

PREPARAZIONE ED UTILIZZO DEI MATERIALI DI RIFERIMENTO

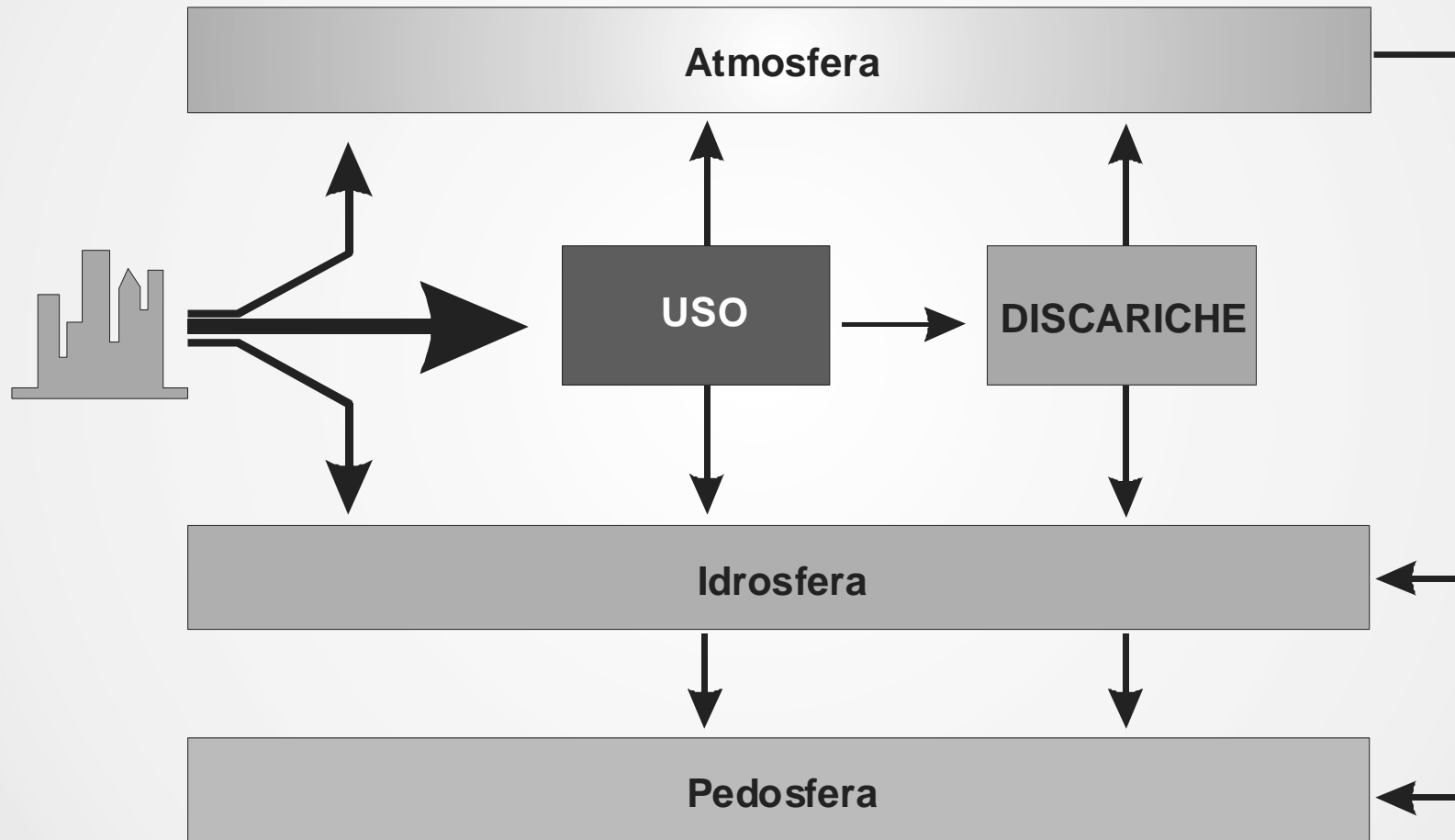
**Herbert W. Muntau
Università di Sassari**

Roma, 24 Ottobre 2005

Mai prima d'ora nella storia umana la chimica analitica è stata portatrice di brutte notizie come in questi ultimi anni:

- **Diossine nella carne dei polli e delle vongole**
- **Acrilamide nelle patatine**
- **Benzo-a-pirene nell'olio d'oliva**
- **DDT nel thè**
- **Ormoni ed anabolici nella carne di manzo**
- **Antibiotici nei salmoni**
- **PCB's nella pancetta**
- **Mercurio nel tonno**
- **Arsenico nelle ostriche**
- **Sudan rosso in peperoncino**

Dispersione di contaminanti durante produzione ed uso



RUOLO DEI MATERIALI DI RIFERIMENTO NEL CONTROLLO DI QUALITA' DEI DATI ANALITICI

CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (CAS)

3 000 000 di Composti Chimici

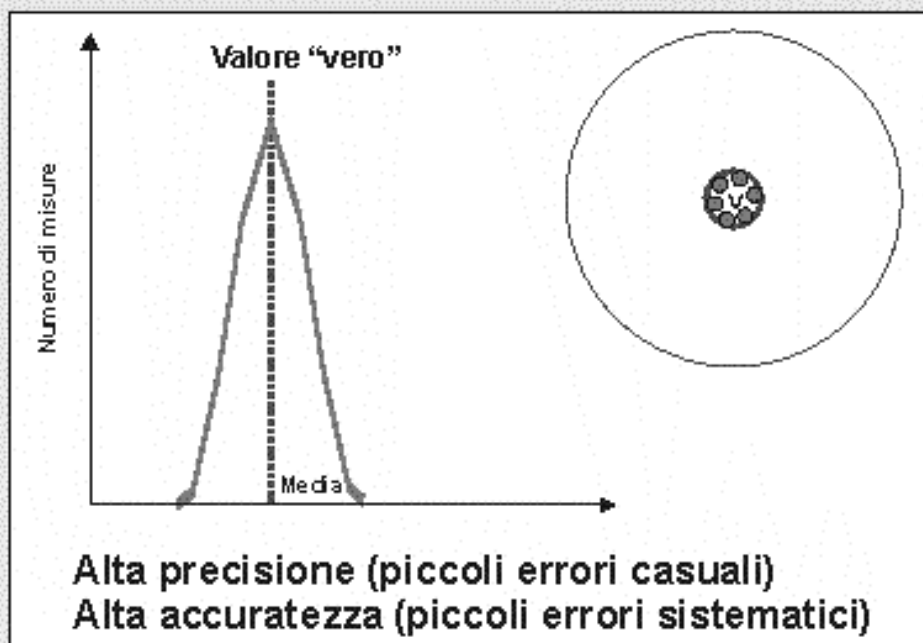
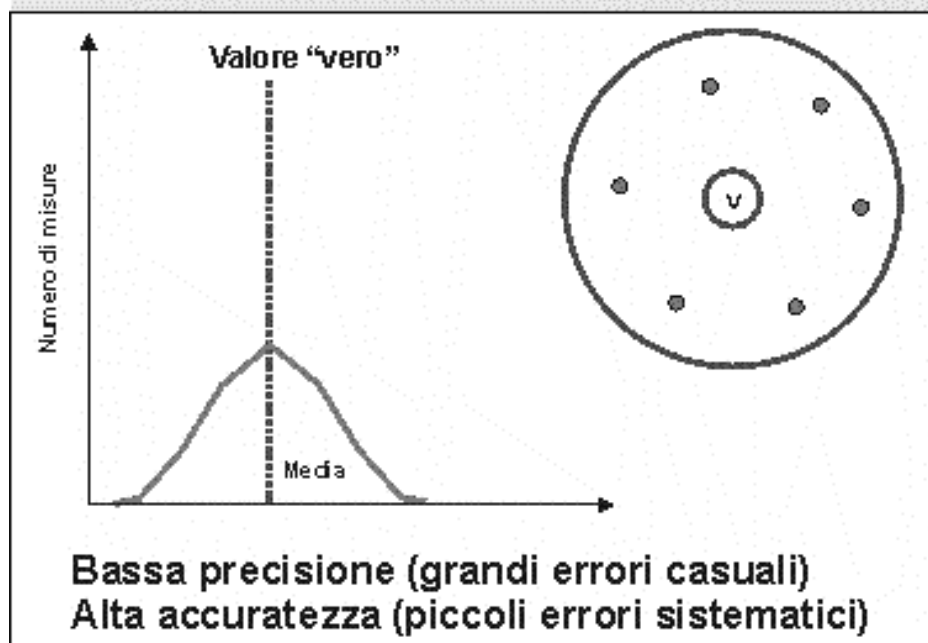
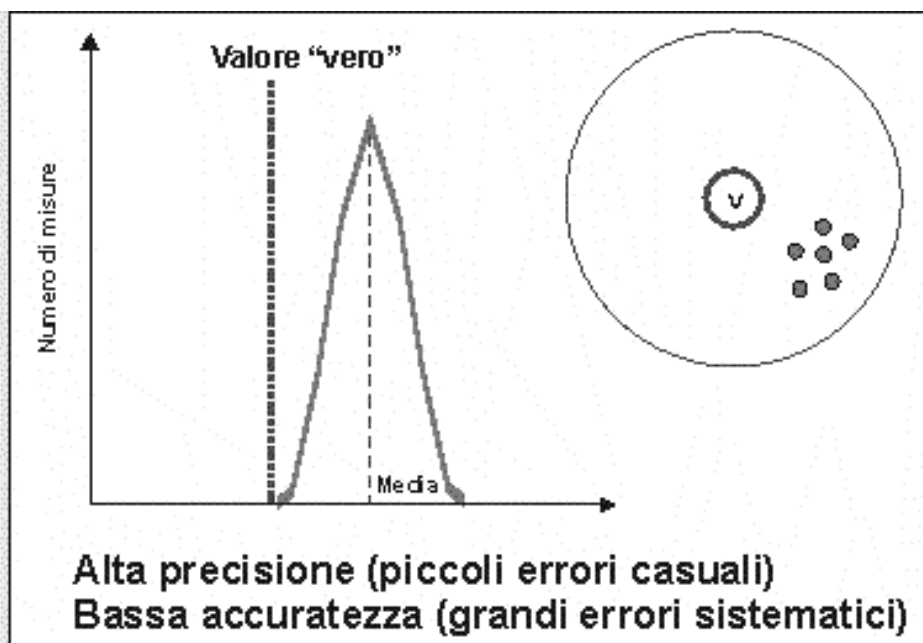
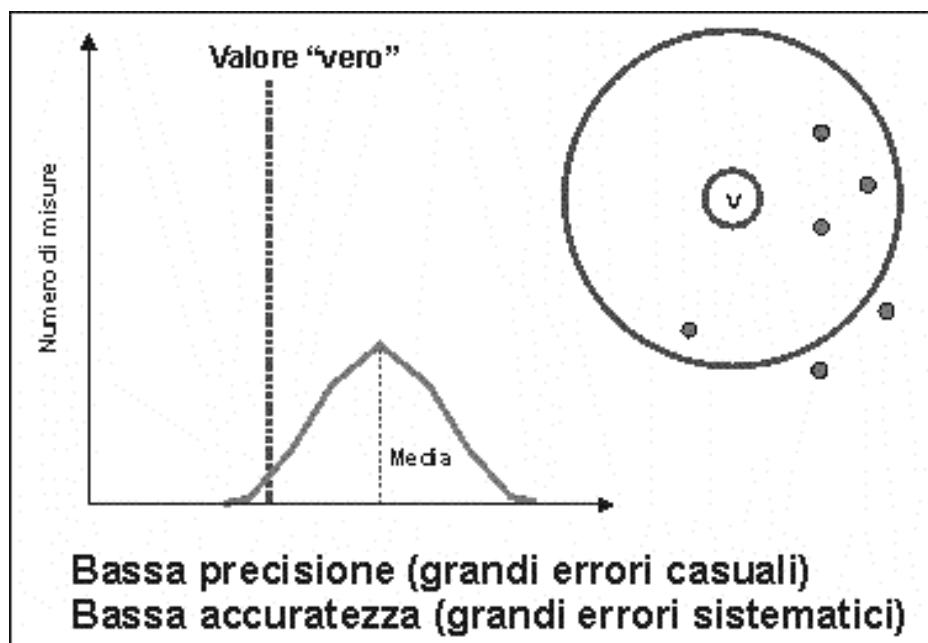
EUROPEAN INVENTORY OF EXISTING COMMERCIAL SUBSTANCES (EINECS)

