

LIMITI DEI METODI

G.A. Defeo, M. De Santis*, R. Girolami, S. Matteoli

CONSIDERAZIONI
SUI METODI DI ANALISI
PER CUOIO E
PRODOTTI CHIMICI PER CUOIO

ANALISI CHIMICA QUANTITATIVA

Scelta del metodo

Campione rappresentativo → Campione per analisi

Preparazione per analisi → Eliminazione interferenze

Misure

Calcoli e stima bontà risultati

SCELTA DEL METODO

Intervallo concentrazione analita

Grado di accuratezza

Presenza altri componenti

Proprietà chimiche e fisiche del campione

Numero di campioni

CARATTERISTICHE DI UN METODO ANALITICO

Validità (campo di misura)

Intervallo fra le quantità minima e massima dell'analita determinabili in maniera precisa e accurata applicando il metodo

Specificità/selettività

Specificità = risposta singola, la reazione usata riguarda una singola specie chimica (avviene raramente)

Selettività = la reazione usata riguarda un certo numero di specie chimiche (più frequente)

CARATTERISTICHE DI UN METODO ANALITICO

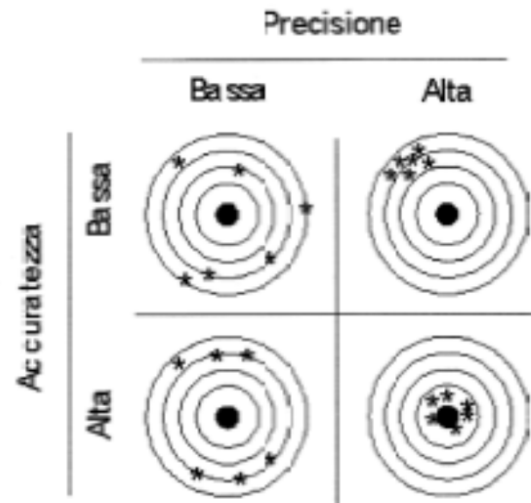
Accuratezza

Indica di quanto il valore ottenuto dalla misura si discosta dal valore «vero»

Precisione

Indica quanto sono in accordo i risultati di diverse misure effettuate esattamente nello stesso modo

CARATTERISTICHE DI UN METODO ANALITICO



CARATTERISTICHE DI UN METODO ANALITICO

Limite di rilevabilità

La più bassa concentrazione di analita rilevabile (ma non necessariamente misurabile) nelle condizioni sperimentali del metodo

Limite di quantificazione

La più bassa concentrazione di analita determinabile quantitativamente con precisione e accuratezza accettabili nelle condizioni sperimentali del metodo

CARATTERISTICHE DI UN METODO ANALITICO

Limite di quantificazione

In genere si può esprimere con un valore pari a 10 volte la deviazione standard del valore del bianco

Linearità

Proporzionalità diretta fra risultati ottenuti e concentrazione dell'analita, all'interno di un certo campo di misura

CARATTERISTICHE DI UN METODO ANALITICO

Errori o incertezze

$$E = x_i - x_v$$

Sistematici

strumentali, personali, del metodo
(es. reazione non specifica o completa)

Casuali

derivano dalla spinta del sistema di
misura alla sua massima sensibilità

Propagazione degli errori

CARATTERISTICHE DI UN METODO ANALITICO

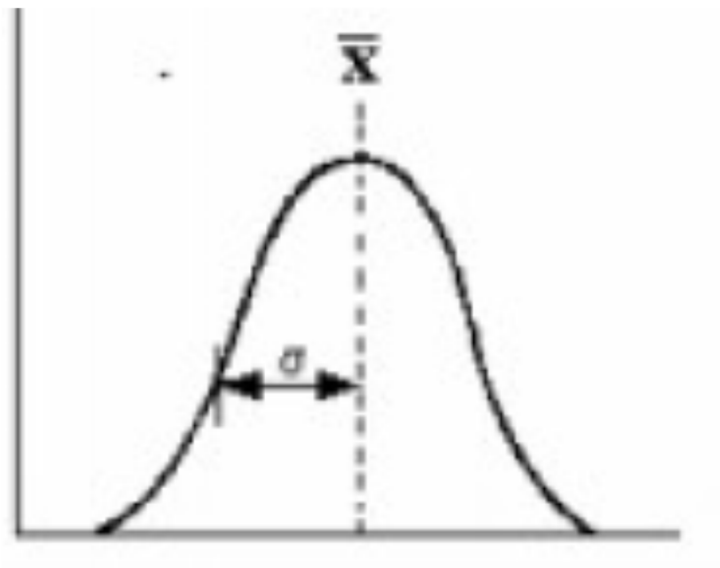
Standard Deviation (s)

