



Webinar – 10 aprile 2024

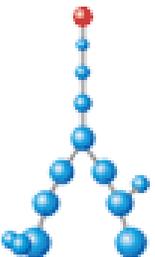
Approfondimento sui materiali di riferimento



UNIVERSITÀ
DI TORINO

L'uso dei materiali di riferimento nei laboratori di ricerca
universitari: applicazioni e criticità

Prof.ssa Agnese Giacomino
Dott. Paolo Inaudi



Dipartimento di Scienza e Tecnologia del Farmaco

Chi siamo?



Prof.ssa Agnese Giacomino



Dott. Paolo Inaudi

Cosa Facciamo?

Alimenti



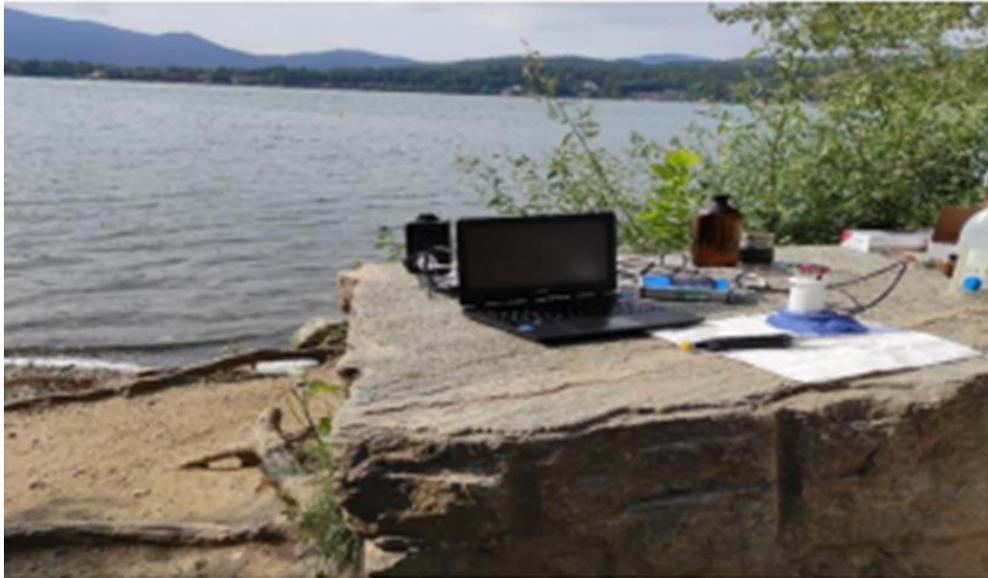
Ambiente



Tecniche



In particolare...



...sviluppo procedure portatili per analisi in campo

Noi e... i materiali certificati



Studi di autenticazione di matrici alimentari

- ↪ Composizione inorganica come marker per la definizione della provenienza botanica
- ↪ Composizione inorganica come marker per la definizione della provenienza geografica



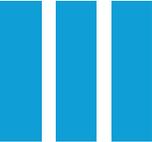
Valutazione del livello di contaminazione in matrici ambientali

- ↪ Determinazione di inquinanti «tradizionali» e inquinanti «emergenti»



Messa a punto di nuove metodiche analitiche (strumenti / procedure)