101 000 Sostanze Chimiche

2 500 Sostanze prodotte in oltre 1000 t/anno

10 000 Sostanze prodotte tra 10-100 t/anno

20 000 Sostanze prodotte tra 1-10 t/anno



MISURA E INCERTEZZA



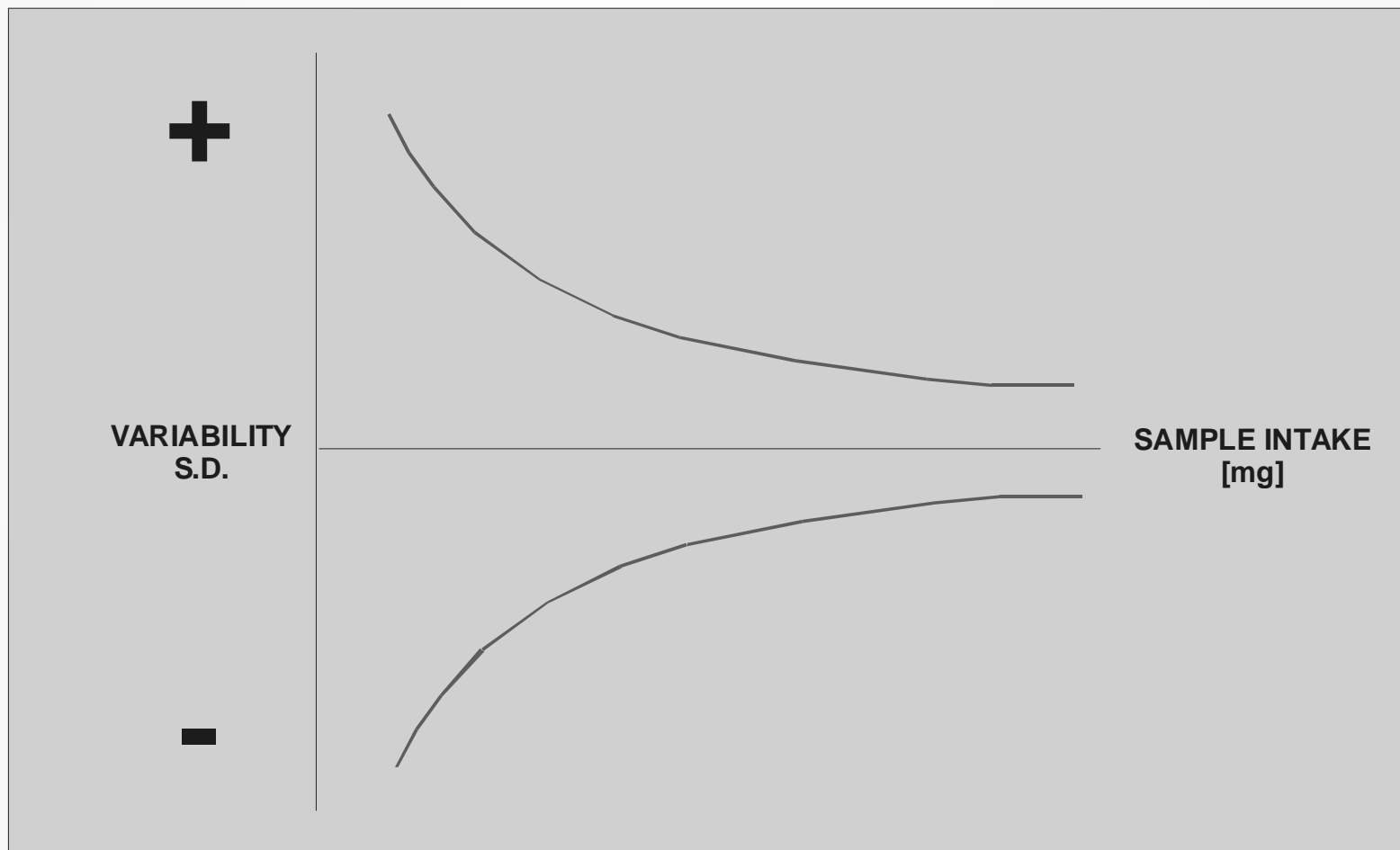
PRODUZIONE DI DATI DI BUONA QUALITA'

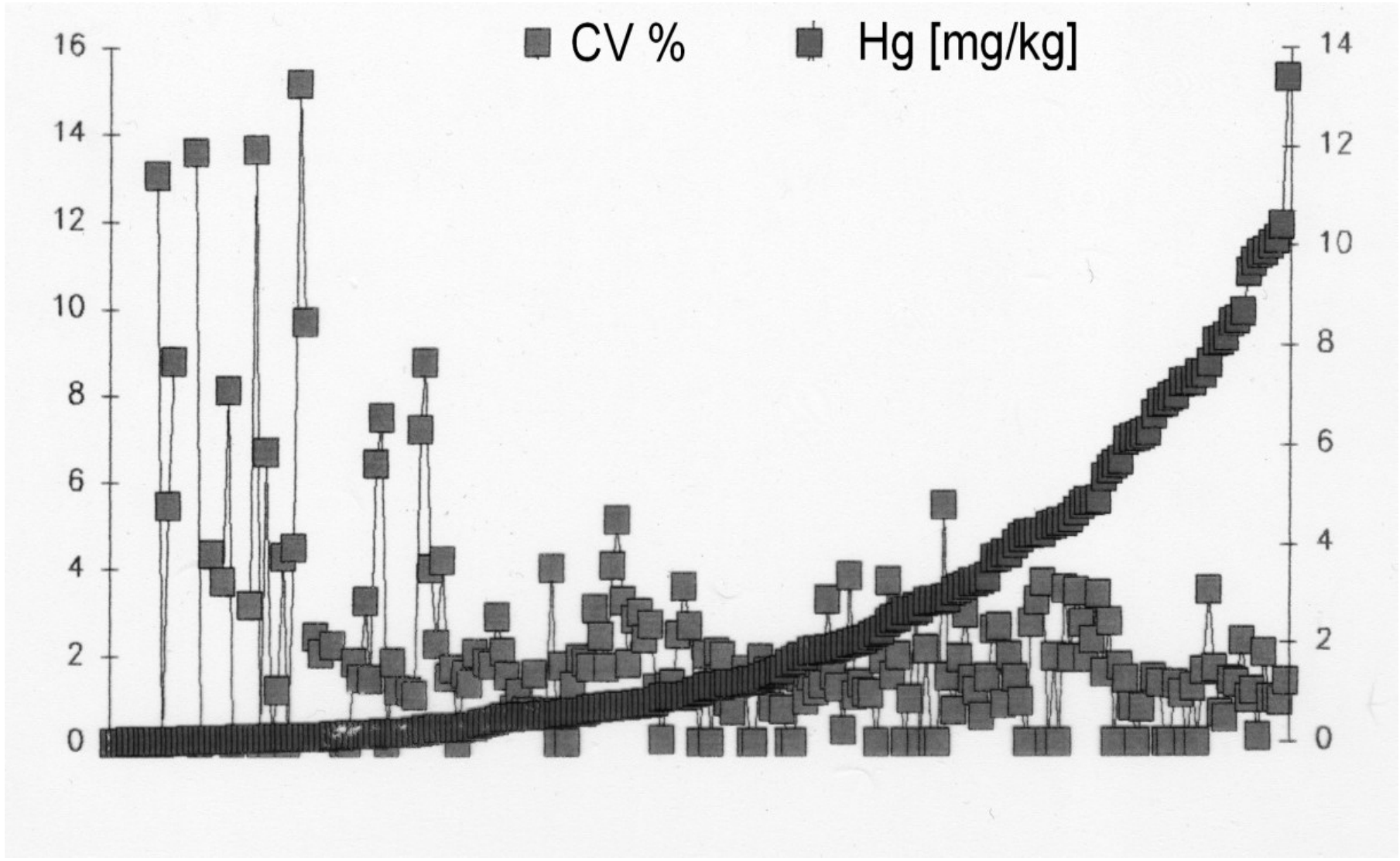
**Comprensione dei processi di
misura**

**Comprensione di ciò che si deve
misurare**

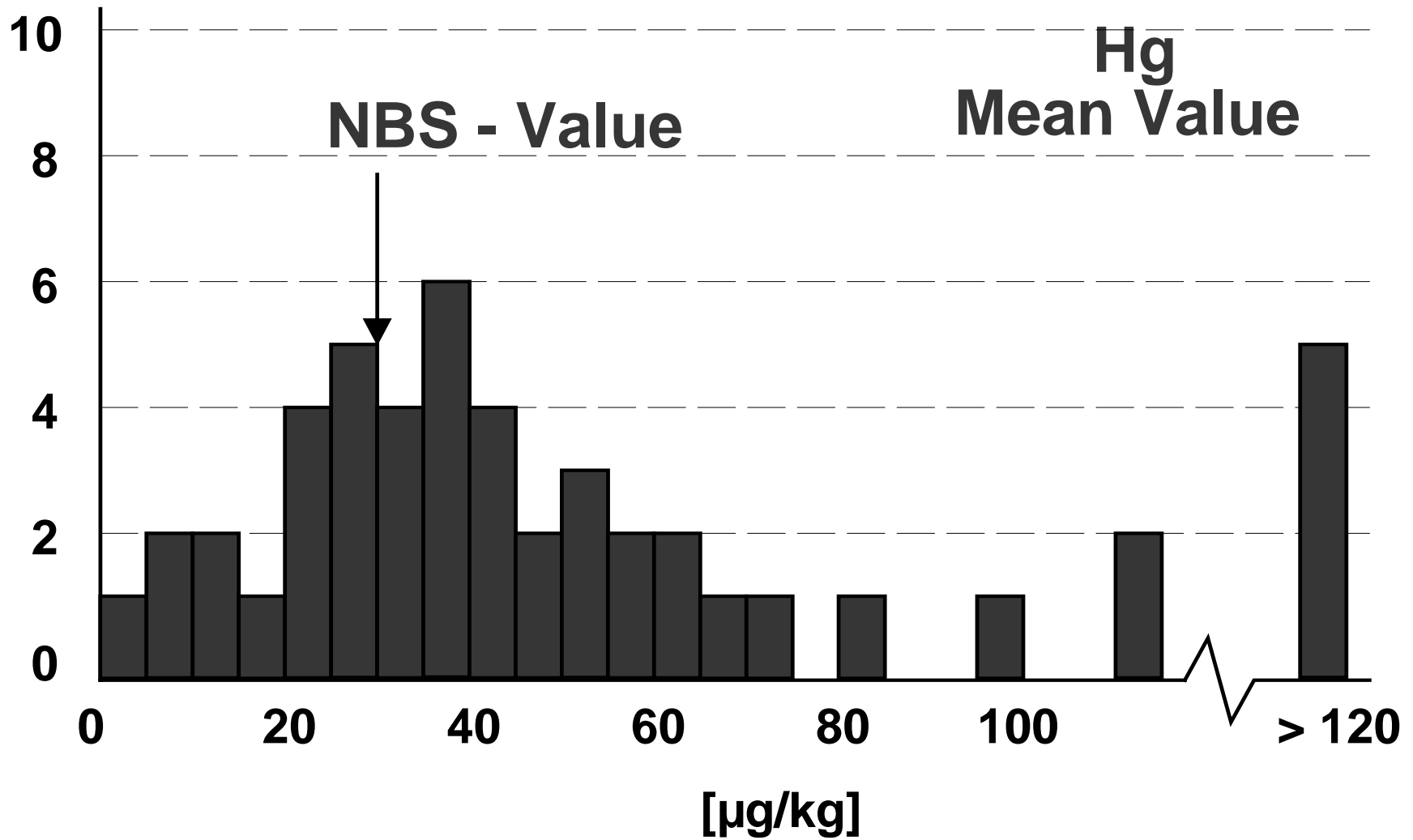
**Comprensione di ciò che occorre
per ottenere misure affidabili**