The standard deviation is a statistical term scientists and engineers use as a measure of precision. For small sets of data, we calculate the sample standard deviation s using the following equation:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (2-2)$$

where $x_i - \bar{x}$ is the *deviation from the mean* of the i th measurement.

CARATTERISTICHE DI UN METODO ANALITICO



CARATTERISTICHE DI UN METODO ANALITICO

Insensibilità a piccole variazioni dei parametri sperimentali (ad es. lievi cambiamenti del pH della soluzione o della temperatura)

SVILUPPO DI UN METODO

Esame della letteratura

Esiste già un metodo

Metodo esistente da adattare

Metodo nuovo necessario

VERIFICA DELLA PROCEDURA

Campioni standard

Analisi con altri metodi

Aggiunta standard (recupero)

**DETERMINAZIONI
SUL CUOIO
E SUI PRODOTTI CHIMICI CONCIARI**

Che cosa cercare?

A fronte del numero crescente di sostanze sottoposte a restrizione legislativa (o volontaria), sono pochi i metodi applicabili al cuoio e meno ancora quelli per i prodotti chimici per uso conciario

Metodi per cuoio

Clorofenoli	UNI EN ISO 17070
Formaldeide	UNI EN ISO 17226-1 e 2
Cromo VI	UNI EN ISO 17075-1 e 2
Ammine aromatiche*	UNI EN ISO 17234-1 e 2
Metalli pesanti totali	UNI EN ISO 17072-2
Metalli estraibili	UNI EN ISO 17072-1
Ftalati	UNI/TS 11267-GC/MS
Organostagno	ISO/TS 16179 (calzature)
Dimetilfumarato	UNI/TS 11267-GC/MS
Cloroalcani C ₁₀ –C ₁₃	UNI EN ISO 18219
AP e APEO	UNI EN ISO 18218-1 e 2
Idrocarburi policiclici aromatici	UNI/TS 11267-GC/MS
Conservanti (OPP e altri)	UNI EN ISO 13365
N-metil-2-pirrolidone	UNI EN ISO 19070

Metodi per ausiliari chimici

Ammine aromatiche derivate da
azocoloranti in miscele di coloranti IUC 21

Cromo VI e potenziale riducente dei
concianti a base di cromo UNI EN ISO 17489

Formaldeide libera in ausiliari chimici UNI EN ISO 27587

N.	Test	CAS	Test Method	LR
1	Chlorinated Phenols	Table 1	UNI EN ISO 17070	< 0,1 mg/kg each
2	Formaldehyde	50-00-0	UNI EN ISO 17226-1 UNI EN ISO 17226-2 GB/T 19941	< 10 mg/kg
3	Chrome VI	18540-29-9	UNI EN ISO 17075 UNI EN ISO 17075-1 UNI EN ISO 17075-2	< 3,0 mg/kg
4	pH	//	UNI EN ISO 4045	//
5	ΔpH	//	UNI EN ISO 4045	//
6	Determination of certain aromatic amines derived from azodyes	Table 2	UNI EN ISO 17234-1 UNI EN ISO 17234-2 for 4-aminoazobenzene GB/T 19942	< 30 mg/Kg each
7	Heavy metals content	//	UNI EN ISO 17072-2	
7_1	Cadmium	7440-43-9	UNI EN ISO 17072-2	< 0,5 mg/Kg
7_2	Lead	7439-92-1	UNI EN ISO 17072-2	< 0,5 mg/Kg