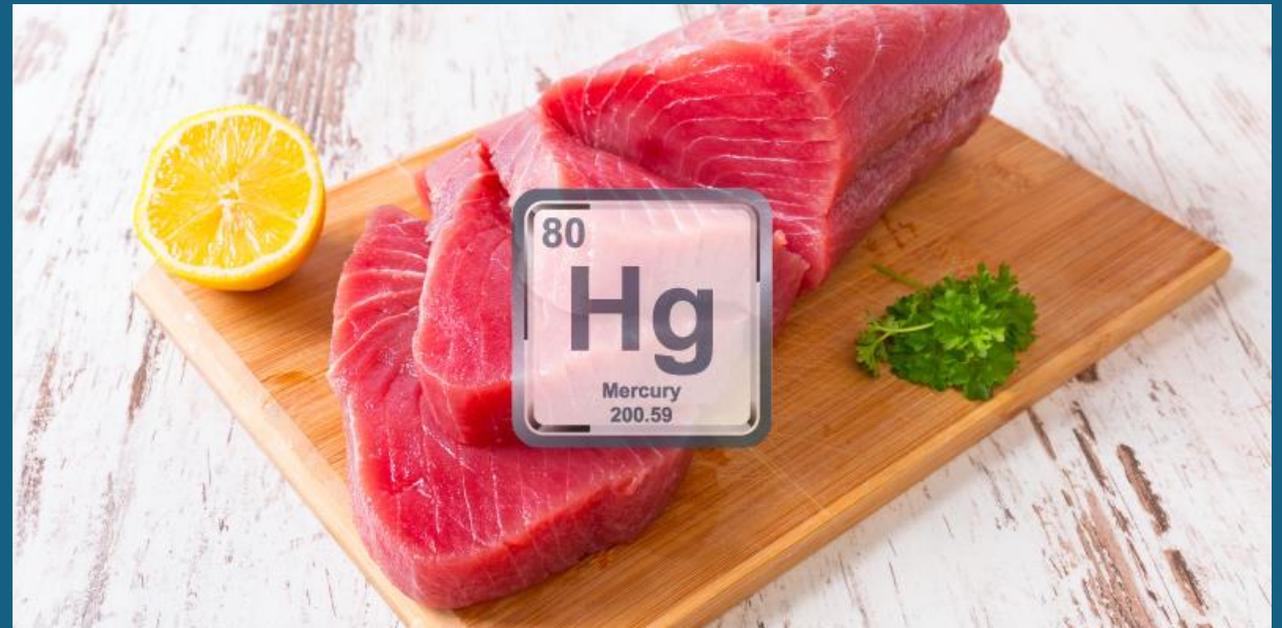
- ↪ Per poter effettuare analisi direttamente on-site
- ↪ Per poter determinare livelli di concentrazione sempre più bassi
- ↪ Per poter determinare un nuovo contaminante (e/o in una nuova matrice)



Applicazioni reali “positive” e criticità



Mercurio (e metilmercurio) in prodotti ittici

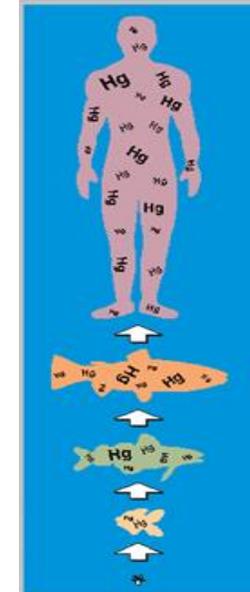
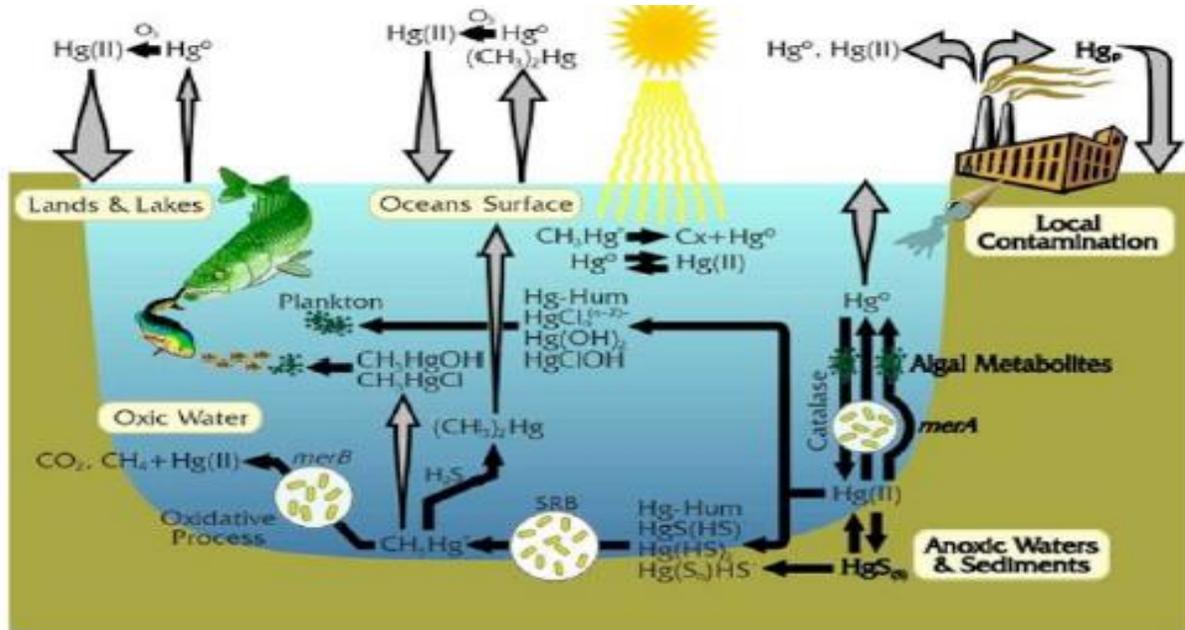