SAMPLE INTAKE AND ANALYSIS



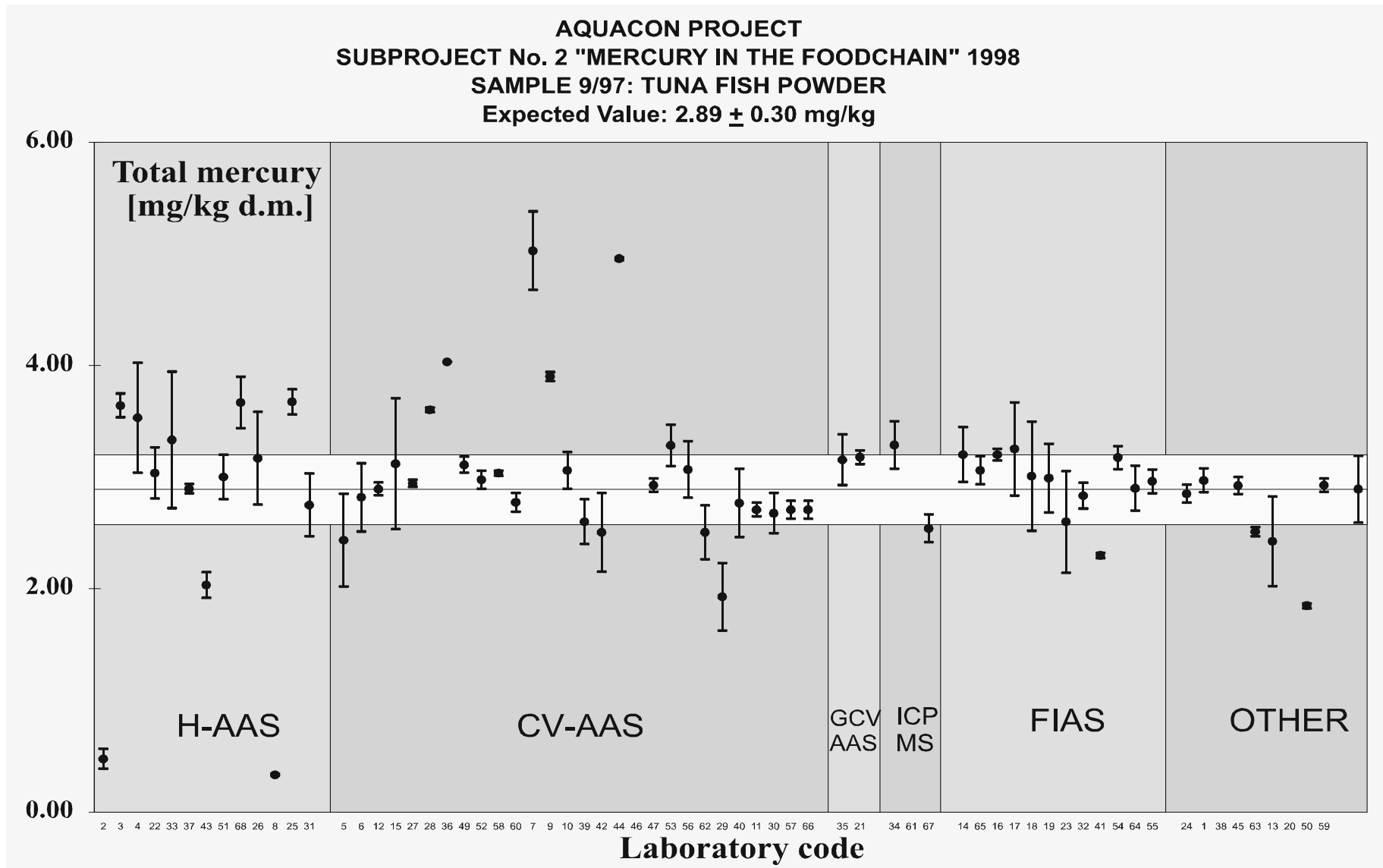


Frequency



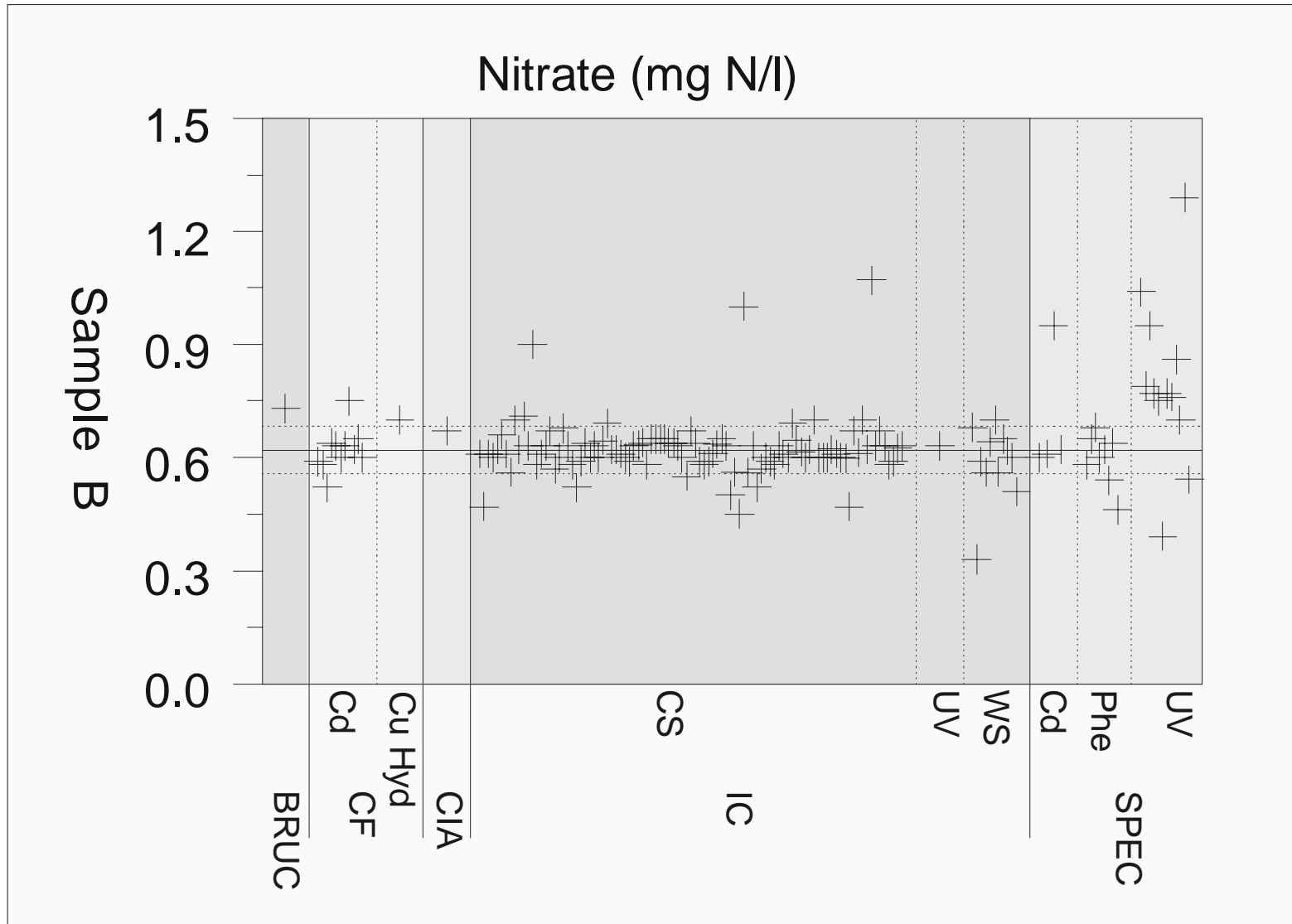
Source: Muller and Kallischnigg, ZEBS - Berichte 1/83

ESEMPIO DI RISULTATI DI UN ESERCIZIO INTERLABORATORIO



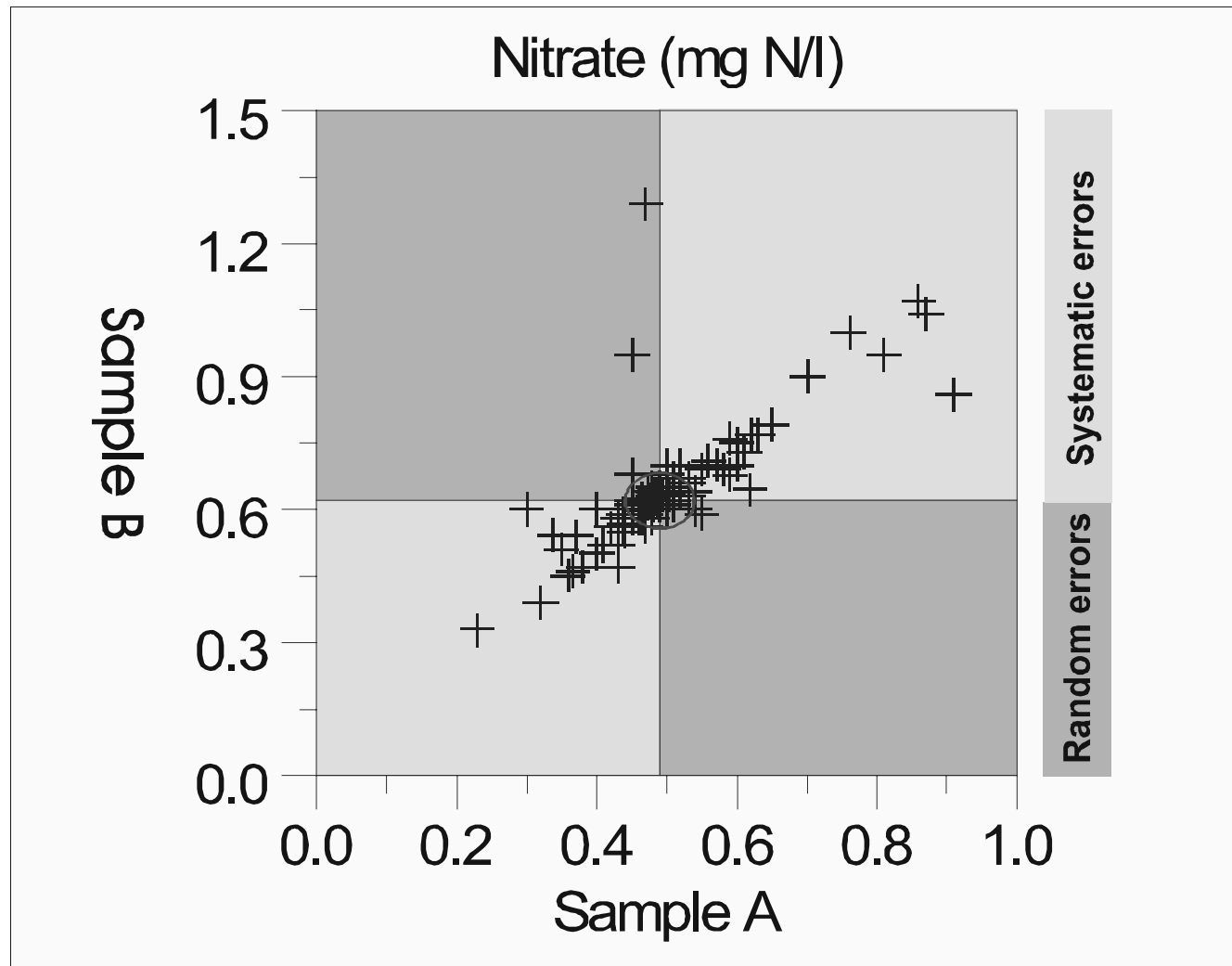
ESEMPIO DI RISULTATI DI UN ESERCIZIO INTERLABORATORIO

Nitrati in acqua superficiale



ESEMPIO DI RISULTATI DI UN ESERCIZIO INTERLABORATORIO

Nitrati in acqua superficiale (Youden Plot)



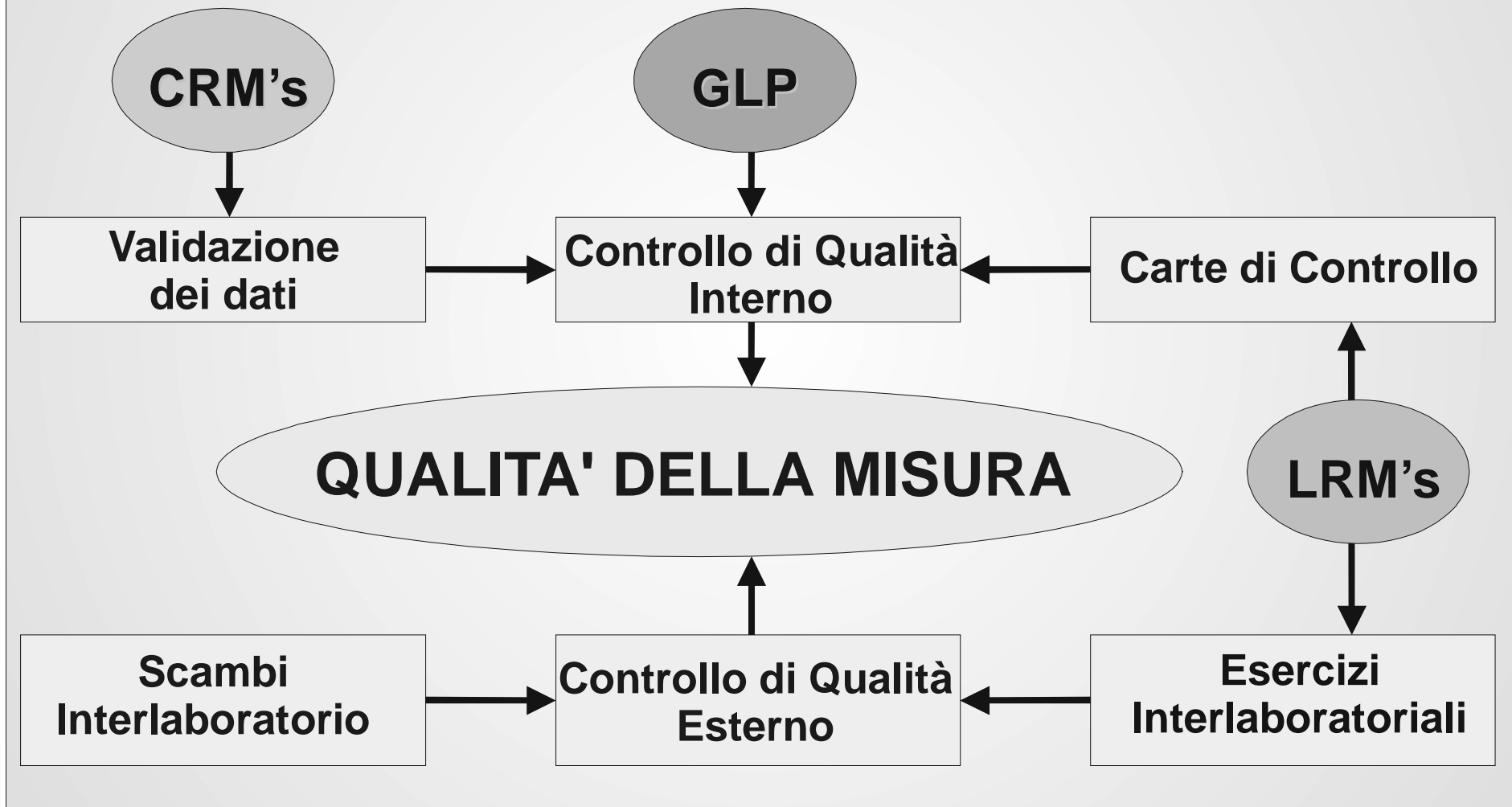
Quali sono le conseguenze di analisi errate? Quali costi vengono generati per l'economia nazionale?

Un calcolo attendibile è stato fatto dai responsabili del Laboratory of the Government's Chemist (Gran Bretagna):

- **Nel Regno Unito ogni anno si eseguono Un Miliardo di misure chimiche investendo circa 12,5 miliardi di Euro**
- **Oltre il 20% dei dati prodotti sono da considerare “not fit for the purpose” ovvero non adatte allo scopo per il quale sono state prodotte**
- **La perdita economica equivale annualmente a 2,5 miliardi di Euro**

**Fonte: Dr. Ian Lumley
Laboratory of the Government's Chemist,
Atene, settembre 1996**

QUALITA' NELLE ANALISI AMBIENTALI



**PROGRAMMES AND ACTIVITIES OF THE EUROPEAN
COMMISSION IN THE FIELD OF ANALYTICAL QUALITY CONTROL
History**

**1972 METRE (Mésures, Etalons et Techniques de
Reference) founded at the JRC Ispra**

**1972 BCR (Bureau Communautaire de Reference)
founded at Brussels**

1983 METRE and BCR merged

**1990 BCR becomes Measurement + Testing
Programme**

**1991 AQUACON (Analytical Quality Control and
Assessment) Programme founded at the
Environment Institute Ispra**

RUOLO DEI MATERIALI DI RIFERIMENTO NEL CONTROLLO DI QUALITA' DEI DATI ANALITICI

MATERIALE DI RIFERIMENTO

Un materiale di riferimento è un materiale o una sostanza di cui una o più proprietà sono sufficientemente ben caratterizzate da essere usabile per la calibrazione di un apparecchio e la validazione di un metodo di misura.

MATERIALE DI RIFERIMENTO CERTIFICATO

Un materiale di cui una o più proprietà sono certificate attraverso una procedura tecnicamente valida, accompagnato o riferibile ad un certificato rilasciato da un'agenzia di certificazione.