8	Heavy metals extractable in acid artificial swea	//			
8_1	Antimony	7440-36-0		UNI EN ISO 17072-1	< 0,1 mg/Kg
8_2	Arsenic	7440-38-2		UNI EN ISO 17072-1	< 0,1 mg/Kg
8_3	Cadmium	7440-43-9		UNI EN ISO 17072-1	< 0,1 mg/Kg
8_4	Cobalt	7440-48-4		UNI EN ISO 17072-1	< 0,1 mg/Kg
8_5	Copper	7440-50-8		UNI EN ISO 17072-1	< 0,1 mg/Kg
8_6	Lead	7439-92-1		UNI EN ISO 17072-1	< 0,1 mg/Kg
8_7	Mercury	7439-97-6		UNI EN ISO 17072-1	< 0,01 mg/Kg
8_7	Nickel	7440-02-0		UNI EN ISO 17072-1	< 0,1 mg/Kg
9	Phthalates	//		CPSC-CH-C1001-09	
9_1	Di-(2-ethylhexyl)-phthalate (DEHP)	117-81-7		CPSC-CH-C1001-09	< 10 mg/Kg
9_2	Butylbenzylphthalate (BBP)	85-68-7		CPSC-CH-C1001-09	< 10 mg/Kg
9_3	Dibutylphthalate (DBP)	84-74-2		CPSC-CH-C1001-09	< 10 mg/Kg
9_4	Di-iso-butylphthalate (DIBP)	84-69-5		CPSC-CH-C1001-09	< 10 mg/Kg
9_5	Di-iso-nonylphthalate (DINP)	28553-12-0; 68515-48-0		CPSC-CH-C1001-09	< 10 mg/Kg
9_6	Di-n-octylphthalate (DNOP)	117-84-0		CPSC-CH-C1001-09	< 10 mg/Kg
9_7	Di-iso-decylphthalate (DIDP)	26761-40-0; 68515-49-1		CPSC-CH-C1001-09	< 10 mg/Kg

10	Organotin compounds	//	UNI CEN ISO/TS 16179	
10_1	Tributyltin (TBT) and compounds	56573-85-4; 688-73-3 and other	UNI CEN ISO/TS 16179	< 0,5 mg/kg
10_2	Triphenyltin (TPHT) and compounds	668-34-8; 639-58-7 and other	UNI CEN ISO/TS 16179	< 0,5 mg/kg
10_3	Dibutyltin (DBT) and compounds	1002-53-5	UNI CEN ISO/TS 16179	< 0,5 mg/kg
10_4	Diethyltin (DOT) and compounds	15231-44-4; 94410-05-6 and other	UNI CEN ISO/TS 16179	< 0,5 mg/kg
11	Dimethyl fumarate	624-49-7	UNI CEN ISO/TS 16186	< 0,1 mg/Kg
12	SCCP Chloroalkanes C10-C13	85535-84-8	UNI EN ISO 18219	< 10 mg/Kg
13	Alkylphenols (AP) and Alkylphenol Ethoxylates	//	UNI EN ISO 18218	
13_1	Octylphenol (OP)	27193-28-8	UNI EN ISO 18218	< 10 mg/Kg
13_2	Nonilphenol (NP)	25154-52-3	UNI EN ISO 18218	< 10 mg/Kg
13_3	Octylphenol Ethoxylates (OPEO)	9002-93-1	UNI EN ISO 18218	< 10 mg/Kg
13_4	Nonilphenol Ethoxylates(NPEO)	9016-45-9; 68412-54-4	UNI EN ISO 18218	< 10 mg/Kg
14	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	Table 4	ZEK 01.4	< 0,1 mg/Kg
15	Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and related s	2795-39-3	UNI CEN TS 15968	< 1 µg/m2
16	Perfluorooctanoic acid (PFOA)	335-67-1	UNI CEN TS 15968	< 1 µg/m2
19	Orthophenyl Phenol (OPP)	90-43-7	UNI EN ISO 13365	< 10 mg/Kg

Meno ... è possibile?

Dipende...

