

ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ

Convegno
**Controllo di qualità nell'analisi del piombo
in carte e cartoni per alimenti**

Istituto Superiore di Sanità
Roma, 27 giugno 2001

Atti a cura di
Sergio Costantini e Pietro Rossi
Laboratorio di Tossicologia Applicata

ISSN 1123-3117

Rapporti ISTISAN
02/25

Istituto Superiore di Sanità

Convegno. Controllo di qualità nell'analisi del piombo in carte e cartoni per alimenti. Istituto Superiore di Sanità. Roma, 27 giugno 2001.

Atti a cura di Sergio Costantini e Pietro Rossi

2002, 89 p. Rapporti ISTISAN 02/25

Scopo del convegno, di cui si riportano gli atti, è mostrare gli aspetti più rilevanti del circuito di controllo di qualità del piombo. Il significato della presenza di un limite di piombo nelle carte destinate al contatto con alimenti risiede nel fatto che un materiale che non rispetta tale parametro può contenere altri contaminanti non prevedibili. La preparazione del campione da sottoporre alla determinazione è una fase molto delicata da non sottovalutare ai fini della correttezza del risultato analitico finale. La tecnica dell'assorbimento atomico a fornace di grafite è risultata la più utilizzata, in funzione delle buone accuratezza e sensibilità del metodo; tuttavia, numerosi fattori che possono influenzare negativamente questo tipo di analisi devono essere tenuti in considerazione. Data l'esistenza di un limite di legge, il problema non è solo quello di ottenere valori precisi e accurati, ma di prendere decisioni corrette in presenza di una variabilità di fondo non eliminabile. La statistica decisionale, attraverso un modello matematico, può fornire in questo caso un valido aiuto. L'idoneità dei materiali utilizzati in un circuito di controllo di qualità deve essere considerata come premessa essenziale alla valutazione dei risultati ottenuti, poiché la performance dei laboratori è influenzata dalla qualità del materiale utilizzato. Il saggio collaborativo espletato è stato articolato in maniera tale da proporre ai laboratori partecipanti campioni a difficoltà crescente.

Parole chiave: Piombo, Controllo di qualità, Assorbimento atomico.

Istituto Superiore di Sanità

Meeting. Quality control for the analysis of lead in papers and cardboards for food packaging. Istituto Superiore di Sanità. Rome, June 27, 2001.

Proceedings edited by Sergio Costantini and Pietro Rossi

2002, 89 p. Rapporti ISTISAN 02/25

Aim of the meeting, the proceedings of which are reported, is to point out the most relevant aspects of the quality control circuit of lead. The meaning of a legal limit of lead in papers for food packaging is based on the fact that a material having high amount of lead could potentially contain other contaminants. The sample preparation represents a very important step that must be carefully considered in order to have a correct final result. The atomic absorption graphite furnace resulted the most utilized technique, since it offers both good accuracy and sensitivity; nevertheless, numerous factors influencing the determination must be considered. Besides obtaining accurate values, as established by the Italian regulation, the problem is to take correct decisions in presence of a variability not eliminable; in this case, statistics can give a valid help by means of a mathematical model. The suitability of the materials used in a Quality control programme must be considered a parameter of capital importance, since the performance of the laboratories could be heavily influenced by the quality of samples. The collaborative trial has been carried out with the participation of 59 laboratories of the national service.

Key words: Lead, Quality control, Atomic absorption

Per informazioni su questo documento scrivere a: sergio.costantini@iss.it

Il rapporto è accessibile online dal sito di questo Istituto: www.iss.it/pubblicazioni.

INDICE

Indirizzo di benvenuto <i>Luciana Gramiccioni</i>	1
Articolazione del Programma di Controllo di Qualità del Piombo <i>Rosa Giordano</i>	2
Preparazione del materiale <i>Maria Ciprotti, Alessandra Sepe, Silvia Giamberardini, Federica Novelli</i>	6
Risultati del secondo ciclo del Programma di Controllo di Qualità del Piombo e valutazioni generali <i>Rosa Giordano, Laura Ciaralli, Maria Ciprotti, Alessandra Sepe, Pietro Rossi</i>	13
Considerazioni sulle possibili cause di errore nel dosaggio del piombo <i>Laura Ciaralli, Rosa Giordano, Pietro Rossi</i>	38
Preparazione del campione <i>Maria Rosaria Milana, Silvia Giamberardini, Pietro Rossi</i>	46
Problematiche connesse con la determinazione del piombo mediante assorbimento atomico <i>Alessandra Sepe, Maria Ciprotti, Pietro Rossi</i>	53
Applicabilità della spettrometria atomica a plasma induttivo e a plasma-massa per la valutazione della cessione di piombo da carte e cartoni per alimenti <i>Oreste Senofonte, Alessandro Alimonti, Pietro Rossi</i>	60
Superamento di un limite di legge: criterio operativo ad alto valore predittivo <i>Franco Taggi</i>	69
Appendice A Andamento dei risultati dei laboratori partecipanti al Programma CQPb	73