Mercurio

Alta tossicità



Ambiente
Salute



Commission Regulation (EC) No. 629/2008 of 2 July 2008 amending Regulation (EC) No. 1881/2006 Official Journal of the European Union L, 173, 6–9.

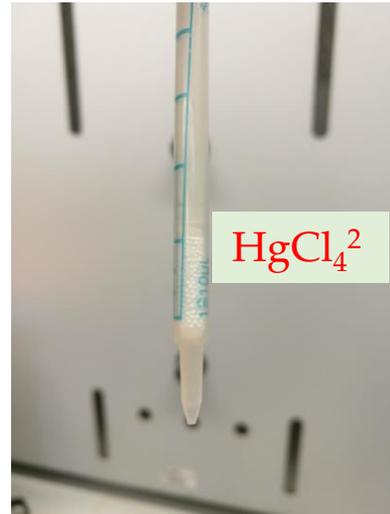
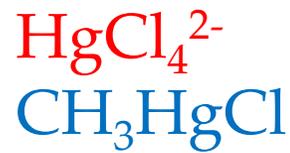
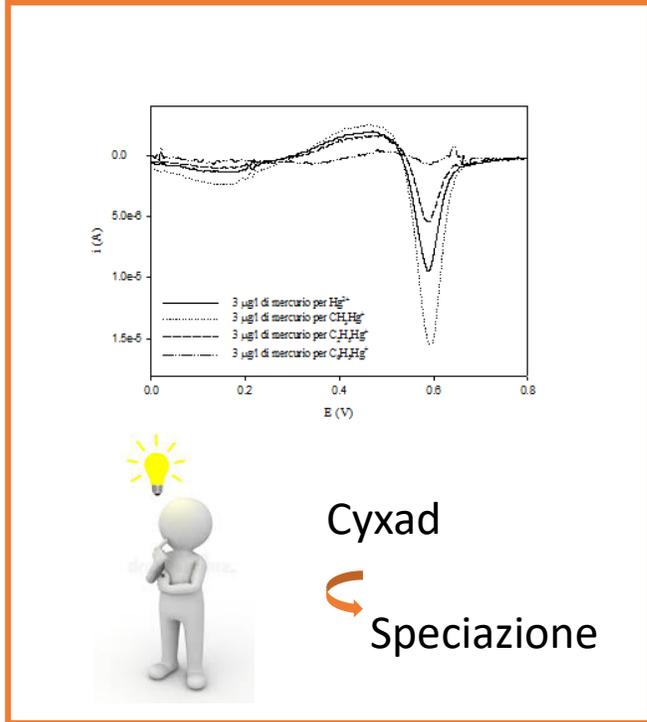
Prodotti ittici
0.5 mg/kg fresh fish