Difficoltà nella determinazione di valori considerevolmente più bassi di quelli richiesti dai requisiti legislativi o dai metodi ufficiali.

Consideriamo alcuni esempi

Ammine aromatiche

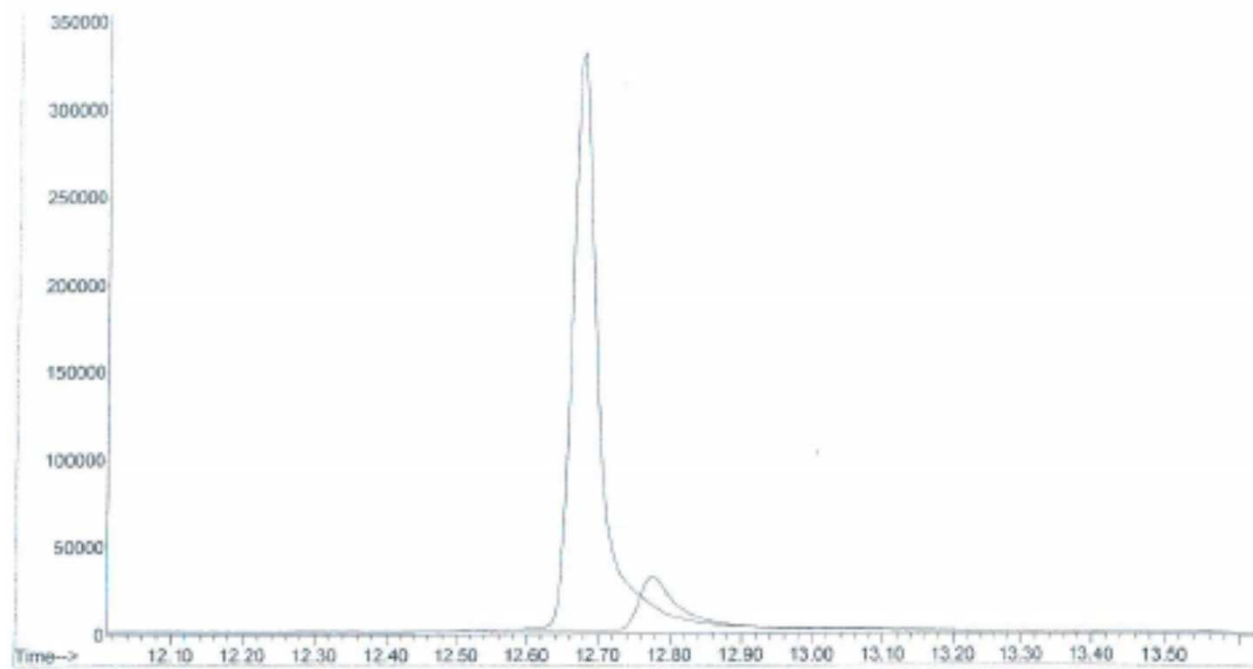
Il metodo UNI EN ISO 17234 ha come limite 30 mg/Kg.
Analizzando dei campioni è capitato di trovare segnali attribuibili ad una certa ammina (o-toluidina), che corrisponderebbero ad una concentrazione di 18 mg/Kg.

Se venisse richiesto un limite inferiore alla metà di quello del metodo (alcuni chiedono 5 mg/Kg!), il campione non sarebbe conforme!

(Tra l'altro, è stato possibile verificare che si trattava di un falso positivo.)