SCHEMA DI PREPARAZIONE DI UN MATERIALE DI RIFERIMENTO

Raccolta del materiale

Essiccazione
(liofilizzazione)

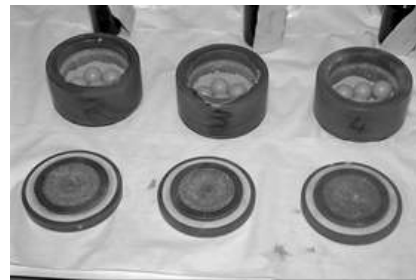


SCHEMA DI PREPARAZIONE DI UN MATERIALE DI RIFERIMENTO

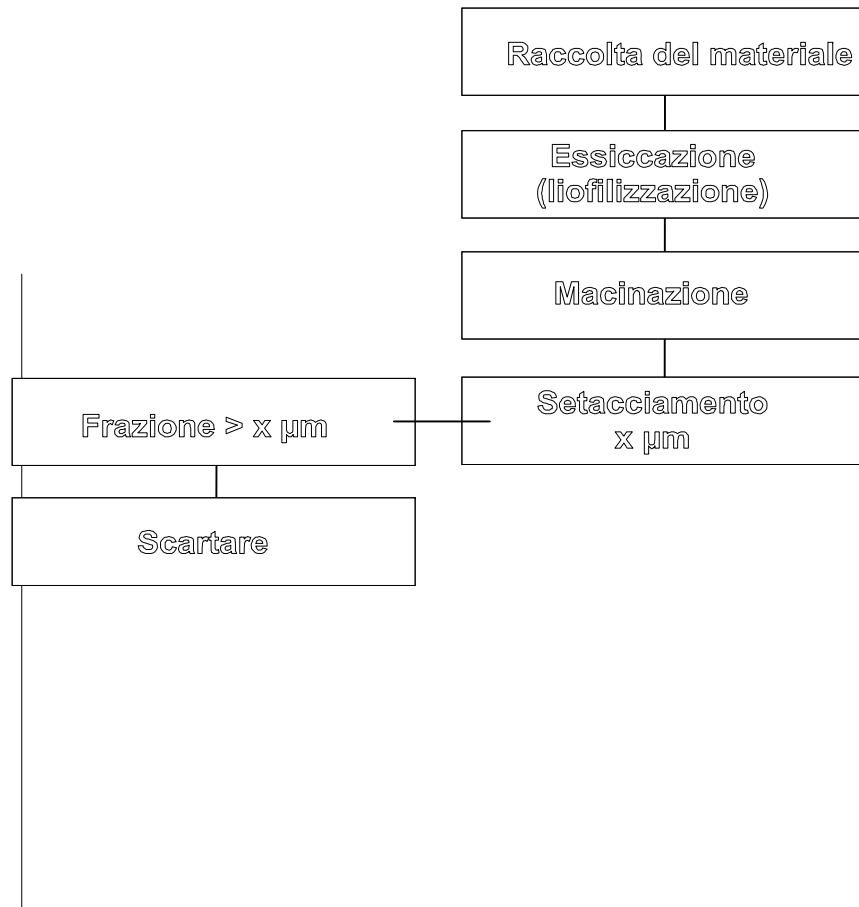
Raccolta del materiale

Essiccazione
(liofilizzazione)

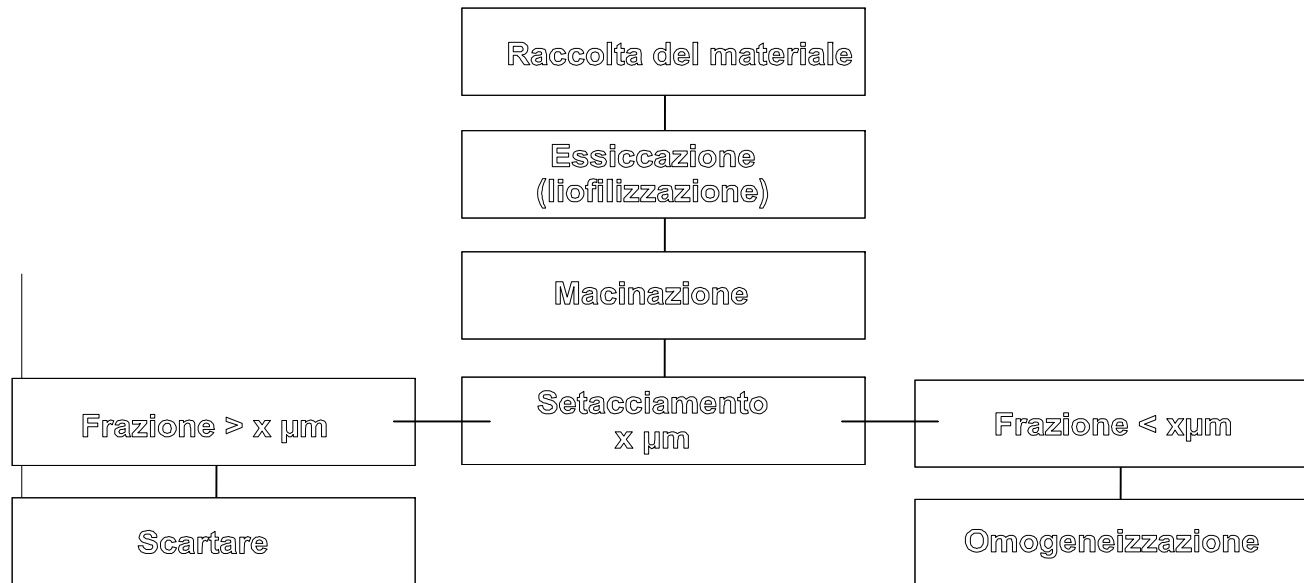
Macinazione



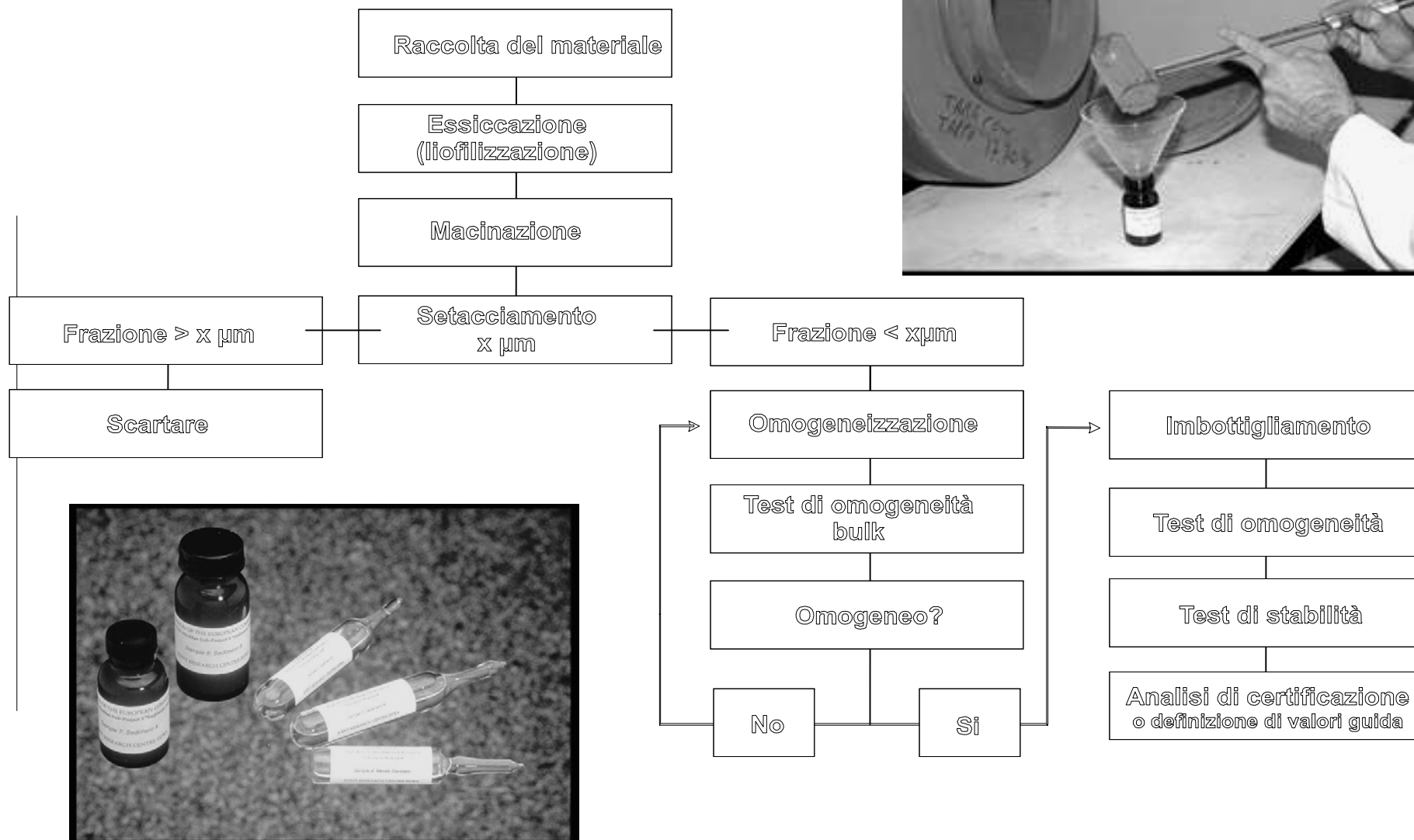
SCHEMA DI PREPARAZIONE DI UN MATERIALE DI RIFERIMENTO



SCHEMA DI PREPARAZIONE DI UN MATERIALE DI RIFERIMENTO



SCHEMA DI PREPARAZIONE DI UN MATERIALE DI RIFERIMENTO





OMOGENEITA' DEI MATERIALI DI RIFERIMENTO

**Identificazione di frazioni di particelle che
possono causare inomogeneità (residui
silicei, calcarei, ecc.)**

Identificazione di appropriati metodi analitici

OMOGENEITA' DEI MATERIALI DI RIFERIMENTO

VARIANZA INTERBOTTIGLIA

$$\% \text{ Disomogeneità} = (CV_{\text{totale}}^2 - CV_{\text{metodo}}^2 - X_{\text{ray const}}^2)^{1/2}$$

Dove : CV_{totale} = Coeff. di Variazione per una serie di 10 misure su 10 bottiglie

CV_{metodo} = Coeff. di Variazione per una serie di 10 misure su 1 bottiglia

CV = (Deviazione Standard/Media)*100

$X_{\text{ray const}}$ = Coefficiente di Variazione dovuto al metodo (costante)

VARIANZA INTRABOTTIGLIA

$$\% \text{ Disomogeneità} = (CV_{\text{Bottiglia}}^2 - CV_{\text{metodo}}^2 - X_{\text{ray const}}^2)^{1/2}$$

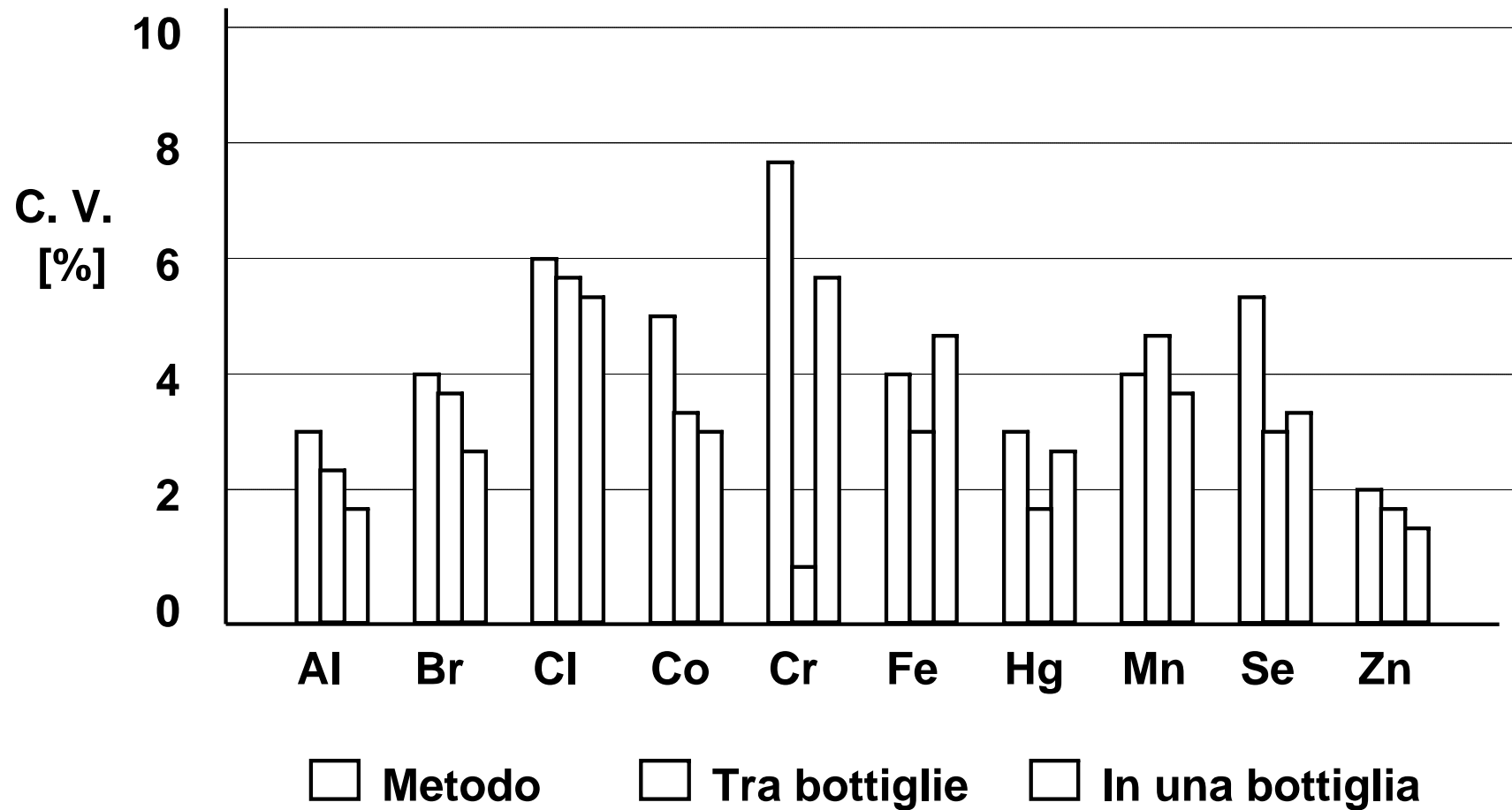
Dove : $CV_{\text{Bottiglia}}$ = Coeff. di Variazione per una serie di 10 misure su 1 bottiglia