Hg_{tot}

Pesci predatori
1 mg/kg fresh fish



Procedura proposta



$[\text{Hg}]_{\text{TOT}}$



Risultati



Sample	Sample form	[Hg] _{tot} (mg/kg)	[CH ₃ Hg] (mg/kg)
ERM-464 CE	Liofilizzato	5.03 ± 0.04	4.65 ± 0.02
Filetto di palombo	Liofilizzato 	5.16 ± 0.01	4.00 ± 0.05
Trancio di tonno	Liofilizzato 	2.40 ± 0.08	2.04 ± 0.01
Tonno in scatola	Fresco 	1.21 ± 0.04	1.12 ± 0.02
Pesce spada	Fresco 	2.56 ± 0.29	2.52 ± 0.01
Marlin Blu	Fresco 	2.07 ± 0.12	1.95 ± 0.01
Pesce smeriglio	Fresco 	2.98 ± 0.21	2.35 ± 0.01
Merluzzo	Fresco 	0.83 ± 0.20	< LOQ
Cozza	Fresco	0.13 ± 0.01	< LOQ

Campione certificato
(Recupero > 98 %)

Campioni reali
Confronto con
metodo ufficiale
(Recupero > 96 %)

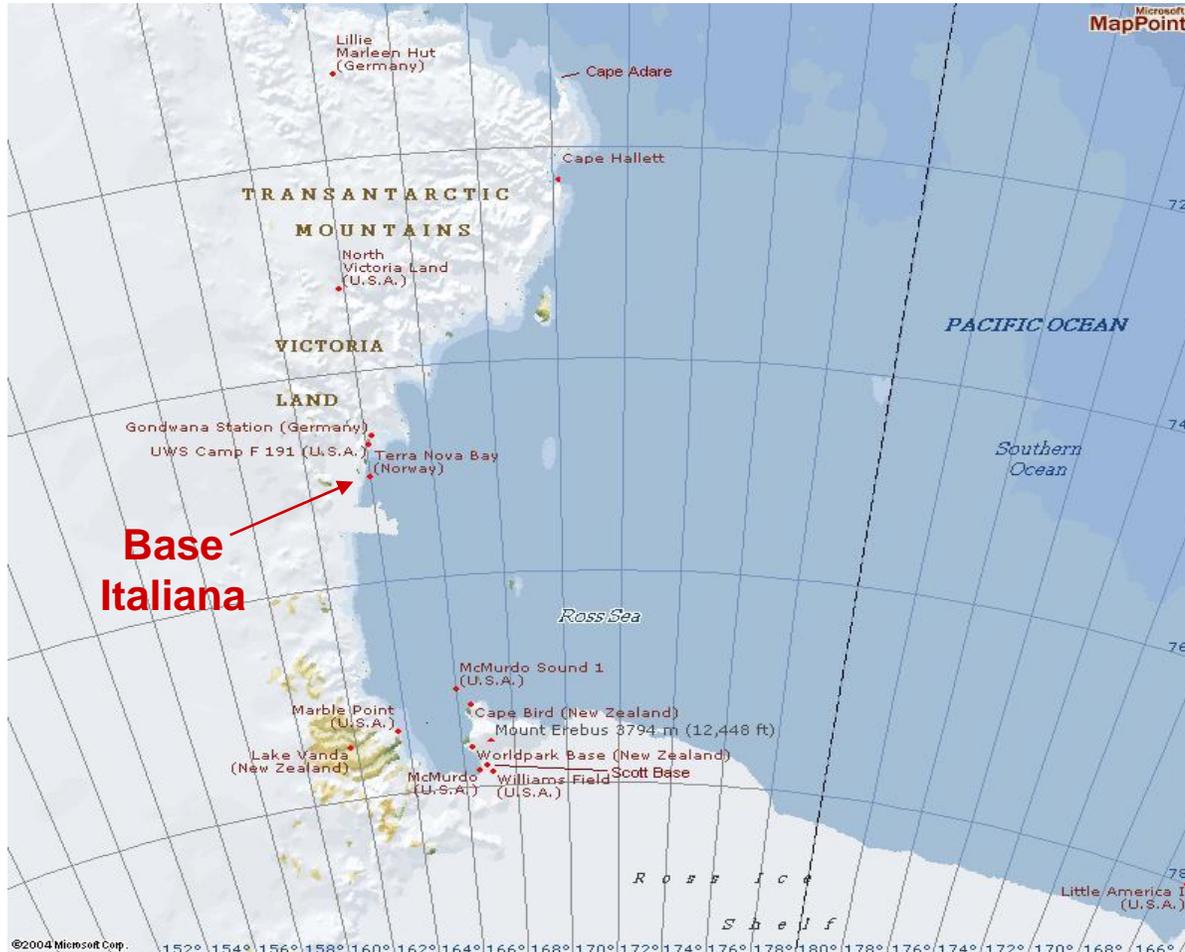


Test t 95% (p < 0.05)

Elementi inorganici in acque naturali



Acque - Antartide



NASS 5
 prodotto da
 National Research Council of Canada
 (NRC).

Acqua di mare, prelevata ad una
 profondità di 10 m, in un'area
 dell'Oceano Nord Atlantico a 35 km
 sud-est da Halifax (Canada)

Concentrazioni dei metalli in tracce ($\mu\text{g/l}$)	
Arsenico	1.27 ± 0.12
Cadmio	0.023 ± 0.003
Cromo	0.110 ± 0.015
Cobalto	0.011 ± 0.003
Rame	0.297 ± 0.046
Ferro	0.207 ± 0.035
Piombo	0.008 ± 0.005
Manganese	0.919 ± 0.057