INDIRIZZO DI BENVENUTO

Luciana Gramiccioni

Laboratorio di Tossicologia Applicata, Istituto Superiore di Sanità

Questo incontro si collega ad altri fatti negli anni passati e presenta un carattere particolare, dato che abbiamo ricevuto molte richieste di partecipazione anche da parte di laboratori privati; purtroppo siamo stati costretti a non accettarle, in quanto era nostra intenzione dare a questa riunione una particolare veste di verifica tra noi, di quello che è stato fatto insieme in questi ultimi anni.

Abbiamo ritenuto utile confrontarci di nuovo sulle procedure operative e strumentali per la determinazione del piombo nelle carte e cartoni, e quindi su tutti i diversi passaggi dell'analisi, dalla preparazione del campione alla determinazione strumentale, nonché sui passaggi critici per arrivare al dato finale.

Voglio ringraziare tutti i partecipanti al programma per il lavoro svolto in questi cinque anni di collaborazione, unitamente ai colleghi del laboratorio coinvolti nella problematica, i quali hanno contribuito alla realizzazione di questo lavoro.

Noi crediamo molto in questo tipo di attività, ed è un qualcosa in cui l'Istituto Superiore di Sanità (ISS) ha creduto e continua a credere, anche in questo momento in cui la sua veste sta cambiando profondamente.

Voi saprete, infatti, che l'ISS dall'aprile 2001 non è più un istituto statale, ma è stato trasformato in ente pubblico; comunque, anche in questo nuovo contesto, resta sempre il nostro grande interesse verso questo tipo di attività.

In particolare, anche nei vostri confronti, noi siamo particolarmente attenti perché vorremmo, e credo che questa sia una ambizione che anche le Autorità stanno portando avanti e coltivando, creare dei laboratori ad alta specializzazione in alcuni particolari settori. Personalmente, ritengo sia un dispendio forse inutile di energie pretendere che tutti i laboratori si dedichino in tutti i settori applicativi a 360°, perché questo va naturalmente a discapito della specializzazione, portando peraltro ad un dispendio economico per quanto riguarda le attrezzature.

L'ideale sarebbe che un certo numero di laboratori acquisisse esperienza in particolari settori analitici, al fine di costituire centri di riferimento verso cui convogliare particolari problematiche.

Avere avuto la possibilità di confrontarsi l'uno con l'altro e avere migliorato la propria performance, costituisce un patrimonio che non dobbiamo assolutamente mandare disperso.

In particolare, per quanto riguarda l'aspetto del piombo nelle carte, argomento al quale mi sento particolarmente legata, in quanto sui materiali a contatto con gli alimenti ho passato più di trent'anni della mia vita, la valutazione di questo parametro si è rivelata la più significativa nei confronti della qualità del prodotto. Bisogna però fare molta attenzione perché la mancanza di una tolleranza analitica prevista per legge per il piombo, può portare a volte, in fase di revisione di analisi, a dover prendere decisioni difficili in funzione di discordanze molto piccole rispetto al limite fissato.

Quindi, la valutazione del dato analitico prodotto, attraverso questo tipo di circuiti di analisi, rappresenta il migliore mezzo per giungere ad una armonizzazione dei vari problemi.

Spero che il lavoro svolto in questo incontro permetta a tutti di uscire con l'acquisizione di maggiori competenze.

ARTICOLAZIONE DEL PROGRAMMA DI CONTROLLO DI QUALITÀ DEL PIOMBO

Rosa Giordano

Laboratorio di Tossicologia Applicata, Istituto Superiore di Sanità

La partecipazione a prove comparative è sempre stata per un laboratorio partecipante un momento importante per la verifica della qualità dei dati prodotti; tale partecipazione è divenuta un requisito quasi obbligatorio per i laboratori pubblici, in relazione alla necessità di uniformarsi alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025 del novembre 2000 (1), che tratta dei “Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e taratura”. In tale norma, le prove interlaboratorio occupano un posto di rilievo, in quanto sono considerate sia nel capitolo “Requisiti gestionali” (argomento esaminato dalla Direzione del Laboratorio in sede di Riesame del Sistema, punto 4.14), sia nel capitolo riguardante i “Requisiti tecnici”; in quest’ultimo, la partecipazione a circuiti di qualità viene citata fra i mezzi che un laboratorio può utilizzare per monitorare la validità delle prove eseguite (punto 5.9, Assicurazione della qualità dei risultati di prova e taratura) o per la validazione di un metodo non normalizzato (punto 5.4.5, Validazione dei metodi).

