato per assicurare dati attendibili. Per uso non corretto si intende l'impiego degli MR in situazioni in cui non esiste alcuna alternativa più appropriata. L'uso erraneo, a sua volta, è la conseguenza della deliberata violazione delle loro caratteristiche specifiche (omogeneità, incertezza dei valori delle proprietà di interesse e quant'altro).

L'uso appropriato degli MR richiede l'attenta considerazione di alcuni parametri, vale a dire:

- il livello dei valori delle proprietà di interesse;
- il tipo di matrice;
- la forma fisica;
- i quantitativi disponibili;
- la stabilità;
- l'incertezza dei valori delle proprietà di interesse.

Le informazioni fornite dal certificato di un MRC sono, di norma:

- il nome e l'indirizzo dell'organizzazione certificante;
- il titolo del documento;
- lo stato del certificato;
- il nome del materiale;
- il numero del campione e del lotto;
- la data della certificazione;
- la disponibilità in altre forme o quantitativi;

- la provenienza;
- il fornitore;
- il produttore;
- la descrizione;
- l'uso previsto;
- la stabilità e le istruzioni per la conservazione ed il trasporto;
- le istruzioni per l'uso appropriato;
- il metodo di preparazione;
- il grado di omogeneità;
- i valori certificati delle proprietà;
- i valori non certificati;
- i valori forniti da un solo laboratorio o con un solo metodo;
- il criterio di stima dei valori certificati e i limiti di fiducia;
- le tecniche di misura usate per la certificazione;
- i nomi degli analisti, ricercatori e laboratori partecipanti;
- le informazioni legali;
- i riferimenti di interesse;
- le firme o i nomi dei funzionari certificanti;
- la documentazione allegata.

I principali produttori di MRC sono elencati nella Tab. 1. Da questi sono ottenibili MRC per acque dolci, marine, lacustri, fluviali, estuarine, meteoriche, minerali, sotterranee, reflue e percolanti.

Molte informazioni sugli MRC, utili soprattutto per laboratori attivi in Stati Membri dell'Unione Europea, possono essere desunte dal sito dell'Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), <http://www.irmm.jrc.be/rm/cat.html>.

### **Partecipazione ai circuiti di valutazione delle prestazioni**

Una valida alternativa e/o integrazione agli MR è data dai circuiti di valutazione delle prestazioni (CVP). Essi devono essere gestiti da un organismo qualificato e competente nell'argomento specifico; prevedere la partecipazione di almeno 10-12 laboratori e avere una frequenza elevata.

La partecipazione ai CVP offre notevoli vantaggi, tra cui sono da menzionare in particolare gli aspetti seguenti:

- controllo regolare, esterno ed indipendente della qualità dei dati;
- confronto delle prestazioni tra laboratori equivalenti;
- assistenza nella valutazione di metodi e strumentazione;
- assistenza nella identificazione di problemi di misura;
- effettivo mezzo di controllo della qualità quando non vi siano idonei MRC;
- retroazione e consigli tecnici da parte degli organizzatori (rapporti, notiziari, riunioni);
- sostegno per l'accreditamento e la certificazione di standard di qualità;
- incoraggiamento a migliorare le prestazioni;

**Tabella 1.** - Alcuni dei più noti produttori di materiali di riferimento certificati

Paese	Denominazione
Austria	International Atomic Energy Agency (IAEA)
Canada	Canada Centre for Mineral and Energy Technology (CANMET)
	National Research Council of Canada (NRCC)
	National Water Research Institute (NWRI)
Cina	National Research Centre for Certified Reference Materials (NRCCRM)
Giappone	Geological Survey of Japan (GSJ)
	National Institute of Environmental Studies (NIES)
Regno Unito	Laboratory of the Government Chemist (LGC)
	Bureau of Analysed Samples (BAS)
Sudafrica	South African Bureau of Standards (SABS)
Svezia	Swedish Institute for Metals Research (SIMR)
Unione Europea	Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)
USA	National Institute of Standards and Technology (NIST)

**Tabella 2.** - Esempi di circuiti di valutazione delle prestazioni dei laboratori per l'analisi delle acque

Paese	Denominazione
Regno Unito	AQUACHECK <a href="http://www.aquacheck.co.uk">http://www.aquacheck.co.uk</a>
	CONTEST <a href="http://www.lgc.co.uk/pts_schemes_children.asp?id=53_2_3_">http://www.lgc.co.uk/pts_schemes_children.asp?id=53_2_3_</a>
	LEAP <a href="http://ptg.csl.gov.uk/leap.cfm">http://ptg.csl.gov.uk/leap.cfm</a>
	QUASIMEME <a href="http://www.quasimeme.marlab.ac.uk">http://www.quasimeme.marlab.ac.uk</a>
Italia	CORILA <a href="http://ww.corila.it">http://ww.corila.it</a>

- assistenza nel dimostrare la qualità e l'impegno verso l'attuazione della qualità;
- aiuto nell'addestramento del personale;
- aiuto nella commercializzazione di servizi analitici;
- risparmio di tempo e risorse con minore bisogno di ripetere misure;
- garanzia contro la perdita di credibilità;
- aumento di competitività.