VARIANZA TOTALE

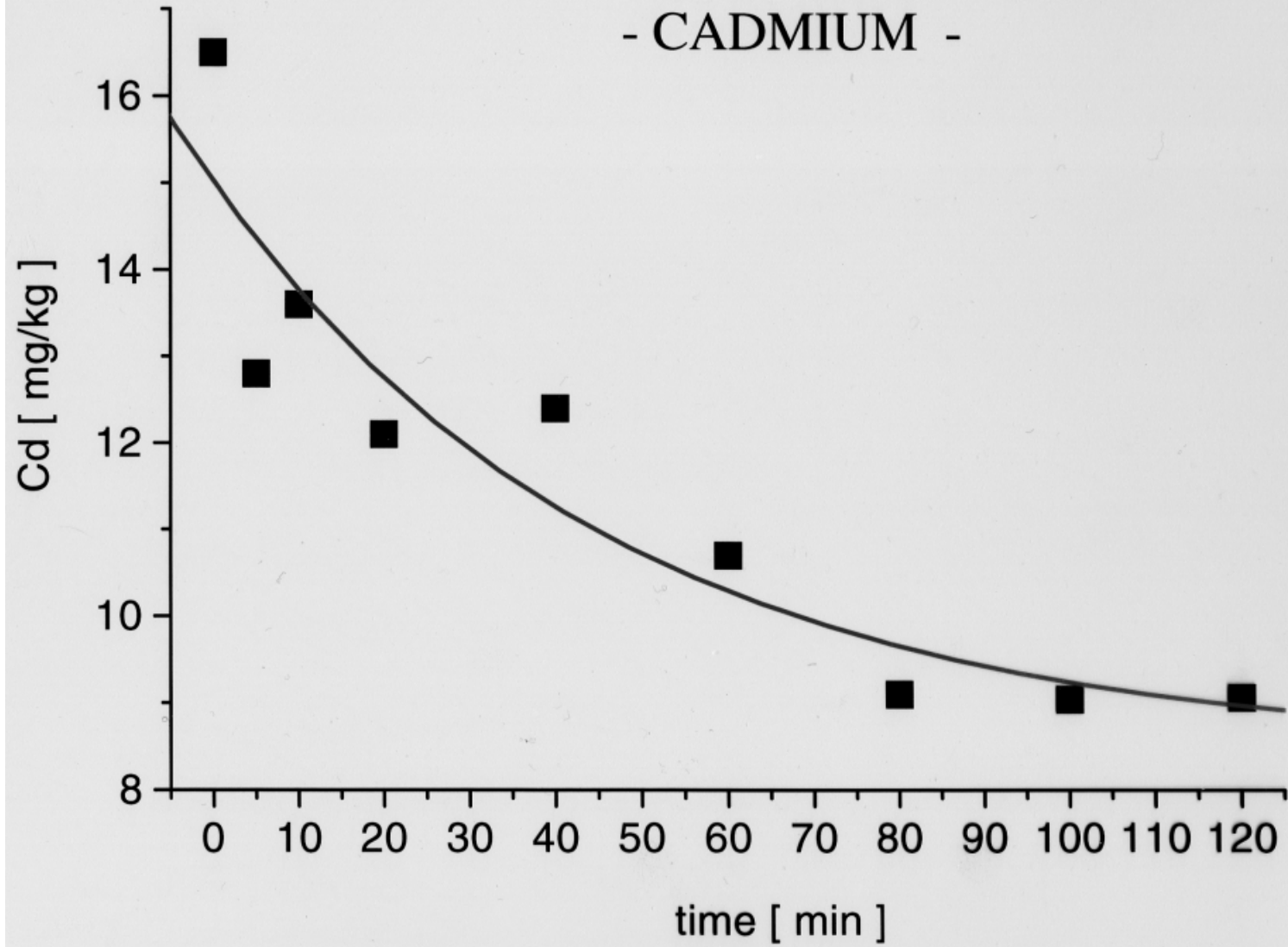
$$\% \text{ Disomogeneità} = (CV_{\text{totale}}^2 - CV_{\text{Bottiglia}}^2 - X_{\text{ray const}}^2)^{1/2}$$

OMOGENEITA' DEI MATERIALI DI RIFERIMENTO

Studio di omogeneità del CRM 397 al livello di 100 mg



PARTICLE SEGREGATION BCR 146R
- CADMIUM -



METAL DISTRIBUTION IN SEWAGE SLUDGE GRANULOMETRIC FRACTIONS

Particle size* [μm]	Cu	Zn	Pb	Cd	C 550°C	Fe	Si	Al	Mass Fraction** [%]
	[mg/kg]					[%]			
2000-125	720	682	723	0.7	34.4	1.2	2.2	2.9	23.5
125-90	615	906	517	1.1	9.3	2.6	1.4	1.6	18.3
90-60	486	781	281	0.9	2.7	1.5	3.1	1.8	12.1
60-40	211	620	212	1.9	0.7	0.8	4.8	2.4	7.7
40-20	512	773	176	2.4	6	0.9	5.2	3	21.4
20-6	833	1215	526	6.6	9.1	3.3	7.3	7.2	6.7
6-2	210	2108	810	10.4	1.7	7.3	8.6	6.3	7.5
<2	184	1766	725	9.6	2.4	6.5	14.6	12.1	2.8

* Fraction > 2000 μm discarded

** Losses not accounted for



STABILITA' DEI MATERIALI DI RIFERIMENTO

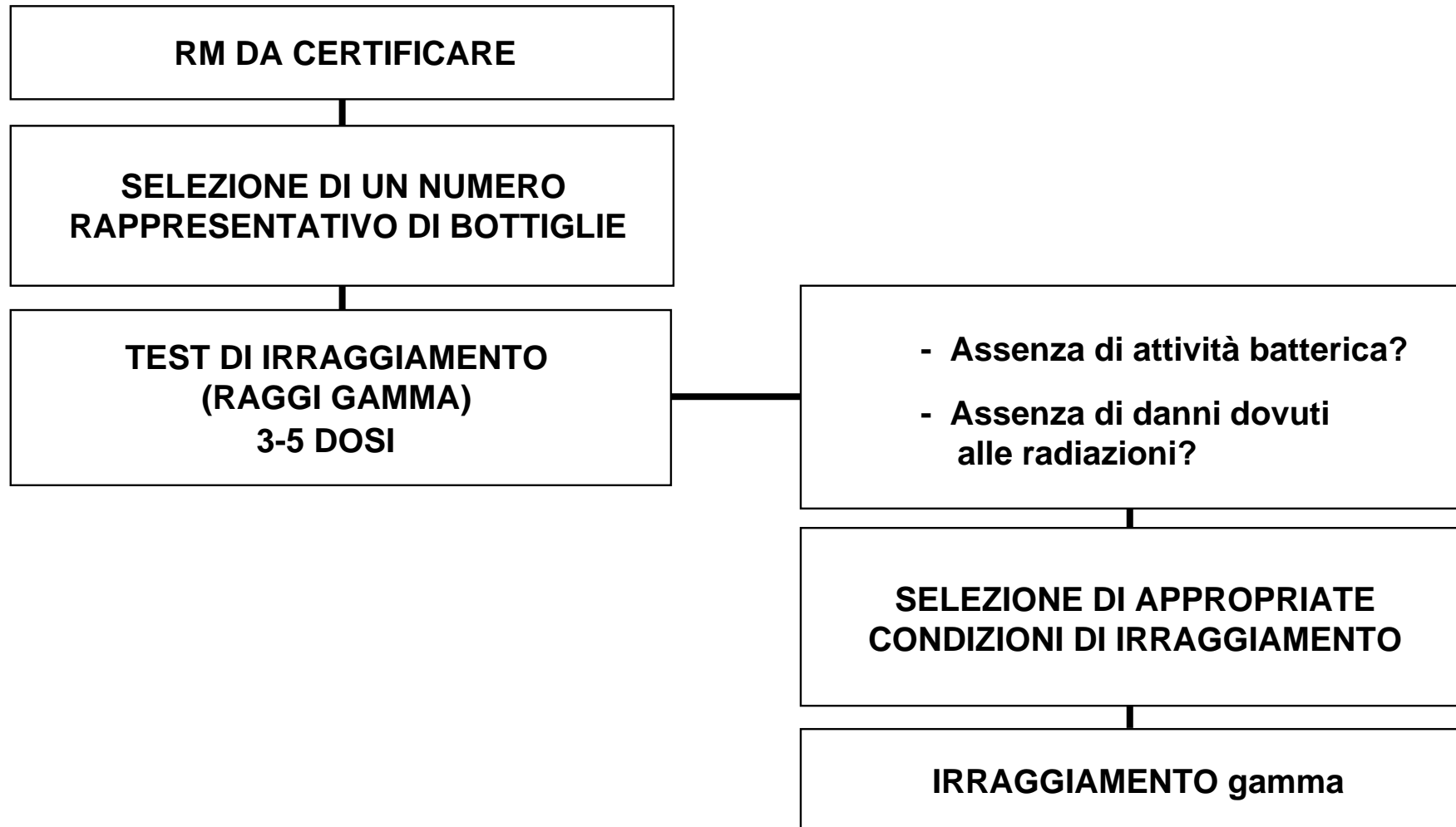
**Riduzione al minimo possibile del tenore di
umidità**