Il programma di Controllo della Qualità del Piombo (CQPb) è nato dalla esigenza di armonizzare le modalità di esecuzione dell’analisi del piombo in carte e cartoni per alimenti, esigenza evidenziatasi alcuni anni fa durante un incontro sull’argomento organizzato dall’Istituto Superiore di Sanità (ISS). Pertanto, il programma è stato articolato in modo da aiutare ogni laboratorio nella ottimizzazione della metodica analitica applicata. Come risulta dalla Tabella 1, si è cercato innanzi tutto di scindere le due fasi dell’analisi, ovvero la preparazione del campione dalla successiva determinazione strumentale.

Tabella 1. Articolazione del programma CQPb

Codice invio	Campioni		
	n.	natura	livello di concentrazione
<i>Prima fase</i>			
I	3	soluzioni acetiche	25, 60, 85 µg/l
II	3	soluzioni acetiche	30, 40, 70 µg/l
III	3	soluzioni di contatto	30, 60, 240 µg/l
IV	3	soluzioni di contatto(+ standard 1 mg/l)	40, 70, 80 µg/l
<i>Seconda fase</i>			
V	3	soluzioni di contatto	50, 50, 70 µg/l
VI	3	soluzioni di contatto	55, 70, 77 µg/l
VII	3	provini	4,5 µg/dm ²
VIII	6	provini	a) 2,8 µg/dm ² b) ≤2 µg/dm ²
IX	6	provini	a) 2,6 µg/dm ² b) 3,3 µg/dm ²

Per un approccio più immediato e proficuo, il saggio è iniziato con l'invio di semplici soluzioni acetiche di piombo piuttosto che con un campione vero e proprio, onde eliminare le potenziali cause di errore connesse con la preparazione del campione ed evidenziare solo quelle legate alla misura. Quindi, due prove hanno riguardato soluzioni standard di piombo in acido acetico al 3%, mentre i campioni delle successive, fino al sesto invio, erano costituiti da soluzioni acetiche provenienti da contatto con cartone per pizza. Sulla base dei risultati ottenuti sulle prime quattro serie di campioni, la necessità di ritardare ulteriormente la spedizione di provini di carta e proseguire ancora con soluzioni di contatto è emersa durante un incontro con i partecipanti al saggio; ciò allo scopo di fornire l'opportunità, a chi lo avesse ritenuto necessario, di ottimizzare ulteriormente la determinazione strumentale alla luce delle problematiche discusse. Successivamente, dal settimo invio in poi, si è passati all'esame di provini costituiti da cartone per pizza, fornendo così il mezzo per verificare l'intera procedura analitica.

Per quanto riguarda la scelta dei livelli di piombo, si è cercato di creare situazioni di difficoltà crescente nel tempo, che hanno visto le concentrazioni tendere sempre di più al valore del limite di legge (60 µg/l nelle soluzioni, 3 µg/dm² nel cartone). L'invio di livelli di concentrazione ripetuti è stato effettuato allo scopo di permettere ad ogni laboratorio di valutare riproducibilità e ripetibilità del proprio metodo.

La Tabella 2 riporta tutti i partecipanti alla seconda fase, ma è opportuno precisare che nel corso dell'esercizio alcuni laboratori hanno rinunciato alla partecipazione e altri sono entrati a far parte del programma.

Tabella 2. Elenco delle strutture sanitarie partecipanti alla seconda fase del programma

Regione	Struttura sanitaria
Piemonte	ARPA Piemonte Dip. Subprov. di Torino ARPA Dipartimento di Vercelli
Lombardia	ASL della prov. di Como Unità Operativa Chimica ASL di Brescia PMIP Unità Operativa Chimica ASL 1 PMIP U.O Chimica di Parabiago (MI) AUSSL 12 di Bergamo PMIP Unità Operativa Chimica AZ. USSL 21 PMIO Unità Operativa Chimica di Mantova AZ. USSL 15 Unità Operativa Chimica PMIP di Darfo B.T. (BS) PMIP Unità Operativa Chimica AZ USSL 42 di Pavia PMIP USSL 23 di Cremona PMIP di Varese - Unità Operativa Chimica USSL 38 Milano PMIP
Trentino-Alto Adige	APPA Laboratorio Analisi Alimenti di Bolzano APPA Settore Laboratori e Controlli di Trento
Veneto	AULSS 12 Veneziana PMP di Venezia Sezione Chimica PMP ULSS 3 di Belluno ULSS 16 PMP Sezione Chimico Ambientale – Padova ULSS 18 Rovigo PMP Sez. Chim. Amb.le
Friuli-Venezia Giulia	ASS 2 "Isontina" PMP – Serv. Chim. Amb. di Gorizia Dip. Prevenzione A.A.S. 1 "Triestina" Unità Operativa Chimico Ambientale PMP ASS 4 "Medio Friuli" di Udine PMP ASS 6 "Friuli Occidentale" di Pordenone
Liguria	ARPAL Lab. Chimico Dip. Provincia di Genova Laboratorio Chimico Dip. Provincia Savona