Al momento esistono numerosi circuiti in grado di soddisfare esigenze diverse. A titolo di esempio, si riportano in Tab. 2 alcuni dei programmi più consolidati e di maggior successo.

### Criteria di campionamento

L'attendibilità delle procedure analitiche, certamente essenziale per associare dati sperimentali credibili ai campioni che vengono analizzati, non può in alcun modo però garantire la rappresentatività dei campioni stessi rispetto al sistema oggetto delle indagini. Il raggiungimento di questo obiettivo è pertanto di importanza equivalente a quello della validità delle determinazioni sperimentali.

La messa a punto di piani di campionamento che siano funzionali al soddisfacimento degli obiettivi prefissati non può, peraltro, prescindere da una conoscenza iniziale, anche se sommaria, del sistema in esame. La numerosità dei campioni prelevati per condurre l'indagine, a sua volta, è frutto di un compromesso tra la necessità di poter disporre di informazioni quanto più abbondanti e dettagliate e gli inevitabili limiti posti dagli oneri economici e dai tempi che campionamenti ispirati soltanto da presupposti teorici e da esigenze conoscitive trovano poi sul piano operativo. L'informazione originale contenuta nei campioni stessi non deve comunque venir alterata in alcuna maniera in tutte le fasi di conservazione e pretrattamento che precedono le analisi. Vanno quindi messe in atto tutte le misure necessarie ad evitare sia la contaminazione esogena dei campioni che la perdita di analiti fino al completamento delle determinazioni. Non è fuori luogo ricordare, a questo proposito, che l'incertezza associata con il processo di campionamento può incidere anche fino al 50% di tutta l'incertezza associata con il risultato analitico finale [1].

Il processo di campionamento deve tenere conto di alcuni aspetti principali, e precisamente: *i*) l'identificazione degli obiettivi; *ii*) l'identificazione del sito di campionamento; *iii*) il tipo di campionamento; *iv*) la tipologia della matrice da prelevare; *v*) la durata del campionamento; *vi*) la frequenza del campionamento; *vii*) il personale adibito al campionamento; *viii*) la logistica relativa al campionamento; *ix*) le modalità di conservazione; *x*) la documentazione necessaria durante il campionamento; *xi*) il rispetto delle procedure operative standard adottate.

La selezione dei siti di campionamento deve consentire la valutazione globale del corpo d'acqua analizzato [9-15]. La strategia di campionamento dipende dagli obiettivi del programma di indagine (monitoraggio, ricerca, controllo), dal tipo di dati necessari e dalla distribuzione spaziale e temporale dei parametri prescelti. Il campionamento può quindi essere di tipo casuale, sistematico, stratificato o multistadio.

Nel primo caso, preferenzialmente impiegato per sistemi su cui si hanno scarse informazioni preliminari, i prelievi sono effettuati evitando ogni specifica tendenza a privilegiarne determinate componenti. Nel campionamento sistematico, invece, i campioni sono prelevati ad intervalli prestabiliti spaziali o temporali. Questa impostazione consente di avere una visione d'insieme del sistema considerato, ma ha lo svantaggio di non mettere in evidenza una possibile periodicità dei parametri in esame. Nel campionamento stratificato, invece, il sistema è suddiviso in strati omogenei non sovrapponibili e la numerosità dei campioni in ciascuno strato dipende dalle caratteristiche dello strato stesso. Ciò, se da un lato permette la valutazione fine dell'andamento di ogni parametro, dall'altro comporta una maggiore complessità del processo di ottenimento dei campioni. Per quanto riguarda, infine, il terzo tipo di campionamento, e cioè l'ottenimento di campioni da unità del sistema primario, secondario e terziario, la sua maggiore efficienza è controbilanciata dalla necessità di modificare il processo in base ai risultati ottenuti al primo livello.

La Tab. 3 espone in sintesi uno schema di parametri per la caratterizzazione delle acque.

Le metodologie di campionamento delle acque e della frazione solida sospesa sono riconducibili a quattro gruppi principali:

1) campionamento manuale, in genere usato per ottenere piccole quantità di acqua su cui effettuare successivamente in laboratorio la filtrazione del particolato in sospensione;

2) campionamento automatico, di norma usato per ottenere piccole quantità di acqua su cui effettuare successivamente in laboratorio la filtrazione del particolato in sospensione;

3) campionamento di volumi d'acqua elevati con filtrazione sul posto del particolato sospeso;

4) campionamento del solo particolato sospeso tramite trappole di sedimentazione.