Molibdeno	9.6 ± 1.0
Nichel	0.253 ± 0.028
Selenio (IV)	0.018^*
Uranio	2.6^*
Vanadio	1.2^*
Zinco	0.102 ± 0.039

Analiti ricercati

Matrice altamente salina

 **Diluizioni**

Metalli maggiori Na K Ca Mg
(mmol/l)

Elementi minori Ba B Li Sr Si
($\mu\text{mol/l}$)

ICP-AES



Matrice altamente salina

Ultratracce

Metalli in tracce Cd Ni Fe
(nmol/l)

AdCSV



Ottimizzazione

Cd	
HEPES-Na 1 M/NH ₃ 5:2	
8-idrossichinolina 4·10 ⁻³ M	
pH 7.7	
Potenziale di deposizione del Cd	-1.00 V
Tempo di deposizione	180 s
Potenziale di deposizione del complesso	-0.30 V
Tempo di deposizione	15 s
Potenziale iniziale	-0.30 V
Potenziale finale	-0.90 V

Ni	
H ₃ BO ₃ /NH ₃ 10:3	
Dimetilgliossima 0.1 M	
pH 8.3	
Potenziale di deposizione	-0.70 V
Tempo di deposizione	120 s
Potenziale iniziale	-0.70 V
Potenziale finale	-1.25 V

Fe	
NH ₃ 1:1	
HEPES-Na 1 M	
2,3- diidrossinaftalene 4.8·10 ⁻³ M	
KBrO ₃ 0.4 M	
pH 8.2	
Potenziale di deposizione	-0.10 V
Tempo di deposizione	60 s
Potenziale iniziale	-0.10 V
Potenziale finale	-0.90 V

NASS-5	Metallo	Valore sperimentale		Valore certificato	
		µg/l	nmol/l	µg/l	nmol/l
	Cd	0.021±0.001	0.19±0.01	0.023±0.003	0.20±0.03
	Ni	0.251±0.03	4.28±0.51	0.253±0.03	4.31±0.51
	Fe	0.208±0.0004	3.72±0.007	0.207±0.04	3.71±0.72