**Imbottigliamento sotto flusso di gas inerti
(argon)**

Distribuzione uniforme delle particelle

Eliminazione della eventuale carica batterica

SCHEMA DEI TEST PER LA STABILIZZAZIONE DEI MATERIALI

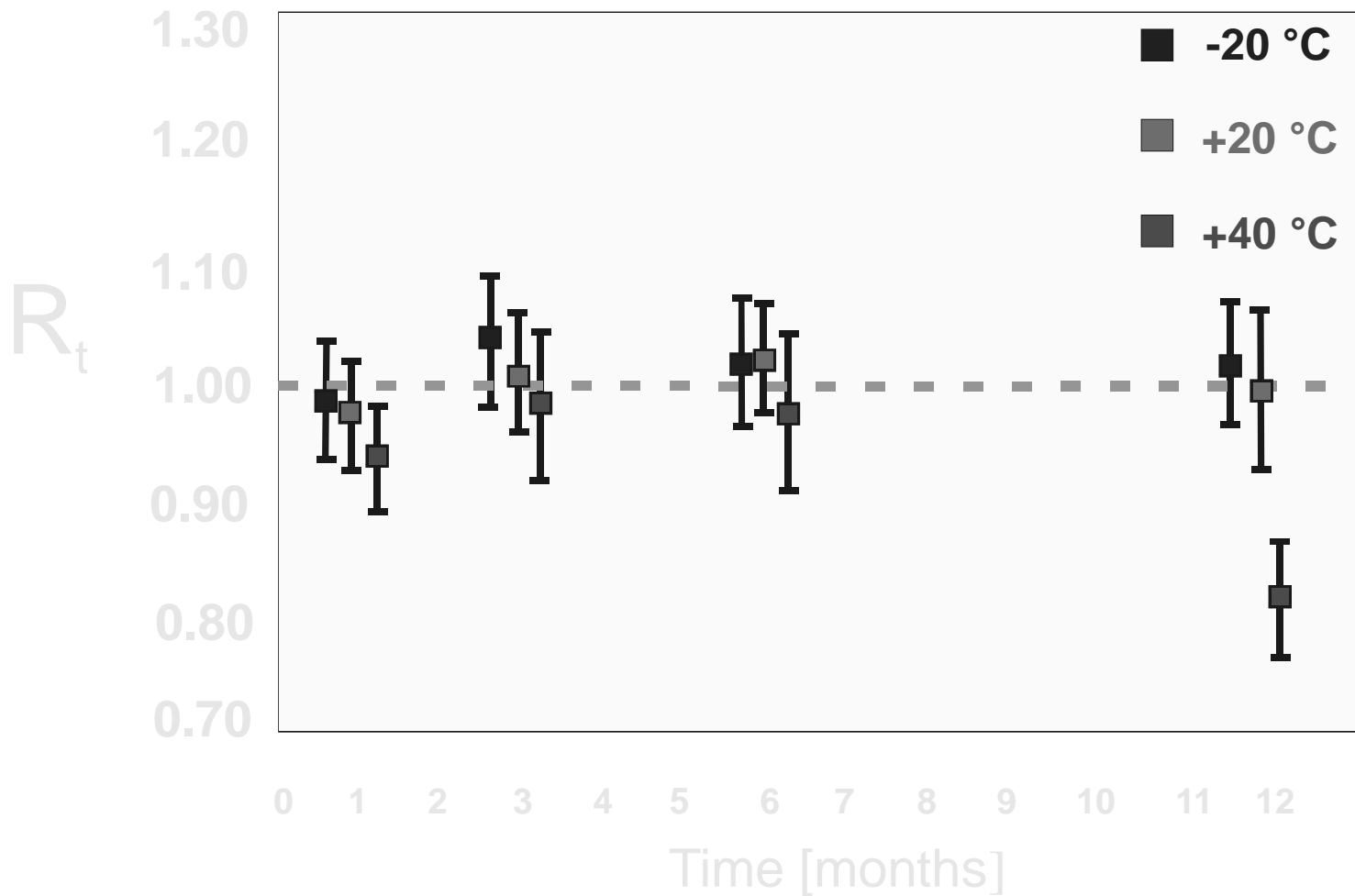




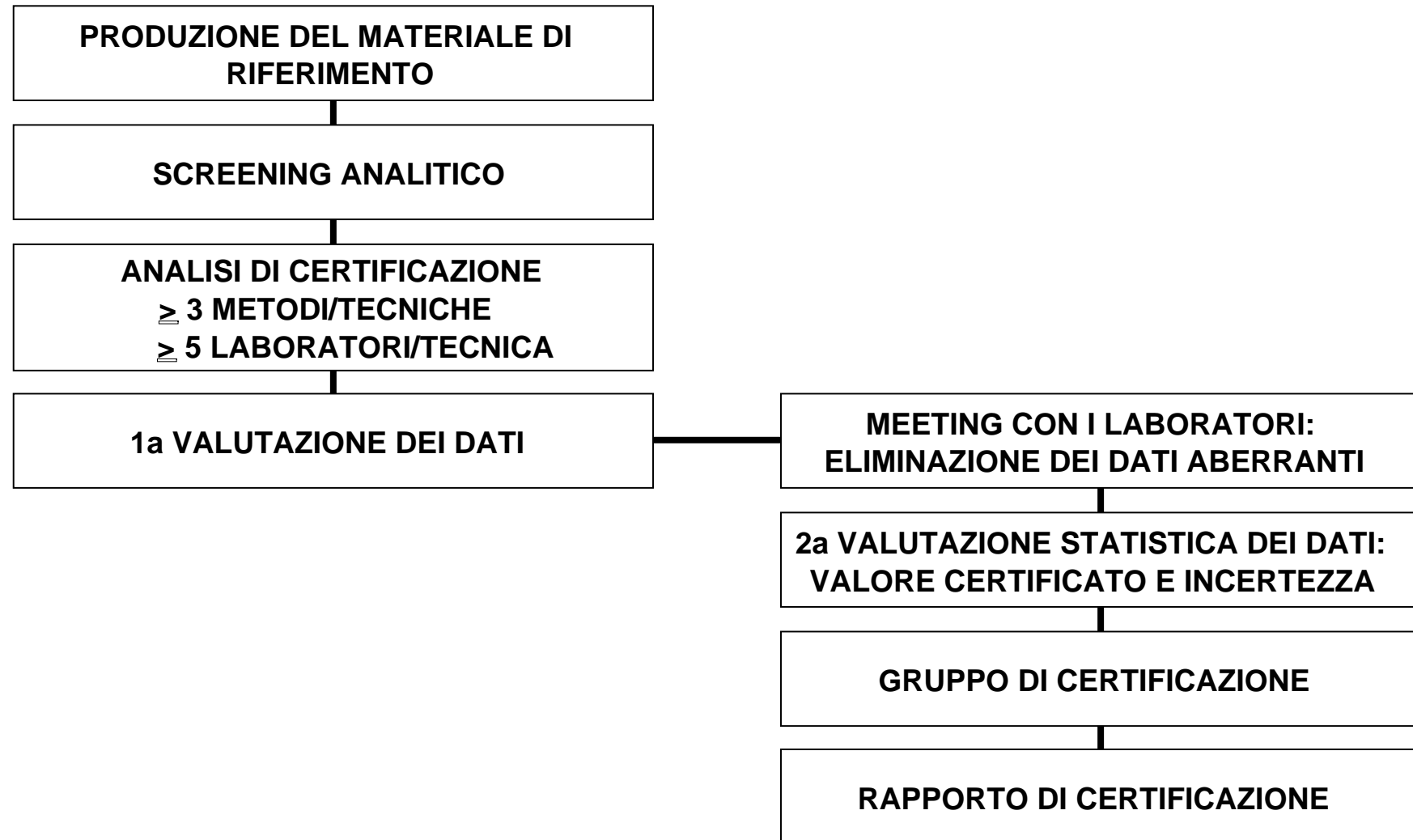
METODI ANALITICI USATI PER I TEST DI OMOGENEITA' E STABILITA'

METODO	ELEMENTI	ALIQUOTA
INAA	Vari (Sc, Ce, Cs, ecc.)	10-100 mg
ZSS-AAS	Hg, As, Cd, Pb, Cu, Zn	0.1-0.5 mg
XRF	Vari (Ca, Si, Al, ecc.)	100-1000 mg
Microcombustione + GC	C, N, S	0.1-2 mg
ICP (dig. Acida)	Vari	20-200 mg

STABILITY TESTING OF BENZO[A]PYRENE IN SEWAGE SLUDGE CRM 088

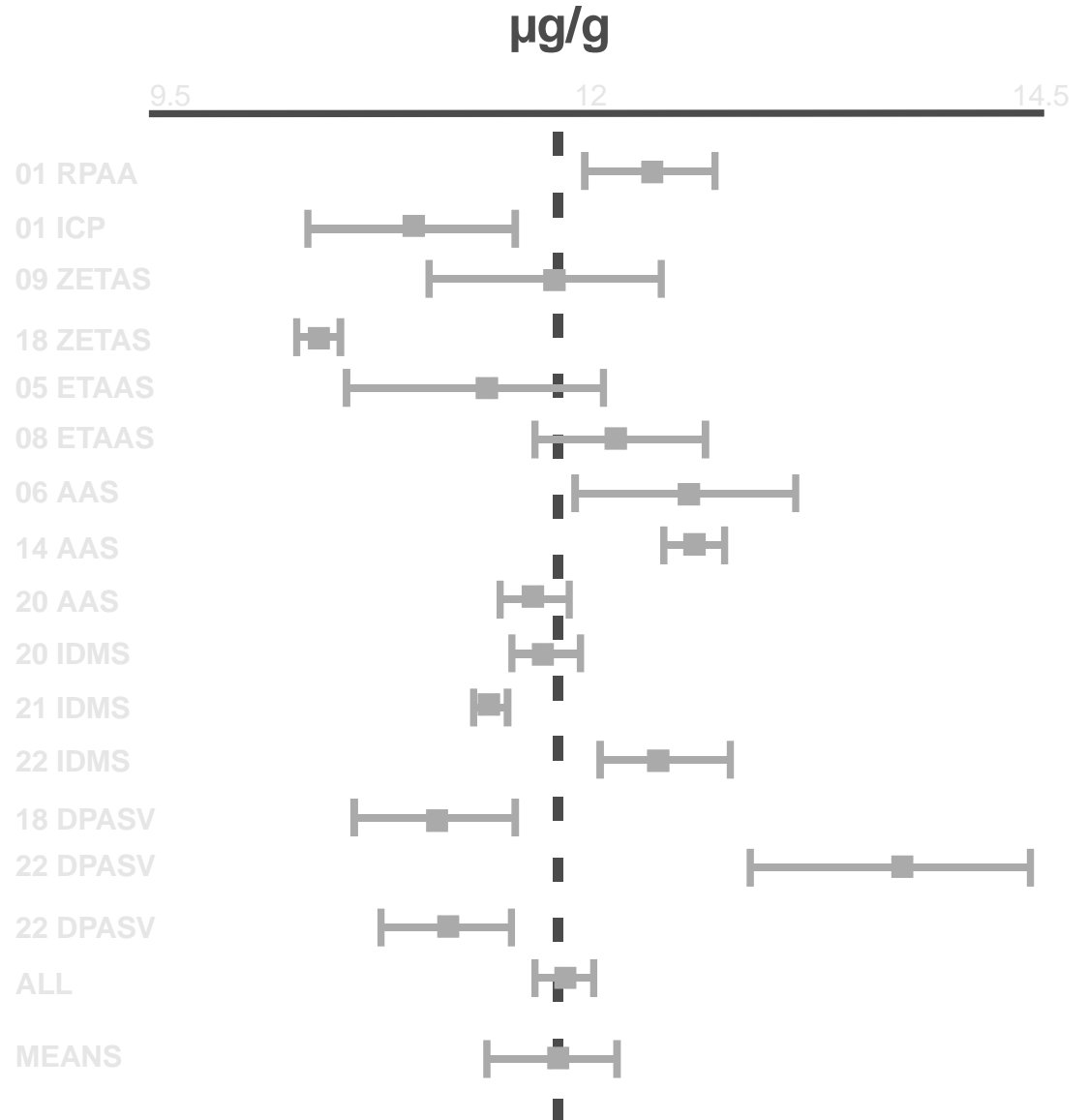


CERTIFICAZIONE DI UN MATERIALE DI RIFERIMENTO



CERTIFICAZIONE DI UN MATERIALE DI RIFERIMENTO

BAR-GRAPH FOR LABORATORY
MEANS AND 95% C.I.
CADMIUM IN CRM 277



CONFRONTO SUGLI ESACLORODIBENZOFURANI DIAGRAMMI E DEVIAZIONI STANDARD

Esempi di cromatogrammi ottenuti dal laboratorio 08 che mostrano una separazione completa tra i composti F118 e F119 usando una colonna DB diossina ben conservata