Più specifiche informazioni sugli aspetti operativi relativi al campionamento sono desumibili in altre parti di questo fascicolo (si veda, ad esempio [19]).

### Conclusioni

L'ottenimento di dati sperimentali significativi sui corpi idrici si basa sui due aspetti fondamentali della validità delle determinazioni analitiche e della

**Tabella 3.** - Parametri generalmente considerati nell'analisi delle acque

---

#### Misure in campo

Ossigeno disciolto  
pH e alcalinità  
Conducibilità specifica (su base oraria)  
Temperatura (oraria, per anno)

#### Analisi di laboratorio

Particolato sospeso  
Costituenti maggiori  
Solidi disciolti  
Ioni e metalli principali (Ca, Cl, F, Fe, Mg, Mn, K, Si, Na, solfati)  
Nutrienti (azoto totale, azoto totale disciolto, ammoniaca, nitriti, nitrati, fosforo totale, fosforo totale disciolto, ortofosfati)  
Carbonio organico (sospeso, disciolto)  
Sostanze organiche (alifatiche, aromatiche)

---

attendibilità delle procedure di campionamento. Queste due componenti concorrono ad egual titolo alla credibilità delle informazioni che così vengono generate e che possono quindi essere usate efficacemente per la valutazione dello stato di salute delle acque e per l'adozione di misure idonee al ripristino di condizioni ottimali, laddove necessario. A questo scopo è ineludibile che il laboratorio si avvalga di un proprio sistema di qualità, documentabile e effettivamente gestibile, che ne garantisca l'affidabilità.

Lavoro presentato su invito.  
Accettato il 3 ottobre 2005.

### BIBLIOGRAFIA

1. ISO/IEC 17025 *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*. Geneva: International Organization for Standardisation; 2005.
2. Organization for Economic Cooperation and Development. *OECD Principles on Good Laboratory Practice* (as revised in 1997). ENV/MC/CHEM (98)17. (OECD Series on Principles of Good Laboratory Practice and Compliance Monitoring N. 1).
3. Caroli S (Ed.). The new principles of good laboratory practice: priorities, problems, perspectives. *Ann Ist Super Sanità* 2002;38;110.
4. ISO Guide 35. *Certification of reference materials. General and statistical principles*. Geneva: International Organisation for Standardisation; 1989.
5. ISO Guide 33. *Uses of certified reference materials*. Geneva: International Organisation for Standardisation; 1989.

6. ISO Guide 31. *Contents of certified reference materials*. Geneva: International Organisation for Standardisation; 1981.
7. Guidelines for the production and certification of BCR reference materials, Doc. BCR/48/93, 1994.
8. Caroli S. Certified reference materials: use, manufacture and certification. *Anal Chim Acta* 1993;283:573-82.
9. Youden WJ. *Statistics in regulatory work*. *JAOAC* 1967;50:1007.
10. ISO Standard 5667-1.10. *Sampling – Part 1: Guidance on the design of sampling techniques*. Geneva: International Organisation for Standardisation; 1980.
11. ISO Standard 5667-2.13. *Sampling – Part 2: Guidance on sampling techniques*. Geneva: International Organisation for Standardisation; 1982.
12. ISO Standard 5667-3. 17. *Sampling – Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples*. Geneva: International Organisation for Standardisation; 1985.
13. ISO Standard 5667-4. 18. *Sampling – Part 4: Guidance on sampling techniques from lakes, natural and man-made*. Geneva: International Organisation for Standardisation; 1987.
14. ISO Standard 5667-5. 21. *Sampling – Part 5: Guidance on sampling of drinking water and water used for food and beverage processing*. Geneva: International Organisation for Standardisation; 1991.
15. ISO Standard 5667-6. 25. *Sampling – Part 6: Guidance on sampling of river and streams*. Geneva: International Organisation for Standardisation; 1990.
16. Agenzia per la Protezione dell’Ambiente e per i Servizi Tecnici – Istituto di Ricerca sulle Acque, Consiglio Nazionale delle Ricerche. *Metodi Analitici per le Acque*. (APAT Rapporti, 2003); 29 p.
17. Agenzia Nazionale per la Protezione dell’Ambiente (ANPA), *Le principali metodiche di campionamento ed analisi del particolato in sospensione in ambienti acquatici*. (Rassegna Bibliografica, Serie Documenti, 9). p. 5.
18. UNI EN 25667-2. *Qualità dell’acqua. Campionamento – Guida alla definizione di programmi di campionamento*. Milano: Ente Nazionale di Unificazione; 1996.
19. Galas C, Stellato L, Barbizzi S *et al*. Il campionamento di acque e particolato in sospensione in sistemi di acque dolci. *Ann Ist Super Sanità* 2005;41(3):343-52.