continua

continua

Regione	Struttura sanitaria
Emilia Romagna	ARPA Sezione di Parma ARPA Area Funzione Alimenti, Sezione Provinciale di Piacenza ARPA Dipartimento di Ravenna ARPA Sezione Provinciale di Modena ARPA Sezione Provinciale di Ferrara Dip. Tecnico ARPA Sezione Provinciale di Forlì-Cesena PMP AUSL di Reggio Emilia
Toscana	ARPAT Dipartimento Provinciale di Lucca ARPAT Dipartimento Provinciale di Pisa ARPAT di Firenze
Umbria	USL 4 PMP Unità Operativa di Toss. Ind. di Terni USL 2 LMESP Laboratorio Chimico di Perugia
Marche	AUSL 1 SMSP di Pesaro USL 9 Regione Marche SMSP di Macerata Area Chimica USL 13 Lab. Multizonale di Ascoli Piceno
Lazio	ARPA Lazio Sede di Viterbo ASL Latina SIP-SIAN Dipartimento Prevenzione PMP AUSL Roma B
Abruzzo	PMIP Settore Chimico Ambientale Sezione Alimenti di Chieti USL 4 PMIP di L'Aquila
Molise	ASL 3 "Centro Molise" PMIP di Isernia ASL 3 "Centro Molise" PMIP di Campobasso
Campania	ASL 1 Lab. Chimico di Napoli Ex LIP – ASL BN 1 Benevento
Puglia	ASL BA 4 PMP Settore Chimico Ambientale Tossicologico di Bari AUSL BR/1 PMP di Brindisi Servizio Chimico
Basilicata	AUSL 4 Settore Chimico di Matera PMIP ASL 2 di Potenza
Calabria	ASL 7 di Catanzaro PMP Settore Chimico ASL 4 di Cosenza
Sicilia	AUSL 8 di Siracusa Laboratorio d'Igiene e Profilassi ASL 6 di Palermo Laboratorio d'Igiene e Profilassi Settore Metalli
Sardegna	AUSL 8 PMIP di Cagliari AUSL 1 PMP di Sassari USL 5 di Oristano PMP Area

Nella Figura 1 viene mostrata la distribuzione regionale delle strutture sanitarie partecipanti al programma.