S.Matteoli, comunicazione personale

o-toluidina vs p-toluidina



Compound		R.7. QIon		Response	Conc	Units	Dev(Min)
Internal Standards		22.400	105	1994180	25.00	mg/l	0.00
1)	Benzil benzoato						
Target Compounds							
2)	anilina	10.915	93	1293932	22.9706	mg/l	99
3)	p-toluidina	12.779	106	608350	9.4420	mg/l	81
4)	2,4-dimetilanilina	0.000		0	N.D.		
5)	2,6-dimetilanilina	0.000		0	N.D.		
6)	o-anisidina	0.000		0	N.D.		
7)	p-clecoanilina	0.000		0	N.D.		
8)	2-metossi-5-metilanilina	0.000		0	N.D.		
9)	2,4,5-trimetilanilina	15.749	120	2846	0.0498	mg/l	1
10)	1,4 benzendiamina	16.601	141	4582	0.0956	mg/l	1
11)	4-cloro-o-toluidina	16.601	141	4582	0.0956	mg/l	1
12)	2,4-diamminotoluene	18.391	121	57316	2.1089	mg/l	13
13)	4-metossi-1,3-phenilen...	19.697	123	55600	18.6385	mg/l	29
14)	2-Naftalamina	0.000		0	N.D.		
15)	5-nitro o-toluidina	0.000		0	N.D.		
16)	4-aminobifenile	0.000		0	N.D.		
17)	p-phenilazoanilina	28.229	92	3510	0.0819	mg/l	20
18)	4,4'-ossidianilina	0.000		0	N.D.		
19)	Benzidina	29.147	184	45703	0.5137	mg/l	69
20)	4,4'-metilenedianilina	29.149	198	50982	0.8831	mg/l	26
21)	o-aminosotoluene	29.464	106	22157	0.3505	mg/l	19
22)	3,3'-dimetil-4,4'diamm...	31.008	226	1576398	25.9128	mg/l	62
23)	3,3'-dimetilbenzidina	31.004	212	137911	0.9331	mg/l	1
24)	4,4'-thiodianilina	32.458	216	27939	0.7321	mg/l	1
25)	3,3'-diclorobenzidina	33.033	252	481146	5.6706	mg/l	97
26)	4,4'-metilendis-2-clor...	0.000		0	N.D.		
27)	3,3'-dimetossi benzidina	0.000		0	N.D.		

(#) = qualifier out of range (m) = manual integration (+) = signals summed

Altri esempi: 2-naftilammmina in pelle tinta con Acid Black 24; falso positivo, anche in questo caso si tratta probabilmente di un isomero

Manila De Cicco, Gustavo Adrián Defeo

XXXIII IULTCS Congress Nov, 24th – 27th, 2015 Novo Hamburgo/Brazil, 071

Clorofenoli

Clorofenoli (limite REACH 1000 mg/Kg, legge Tedesca 1 mg/Kg, metodo 0.1 mg/Kg)

Portando all'estremo il metodo UNI EN ISO 17070, si possono avere falsi positivi.

Inoltre, lo stesso limite estremo, applicato alla somma dei tri- e tetraclorofenoli, porta a valori per ciascuno ben al di sotto dei limiti di rilevabilità.

G.A. Defeo, comunicazione personale

CHLORINATED PHENOLS			
NAME	CAS	NAME	CAS
Pentachlorophenol (PCP) and its salts	87-86-5	2,3,5-Trichlorophenol (TriCP)	933-78-8
2,3,5,6-Tetrachlorophenol (TeCP)	935-95-5	2,3,6-Trichlorophenol (TriCP)	933-75-5
2,3,4,6-Tetrachlorophenol (TeCP)	58-90-2	2,4,5-Trichlorophenol (TriCP)	95-95-4
2,3,4,5-Tetrachlorophenol (TeCP)	4901-51-3	2,4,6-Trichlorophenol (TriCP)	88-06-2
2,3,4-Trichlorophenol (TriCP)	15950-66-0	3,4,5-Trichlorophenol (TriCP)	609-19-8