Criticità dei Materiali di Riferimento nella ricerca universitaria



Speciazione arsenico in **riso** e **acque** usando
un metodo **voltammetrico**



L'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) ha proposto come
valore **limite** per l'**acqua** potabile la concentrazione **di arsenico di 10 µg/L**

Arsenico **inorganico** [somma di As(III) e As(V)]

Riso lavorato non parboiled (riso brillato o bianco) – 0.15 mg/kg

Riso parboiled e riso semigreggio – 0.25 mg/kg

Regolamento (UE) 2023/915 della commissione del 25 aprile 2023 relativo ai tenori massimi di alcuni
contaminanti negli alimenti e che abroga il regolamento (CE) n. 1881/2006

The NIST Quality System for Measurement Services is based on the ISO/IEC 17025 (General requirements for the competence of testing and calibration laboratories) and includes the requirements of ISO 17034 (General requirements for the competence of reference material producers), ISO/IEC 17043 (General requirements for proficiency testing) and ISO/TS 8000 (Data quality) as they apply to the various measurement services that NIST delivers.

Leggere la scheda tecnica di un MR

Standard Reference Material - 1568b - Rice Flour National Institute of Standards & Technology

Certified Mass Fraction Values for Selected Arsenic Species: Each certified mass fraction value is the mean from the combination of the mean results from analyses by NIST and the mean results provided by NMIJ, where appropriate. Values are expressed as $x \pm U_{95\%}(x)$, where x is the certified value and $U_{95\%}(x)$ is the expanded uncertainty of the certified value [2–4]. The true value of the analyte lies within the interval $x \pm U_{95\%}(x)$ with 95 % confidence. To propagate this uncertainty, treat the certified value as a normally distributed random variable with mean x and standard deviation $U_{95\%}(x)/2$ [4–6].

Table 2. Certified Mass Fraction Values (Dry-Mass Basis) for Selected Arsenic Species in SRM 1568b

Arsenic Species	Mass Fraction (mg/kg, as As)
Dimethylarsinic acid (DMA) ^(a,b,c)	0.180 ± 0.012
Monomethylarsonic acid (MMA) ^(a,c)	0.0116 ± 0.0035
Inorganic arsenic (iAs) ^(a,c,d)	0.092 ± 0.010

^(a) NIST IC/ICP-MS

^(b) NIST LC/MS/MS

^(c) NMIJ IC/ICP-MS

^(d) As (III) and As (V), reported as total inorganic arsenic (iAs)

Come sono state certificate le diverse specie dell'arsenico?



NIST Analyses for As Species Using LC/MS/MS and IC/ICP-MS: Dimethylarsinic acid (DMA), monomethylarsonic acid (MMA), and As (III) and As (V), reported as inorganic arsenic (iAs), were measured by IC/ICP-MS using duplicate 1 g test portions taken from each of eight total bottles of SRM 1568b. DMA was also analyzed by LC/MS/MS using duplicate 1 g test portions taken from each of six bottles of SRM 1568b. Samples were prepared in a methanol/water mixture using a microwave sample preparation system. Quantification was based on the method of standard additions. NMIJ reported individual results for DMA, MMA, As (III), and As (V) using IC/ICP-MS. For analytes that were measured by NIST and NMIJ, the combination of the mean results from analyses by NIST and the mean results provided by NMIJ were averaged, as appropriate.

L'utilizzo di MC non sempre risolve problemi di «certificazione» dei metodi, ma **stimola** la ricerca di soluzioni

Questione di compromessi!