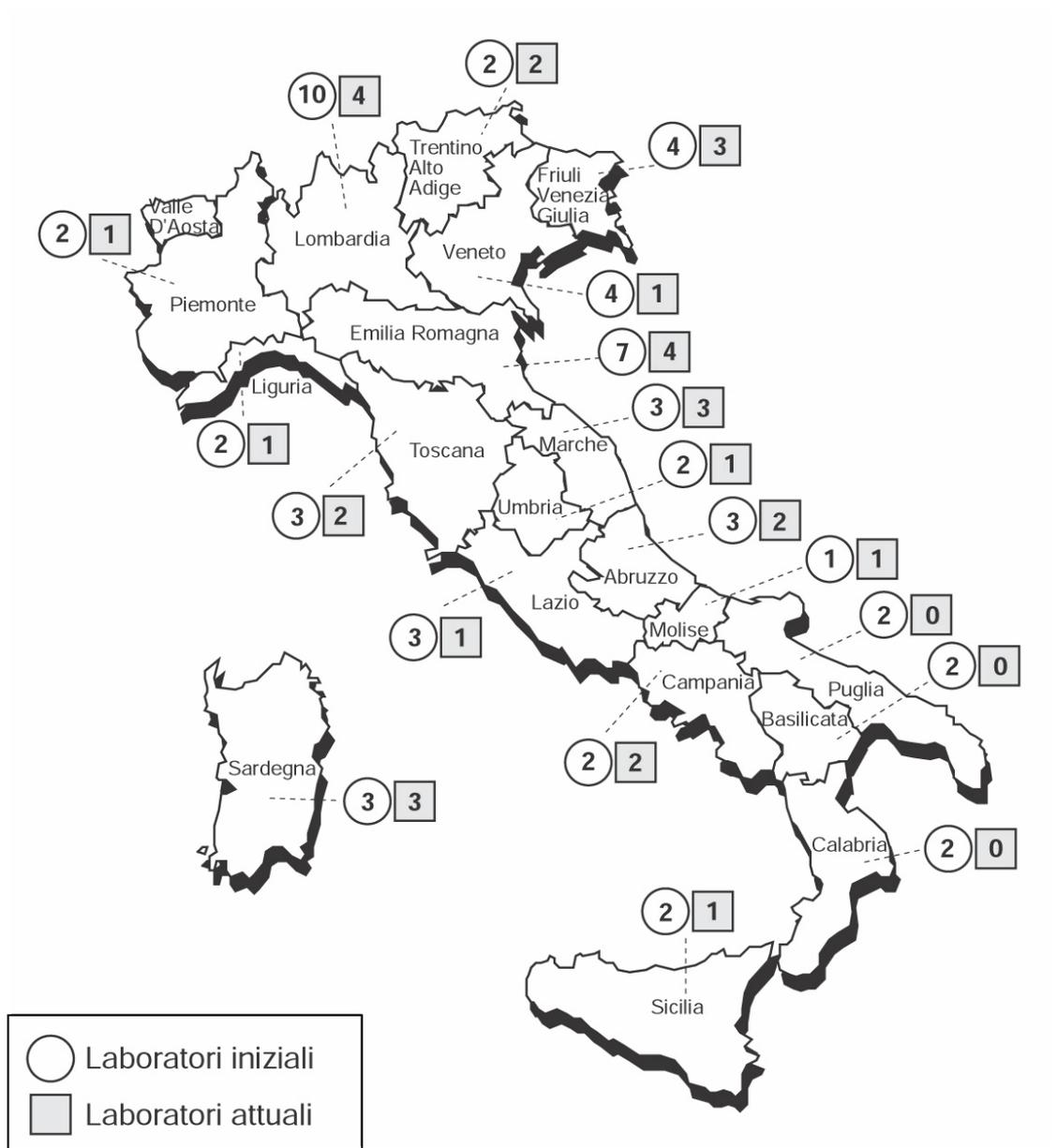


Figura 1. Distribuzione regionale dei laboratori partecipanti

Bibliografia

1. Ente Italiano di Unificazione. *Norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025 - Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova*. Milano: UNI; 2000.

PREPARAZIONE DEL MATERIALE

Maria Ciprotti, Alessandra Sepe, Silvia Giamberardini, Federica Novelli
Laboratorio di Tossicologia Applicata, Istituto Superiore di Sanità

Nel Rapporto ISTISAN 98/8 (1), è stata ampiamente descritta la preparazione del materiale utilizzato per il controllo di qualità fino ad allora effettuato, cioè soluzioni di piombo in acido acetico e soluzioni di contatto ricavate dal trattamento della carta per alimenti. A partire dal VII invio del programma, abbiamo invece spedito campioni di carta sui quali effettuare l'analisi completa, dalla preparazione del contatto al dosaggio finale del piombo.

Allo scopo di riprodurre una situazione reale di analisi, abbiamo inizialmente tentato di utilizzare campioni di carta provenienti direttamente dalla produzione e che fossero caratterizzati da una buona riproducibilità di comportamento al contatto con l'acido acetico. Purtroppo, le campionature esaminate, destinate ad altri usi e considerate di qualità omogenea dal produttore per quanto riguarda alcuni parametri, non sono invece risultate idonee ai nostri scopi, sia per quanto riguarda i livelli di piombo rilasciato, sia per la scarsa riproducibilità del rilascio (Tabella 1).

Tabella 1. Riproducibilità del rilascio di piombo da campioni di carta

Campione di carta	Concentrazioni di piombo ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	Coefficiente di variazione (CV) (%)
A	$X_5 = 1,65 \pm 0,12$	7,2
B	$X_5 = 1,43 \pm 0,12$	8,4
C	$X_5 = 4,16 \pm 0,19$	4,6
C ₁	$X_{40} = 2,66 \pm 0,36$	13,5

I risultati delle carte A, B, C rappresentano il contenuto di piombo rilasciato da 5 provini ritagliati dallo stesso foglio. Come si può vedere, i primi due tipi di carta sono caratterizzati da una scarsa riproducibilità, mentre invece il terzo tipo è caratterizzato da un valore di deviazione standard accettabile; a questo punto, è stato necessario confermare il dato ottenuto su un numero superiore di fogli, allo scopo di accertare l'effettiva omogeneità dei campioni che sarebbero poi stati utilizzati nel circuito. Si può invece vedere dai risultati ottenuti su 40 provini (campione C₁), successivamente preparati, come la situazione sia purtroppo nettamente peggiorata.

In considerazione quindi dei risultati ottenuti e della difficoltà che abbiamo riscontrato nel cercare presso i produttori un materiale adatto allo scopo, dovendo tra l'altro spiegare e far capire le motivazioni e le esigenze della richiesta, abbiamo ritenuto più proficuo tentare di risolvere il problema in laboratorio aggiungendo il livello di piombo desiderato ad una carta che avesse un contenuto endogeno di elemento molto basso e omogeneo all'interno della campionatura. Pertanto, abbiamo analizzato vari cartoni per pizza reperibili sul mercato, per individuarne una partita con un contenuto di piombo rilasciabile inferiore al limite di quantificazione strumentale (2,2 ppb). Individuato il tipo di carta idoneo, ne abbiamo acquistato la quantità ritenuta sufficiente e abbiamo effettuato il controllo della sua omogeneità.