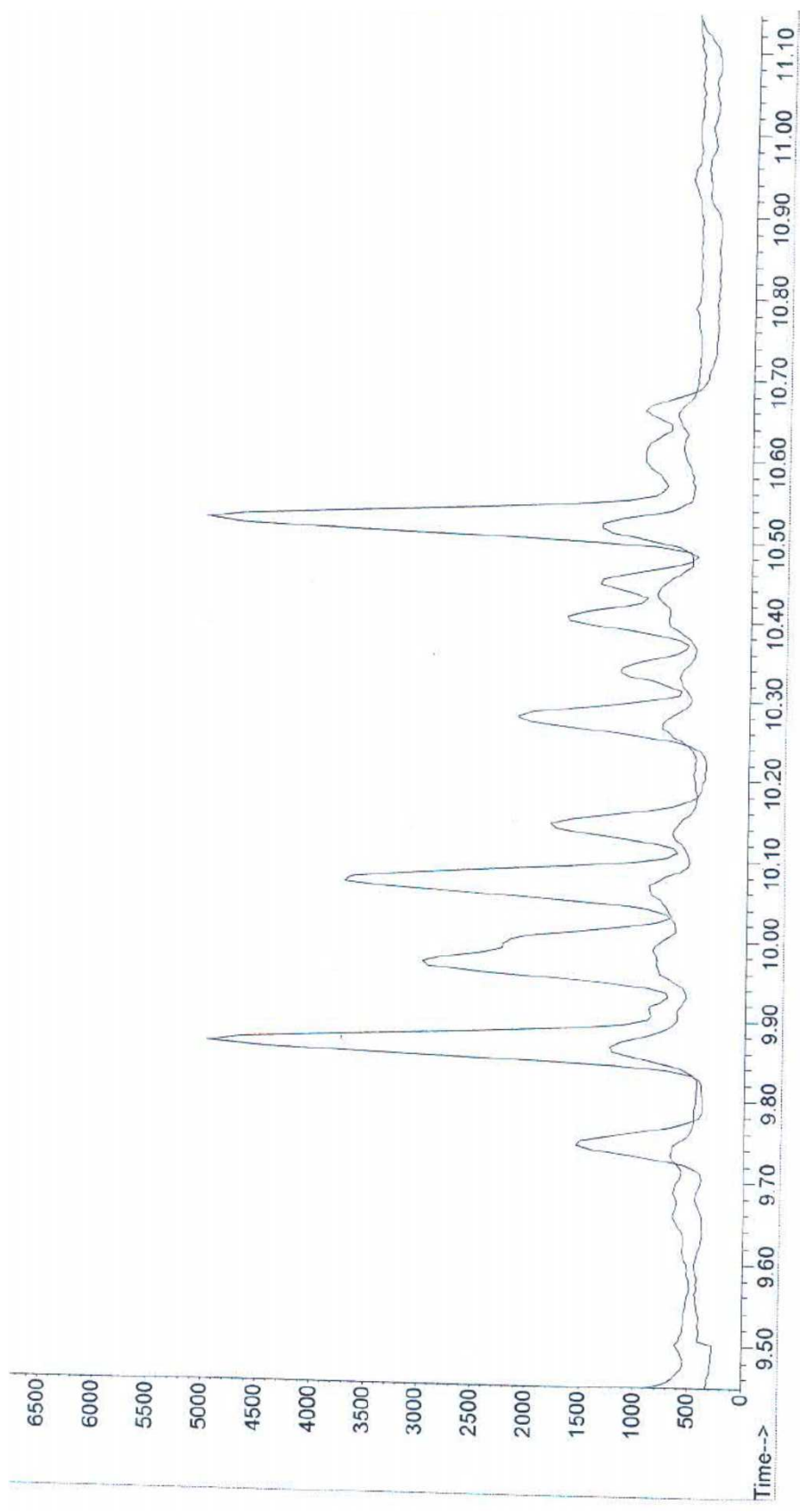
NPEO

NPEO (limite REACH 100 mg/Kg, tessile, 1000 mg/Kg, prodotti)

Supponiamo che venga richiesto un limite inferiore a 0.5 mg/Kg.

Il segnale riportato nella figura è quello di uno standard da 2.5 mg/Kg analizzato in GC-MS applicando il metodo UNI EN ISO 18218, mentre i risultati ottenuti su un campione (curva inferiore) danno 9 mg/Kg!

S.Matteoli, comunicazione personale



Il limite di legge dei composti organostagno è di 0,1 % (1000 ppm), come Sn, riferito a ciascun composto organostagno.

Alcune richieste arrivano ad imporre meno di 0.1 mg/Kg per ciascun composto (10000 volte meno!), a fronte di un limite ragionevole di 0.5 mg/Kg.