NIST1568B

[Copia il link](#)

[E-mail](#)

Rice flour

★★★★★ (0) [Scrivi una recensione](#) [Fai una domanda](#)

NIST® SRM® 1568b

[Autenticati](#) to View Organizational & Contract Pricing

Select a Size

Change View

50 G

Tutte le immagini (1)

Documenti

[SDS](#)

[CdO/CdA](#)

NACRES: NA.24

NIST1568B

Disponibilità

Spedizione prevista il 06 maggio 2024 [Dettagli](#)

– 1 +

[Aggiungi al carrello](#)

[Request a Bulk Order](#)

NIST National Institute of Standards and Technology
U.S. Department of Commerce

Date of Issue:
21 July 2023

Standard Reference Material® 2669

Arsenic Species in Frozen Human Urine

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Purpose: This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for validating analytical methods and measurements for the determination of arsenic species in human urine.

Description: A unit of SRM 2669 consists of five pouches, each pouch containing one vial of Level I and one vial of Level II Arsenic Species in Frozen Human Urine. Each vial contains nominally 1.5 mL of urine.

Certified Values: Table 1 lists the certified values and expanded uncertainties for arsenic species in SRM 2669. The structural formulas of the arsenic species are shown in the appendix. A NIST certified value is a value for which NIST has the highest confidence in its accuracy in that all known or suspected sources of bias have been investigated or taken into account [1]. The certified value is the unweighted average of the values from NIST and collaborating laboratories. The expanded uncertainty is calculated as $U = k u_c$, where u_c is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined uncertainty due to material variability and measurement uncertainty calculated according to the method described in the ISO/JCGM Guide [2] and reference 3. The coverage factor, k , for a 95 % confidence interval, equals 2 for all certified values in Table 1.

Table 1. Certified Values for Arsenic Species in SRM 2669^(a,b)

Species	Level I, µg/L as Arsenic	Level II, µg/L as Arsenic
Arsenous acid (AsIII)	1.47 ± 0.10	5.03 ± 0.31
Arsenic acid (AsV)	2.41 ± 0.30	6.16 ± 0.95
Monomethylarsonic acid (MMA)	1.87 ± 0.39	7.18 ± 0.56
Dimethylarsinic acid (DMA)	3.47 ± 0.41	25.3 ± 0.7
Trimethylarsine oxide (TMAO)		1.94 ± 0.27
Arsenobetaine (AB)	12.4 ± 1.9	1.43 ± 0.08
Arsenocholine (AC)		3.74 ± 0.35



Arsenic Species in Frozen Human Urine

SKU: 2669

Availability: Available for Purchase

Price:

Please login to add

[Details](#)

[Shipping Information](#)

[Related Products & Services](#)

[Contacts](#)

Unit of Issue: 10 vials x 1.5 mL

Approvamento sui materiali di riferimento – Accredia – 10 aprile 2024

*MR per campioni
vegetali*

NIST

Date of Issue:
22 August 2018

Standard Reference Material® 1573a
Tomato Leaves
CERTIFICATE OF ANALYSIS

Non sempre esiste un MR adatto al campione di interesse



Questione di compromessi!

Reference Material 8405

Hazelnut Flour for Allergen Detection

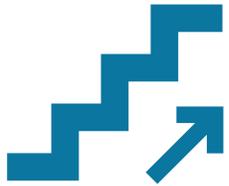
REFERENCE MATERIAL INFORMATION SHEET



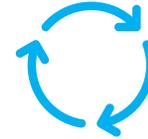
Le metodiche analitiche vengono adattate al campione in analisi, con sempre una ottimizzazione iniziale fatta su un MR «simile»

Conclusioni

I MR sono *fondamentali* per la ricerca universitaria.



Sono un importante «*palestra*» per i ricercatori/tesisti nei primi periodi in laboratorio.



Permettono di *ottimizzare* nuovi pretrattamenti dei campioni e metodiche correlate.



Importante però riconoscerne i *limiti* e cercare di «superarli».



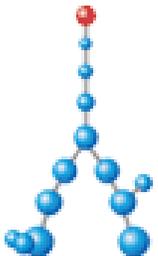
Webinar – 10 aprile 2024

Approfondimento sui materiali di riferimento



UNIVERSITÀ
DI TORINO

**GRAZIE PER
L'ATTENZIONE**



Dipartimento di Scienza e Tecnologia del Farmaco