Poiché si trattava di cartoni per pizza, abbiamo provato l'omogeneità all'interno di uno stesso foglio e tra fogli diversi. Per tutti i provini esaminati, costituenti il 20% della partita

analizzata, è stato misurato un valore di piombo rilasciato inferiore o uguale al limite di quantificazione di $0,1 \mu\text{g}/\text{dm}^2$.

Dopo la fase di reperimento del materiale, siamo passati alla fase della preparazione dei livelli scelti, depositando, goccia a goccia, soluzioni a concentrazioni note di piombo direttamente sul provino già tagliato a misura. A questo punto sono emersi alcuni problemi: dopo una serie di prove, abbiamo notato che la difficile bagnabilità della carta da parte di una soluzione acquosa di piombo rendeva particolarmente lunghi i tempi di asciugatura del provino, con conseguente rischio di contaminazione; inoltre, l'uso dell'acqua, come mezzo disperdente, tendeva a rovinare visibilmente il provino.

Abbiamo quindi pensato di diminuire la tensione superficiale del mezzo disperdente per facilitare la penetrazione della soluzione nella struttura del cartone. A tal fine, è stata utilizzata una soluzione alcolica (alcol etilico) di piombo; si è così facilitata la bagnabilità del cartone ottenendo contemporaneamente una sostanziale diminuzione del tempo di asciugatura.

L'uso dell'alcol etilico ha determinato però una certa difficoltà nella misura della soluzione da aggiungere, operazione che deve essere effettuata con particolare precisione allo scopo di ridurre la variabilità tra i provini. Fra le varie soluzioni tecniche possibili, abbiamo pensato di verificare i risultati che si sarebbero ottenuti con una buretta di precisione (Figura 1) che risultava un mezzo di agevole uso in relazione all'elevato numero di provini da preparare.

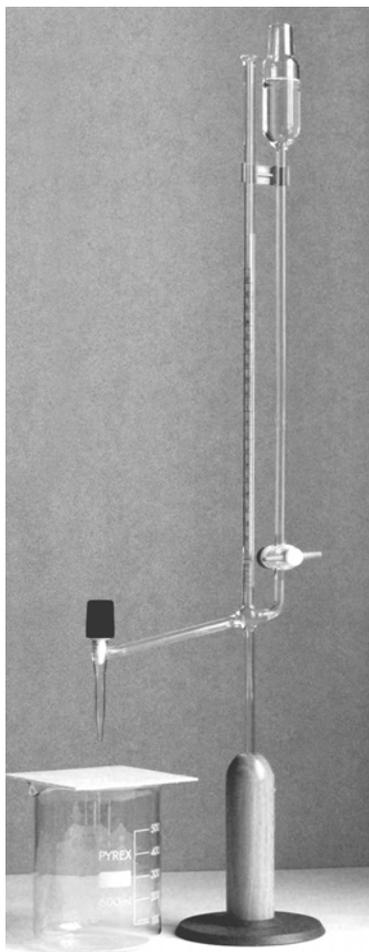


Figura 1. Microburetta di precisione secondo Bang

Per conciliare l'esigenza di accuratezza e precisione con la semplicità di uso, è stata utilizzata una microburetta da 2 ml con tolleranza di $\pm 0,01$ ml (10 μ l) e tempi di attesa di 30 s.

Come possiamo vedere (Figura 2), la microburetta è dotata di un rubinetto a spillo che migliora la riproducibilità del volume della goccia; inoltre, il serbatoio e il rubinetto a caricamento dal basso ne facilitano il riempimento, senza formazione di bolle di aria, in considerazione della sezione interna molto piccola di 3 mm. In funzione dei volumi molto bassi, è ovviamente dotata di linea Schellbach.