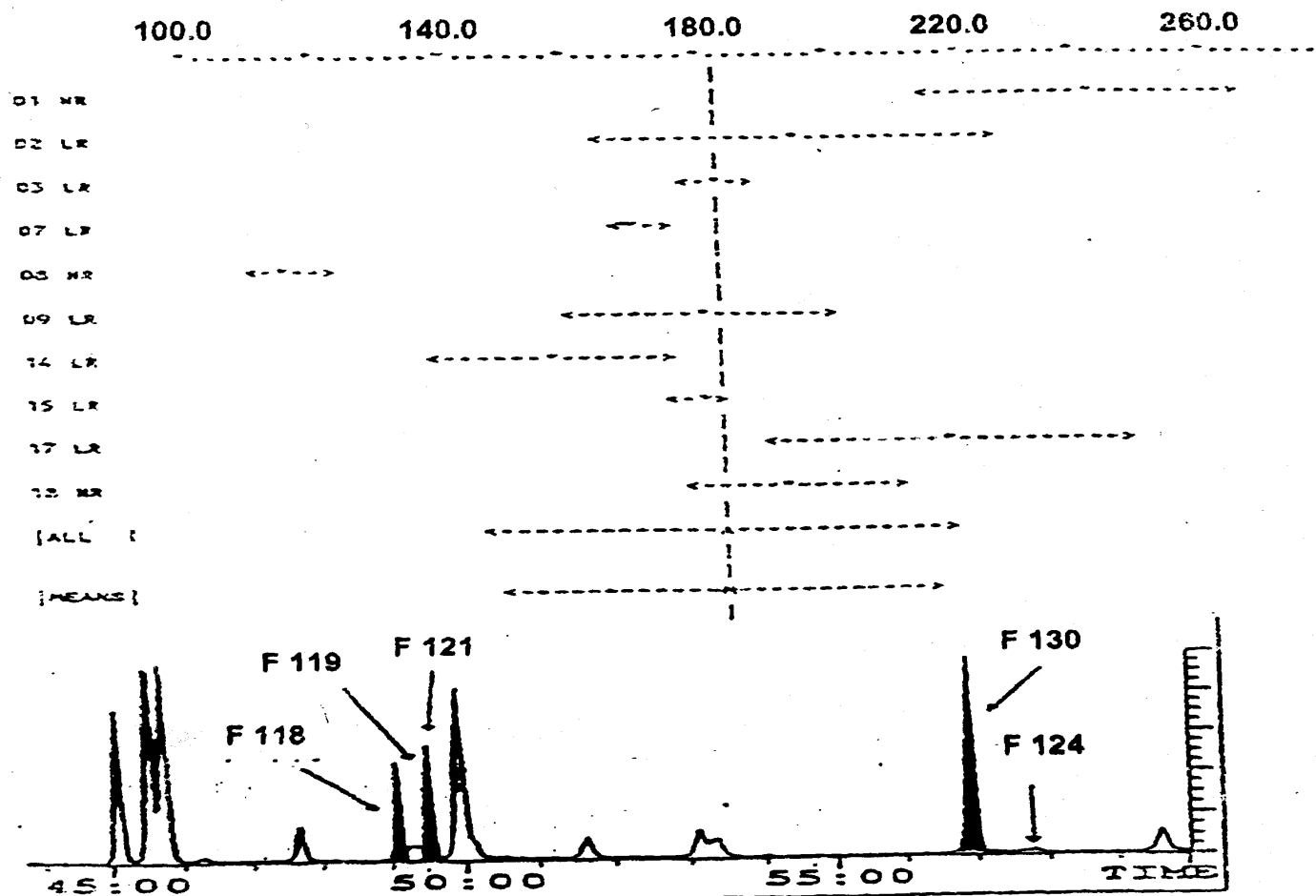
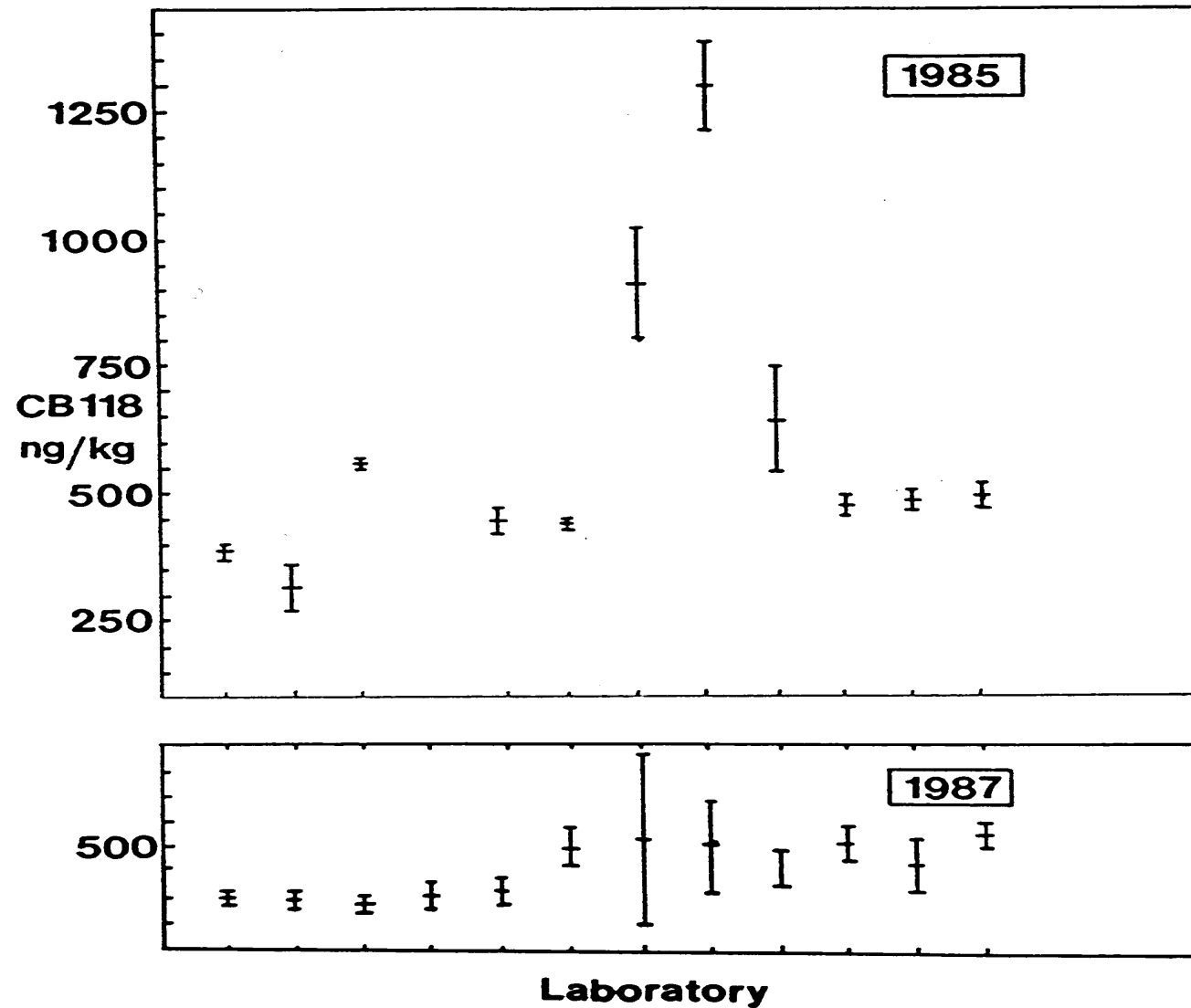
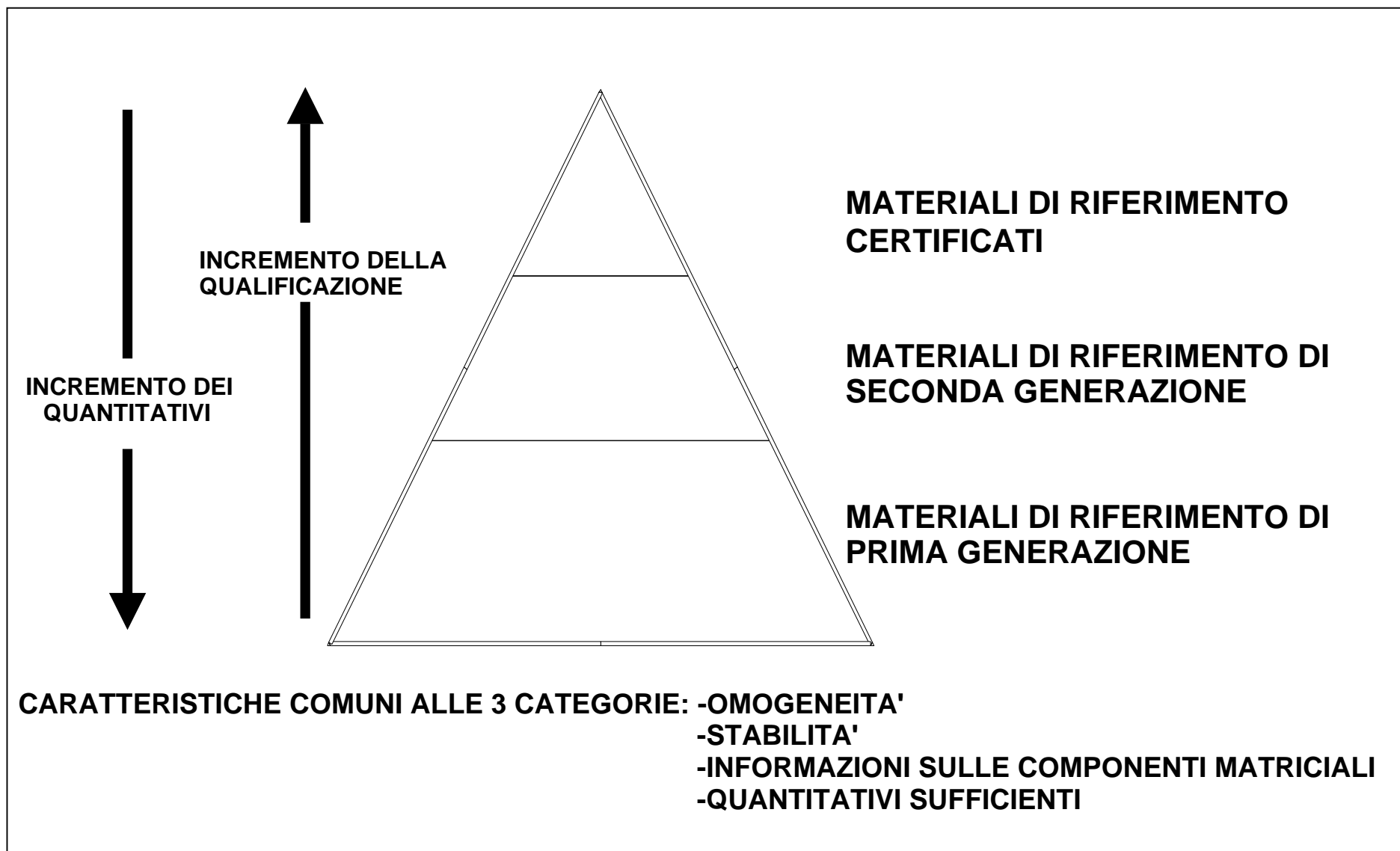
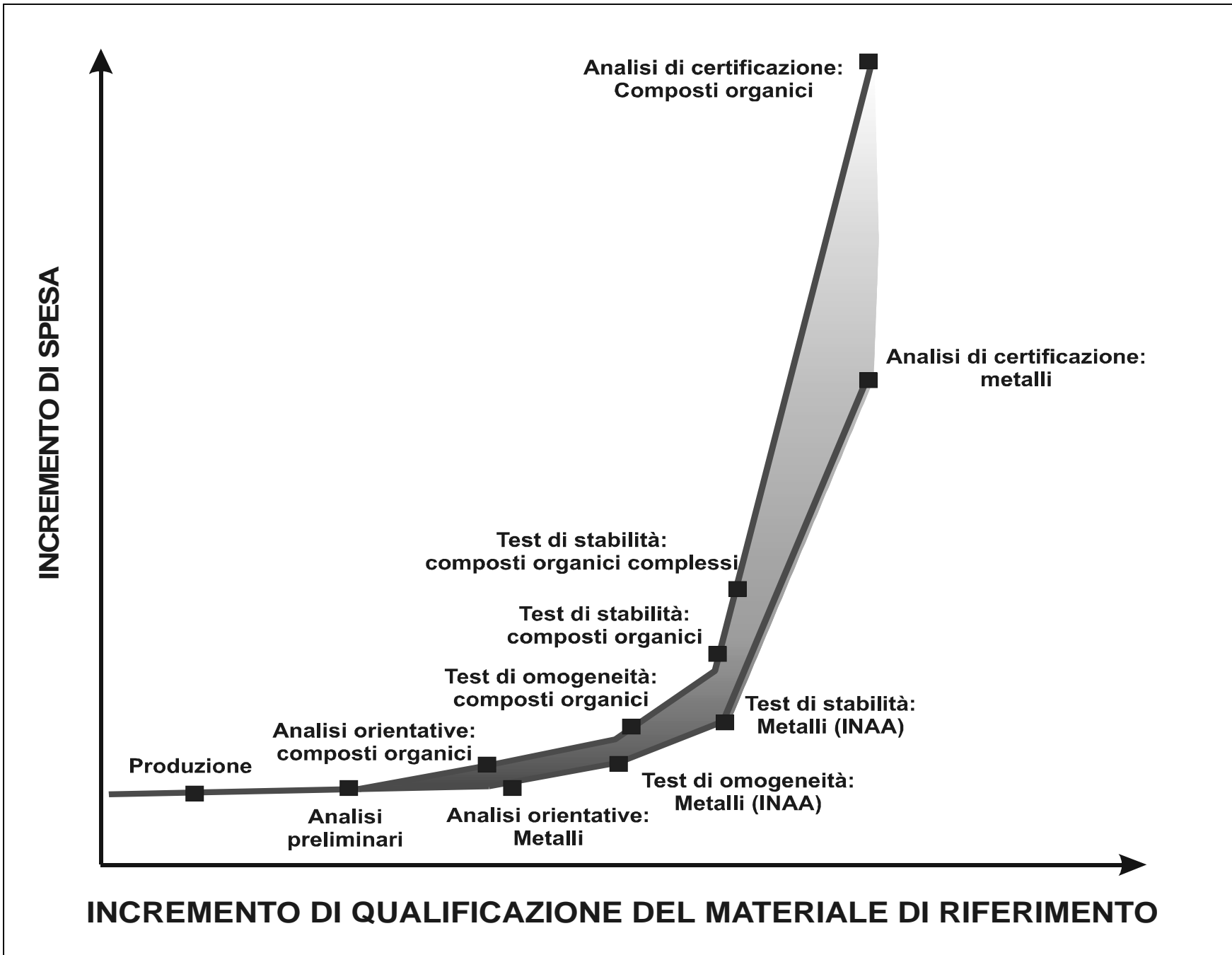


Figure 5 The improvement in the between laboratory agreement for the analysis of CB 118 in two similar fish oils in 1985 (herring) and, after further learning programme, in 1987 (mackerel). The data are given as laboratory means with a +/- 2sd confidence bar.