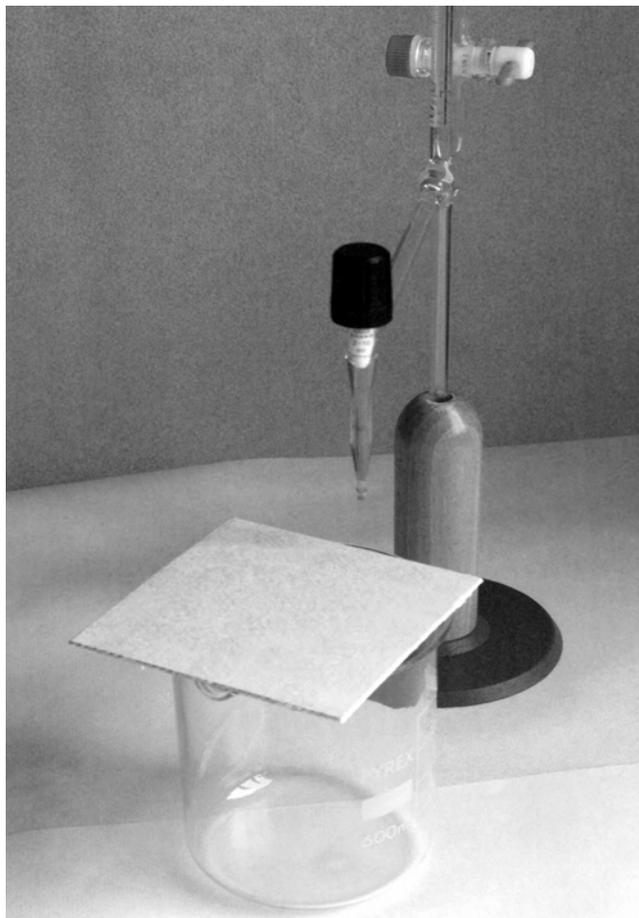


Figura 2. Particolare del rubinetto di gocciolamento

Per avere un'idea più precisa delle dimensioni, la buretta è alta 44 cm, il tratto graduato è di 22 cm, l'insieme di colonna + serbatoio è alto 47 cm.

Nella Figura 3 è mostrato un provino con l'evidenza di alcune gocce depositate. In questo caso è stato volutamente aggiunto un quantitativo parziale di soluzione per mostrare l'effetto della bagnabilità della soluzione alcolica, in quanto l'intero volume previsto (1 ml) avrebbe bagnato totalmente il provino e non si sarebbe notato l'effetto della deposizione.

Ogni provino è stato contaminato poggiandolo su un becker in modo da renderlo stabile durante la deposizione e, soprattutto, per limitare la superficie di contatto tra il mezzo di appoggio e il provino stesso, al fine di evitare eventuali fenomeni di contaminazione.

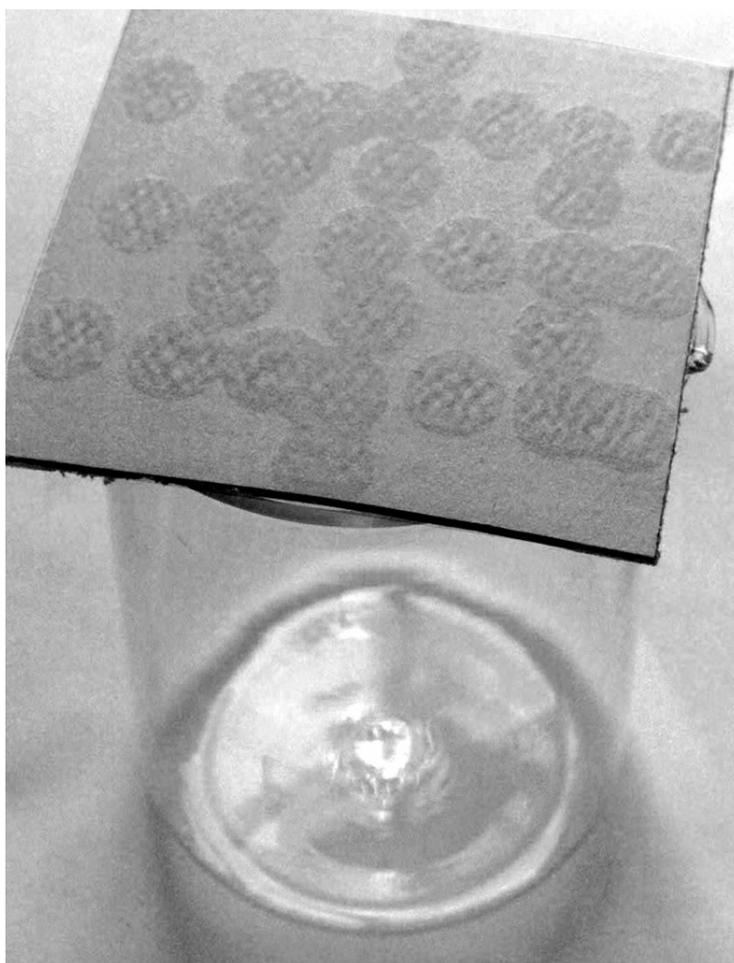


Figura 3. Particolare della deposizione delle gocce

Anche il processo di asciugatura dei provini è stato eseguito poggiandoli su bicchieri di plastica monouso.