GERARCHIA DEI MATERIALI DI RIFERIMENTO

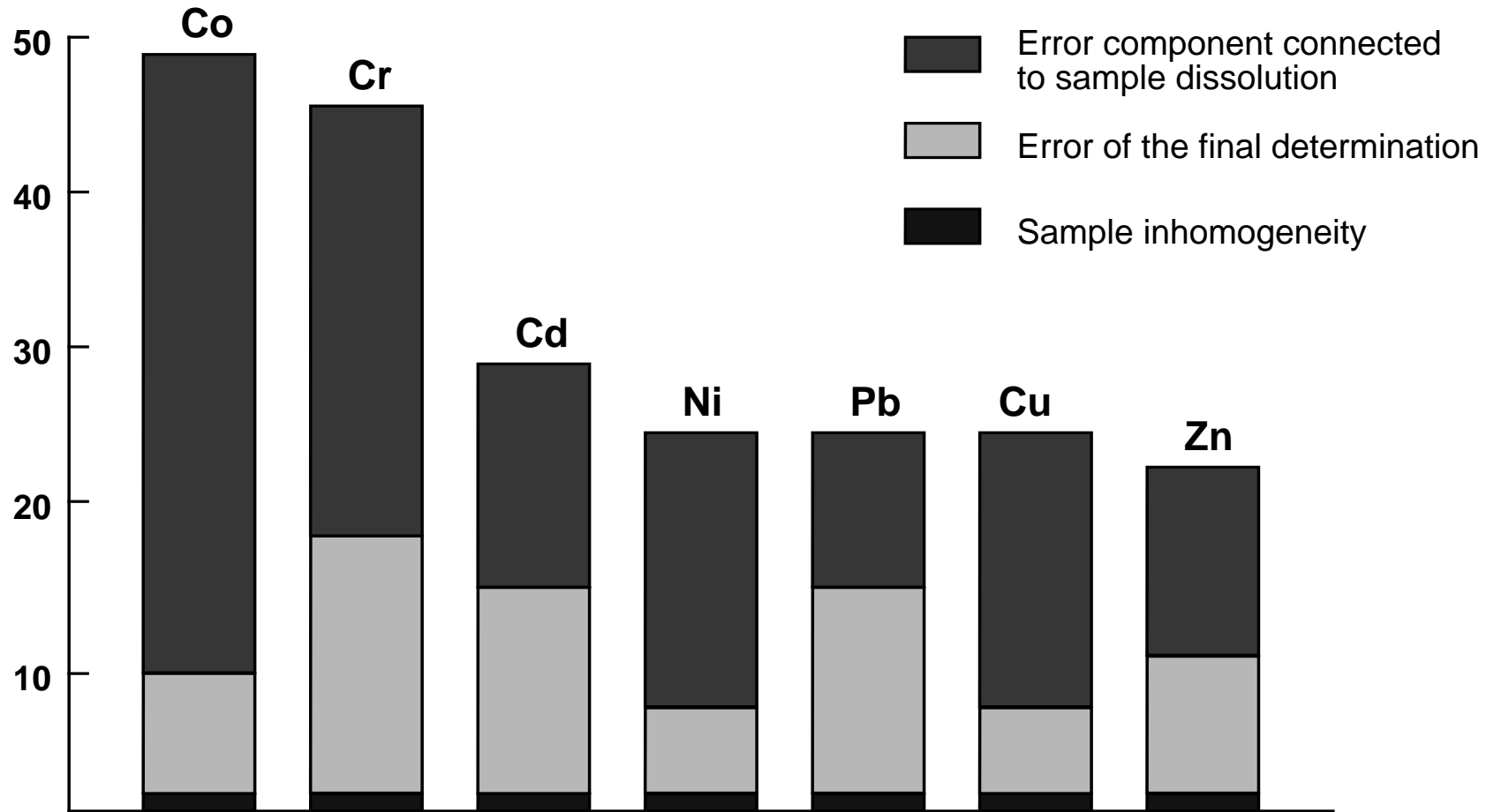




COMPONENTS OF THE TOTAL OBSERVED ERROR

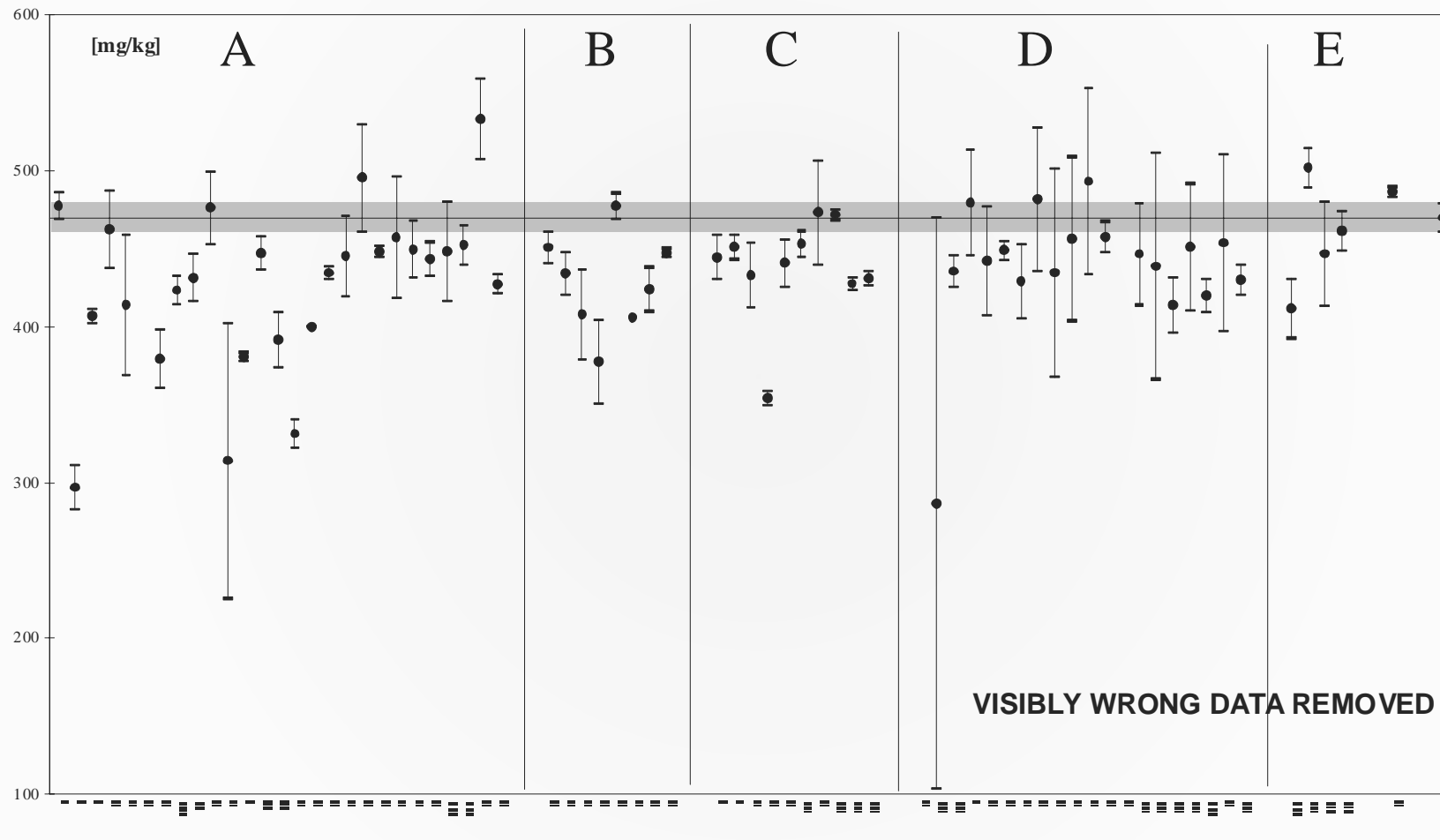
(Sewage sludge analysis)

ERROR (%)



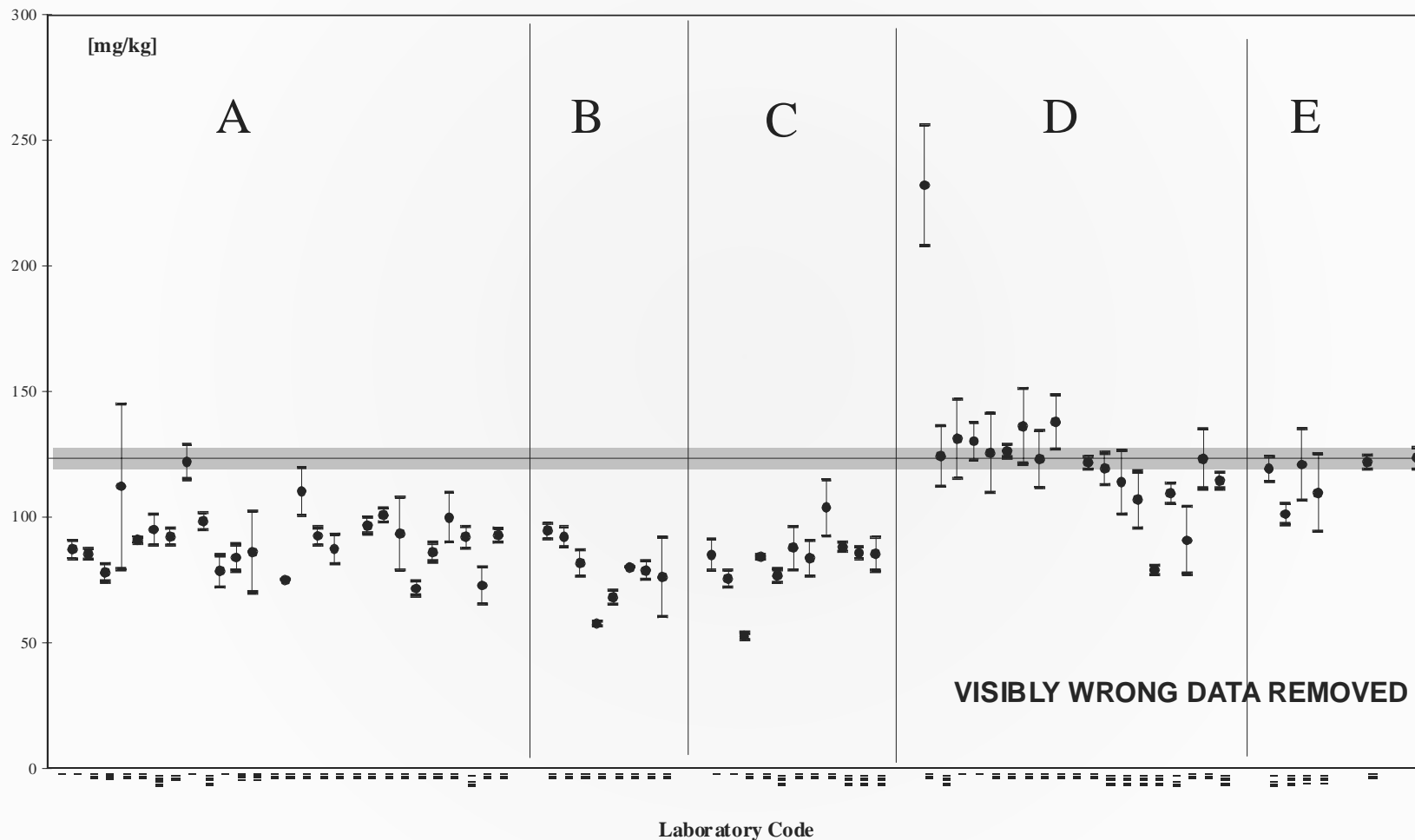
Cd in "CW 2 - INCINERATION ASH POWDER"

Cadmium - Certified Value: 470 ± 9 mg/kg



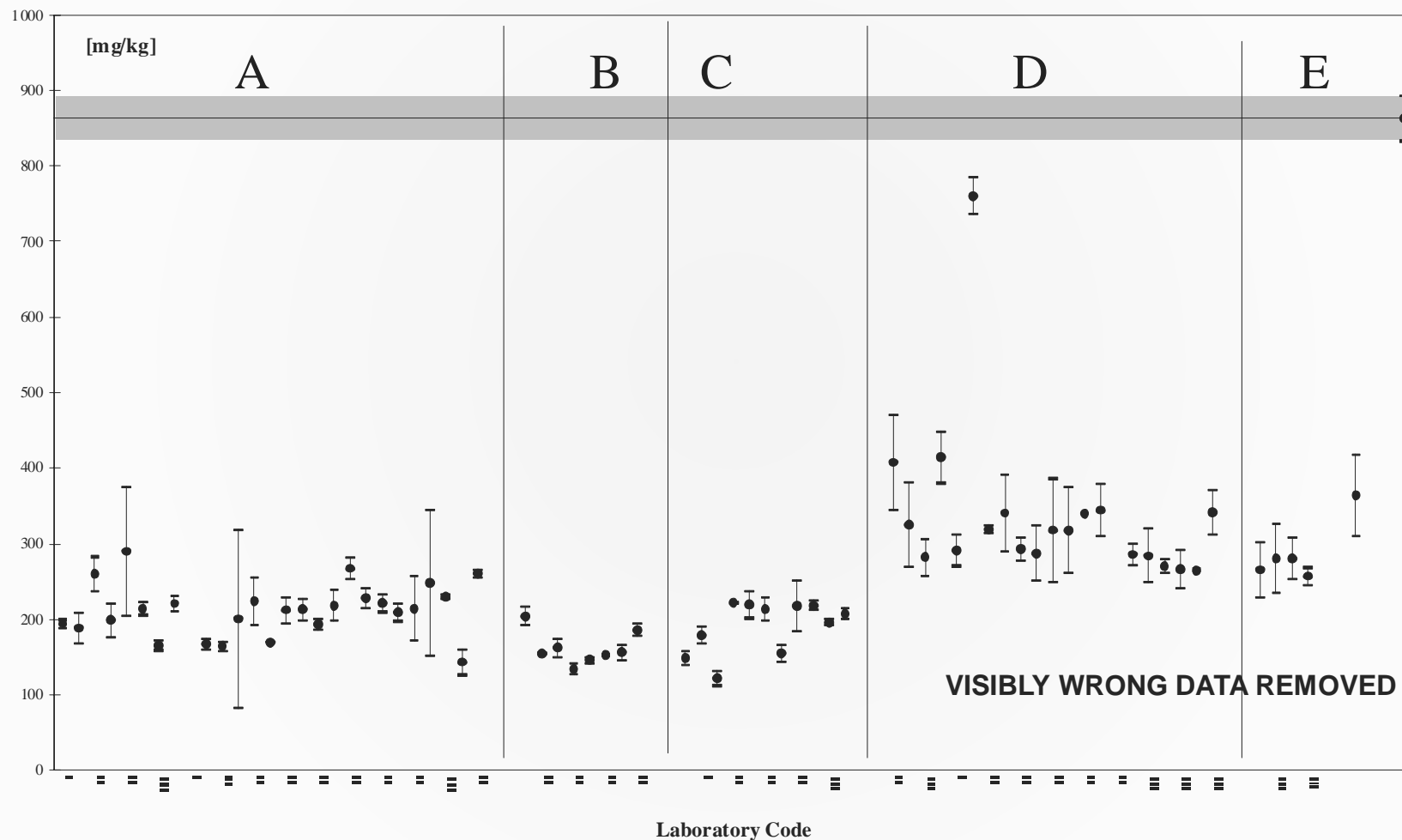
Ni in "CW 2 - INCINERATION ASH POWDER"

Nickel - Certified Value: 123.5 ± 4.2 mg/kg



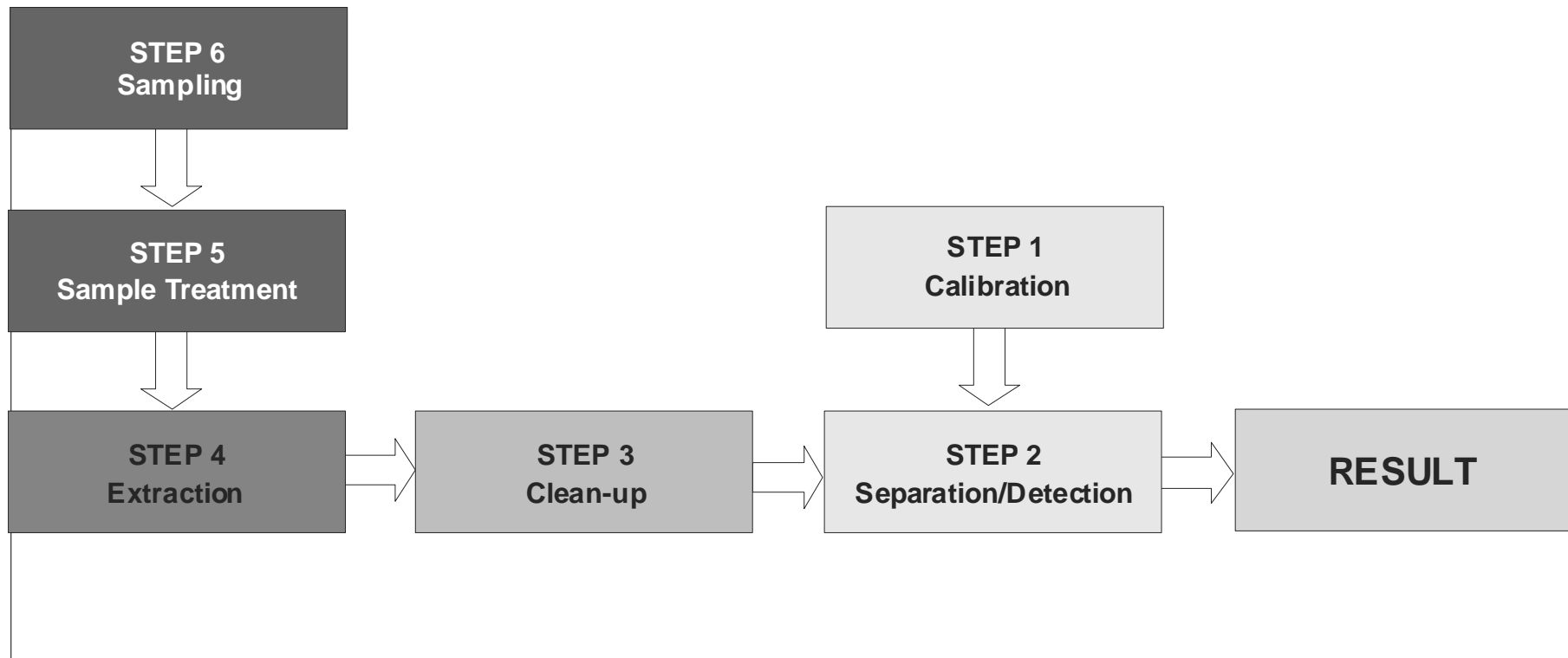
Cr in "CW 2 - INCINERATION ASH POWDER"

Chromium - Certified Value: 863 ± 30 mg/kg



$$\sigma^2_{\text{Total}} = \sigma^2_{\text{Sampling}} + \sigma^2_{\text{Sample-handling, Pre-analytical treatment}} + \sigma^2_{\text{Analysis}}$$

Stepwise evaluation of the reliability of complex measurement processes





L'USO RAZIONALE DEL MATERIALE DI RIFERIMENTO CERTIFICATO

Il CRM, secondo le usanze della Commissione Europea (BCR) e del NIST, è certificato a livello dello stato dell'arte rispetto all'accoppiata matrice/analita.

In Europa la certificazione avviene tramite l'analisi del materiale da parte del gruppo dei "migliori" laboratori esistenti ed utilizzando almeno tre metodi diversi, ogni metodo applicato da parte di più laboratori.