Stabilite quindi le condizioni operative, è stata verificata la riproducibilità dell'intero procedimento di preparazione. A tale scopo, un millilitro di soluzione alcolica (40% v/v) a concentrazione nota di piombo è stata addizionata, goccia a goccia, ad ogni provino, il quale è stato successivamente lasciato ad asciugare in ambiente chiuso. È stata quindi effettuata una prima valutazione del rilascio percentuale del piombo aggiunto, e della riproducibilità della resa (Tabella 2).

Tabella 2. Resa % del rilascio di piombo dai provini addizionati

Provino	Pb aggiunto (μg)	Recupero (μg)	Resa %
1	6,0	3,4 \pm 0,08 (CV=2,4 %)	56,5
2	15,0	8,6 \pm 0,21 (CV=2,4 %)	57,3
3	20,0	10,6 \pm 0,35 (CV=3,3%)	53,3

A tal fine, 3 gruppi di 6 provini ciascuno sono stati addizionati di quantità diverse di piombo; successivamente, è stato eseguito il contatto come da metodo ufficiale, determinando poi l'elemento rilasciato nella soluzione mediante spettrometria di assorbimento atomico (Electro-Thermal Atomizer - Atomic Absorption Spectroscopy, ETA-AAS).

Dai risultati ottenuti si evince che:

- il piombo aggiunto non è totalmente ceduto;
- la costanza della cessione, data dal coefficiente di variazione percentuale, è tale da fornire al metodo una buona riproducibilità; bisogna infatti considerare che una imprecisione intorno al 3% è comprensiva sia della imprecisione del processo di contaminazione del provino, sia di quella di tutto il procedimento analitico.

I risultati sono stati considerati soddisfacenti innanzi tutto per la riproducibilità ottenuta, che in un materiale da esercizio risulta un parametro molto importante. Relativamente al problema della resa, il fatto che questa non sia stata completa non ha destato perplessità, in quanto generalmente il piombo rilasciato in acido acetico da un cartone non costituisce il piombo totale presente nel provino; pertanto, si può affermare che, alle nostre condizioni di lavoro, l'elemento aggiunto si comporta in maniera simile a quello endogeno; situazione peraltro auspicabile nella preparazione di un materiale fortificato.

Poiché con questo tipo di procedimento ogni campione deve essere preparato individualmente, e dato che per motivi di numerosità tutti i provini non potevano essere preparati da un solo operatore, il passo successivo è stato quello di verificare l'intercambiabilità di più operatori, il cui numero si è in ogni caso cercato di mantenere basso.

A tal fine, è stato misurato mediante ETA-AAS il valore della concentrazione di una soluzione di piombo preparata da quattro diversi operatori, dispensando in un matraccio dalla microburetta gli stessi volumi di soluzione alcolica utilizzati per la preparazione dei provini. Le soluzioni sono state quindi portate a volume per pesata per ridurre al massimo il contributo di altre incertezze dovute alla imprecisione individuale dell'operatore (Tabella 3).

Tabella 3. Verifica della costanza delle preparazioni tra diversi operatori

Operatore	Concentrazione trovata	CV %
1	75,2 ± 0,8 ppb	1,1
2	75,0 ± 1,2 ppb	1,6
3	74,4 ± 0,9 ppb	1,2
4	75,0 ± 0,7 ppb	0,9
Media	75,0 ± 0,45 ppb	0,6

Come si può vedere, anche in questo caso i risultati sono stati considerati molto soddisfacenti, in quanto il valore dell'imprecisione di ogni operatore e tra operatori differenti è risultata ampiamente entro il valore dell'imprecisione del metodo. È doveroso sottolineare che le prove di intercambiabilità sono state eseguite con quattro operatori, ma di fatto la contaminazione dei provini è stata eseguita da tre operatori nel VII e VIII invio, e da soli due operatori nel IX invio.

Tutto quanto fino ad ora illustrato rappresenta il lavoro preliminare volto a conferire ai provini preparati le caratteristiche di qualità necessarie al materiale da utilizzare nel nostro esercizio.

Gli ultimi tre invii sono stati caratterizzati dalla spedizione dei provini da noi precedentemente contaminati. Prima della spedizione ai vari laboratori partecipanti, i campioni,

una volta contaminati e lasciati asciugare in ambiente chiuso, sono stati singolarmente imbustati e randomizzati, per evitare di prelevare campioni preparati da uno stesso operatore. Il 20% dei campioni contaminati, prelevato sempre in maniera random, è stato sottoposto a contatto con acido acetico al 3% al fine di determinare il contenuto di piombo.

A titolo di esempio, i risultati ottenuti sui provini dell'VIII invio, da noi controllati, sono presentati nella Tabella 4 e nella Figura 4; in quest'ultima è anche mostrato il confronto tra due apparecchiature differenti (Varian 300 e Perkin Elmer 5100).

Tabella 4. Risultati sui provini di controllo dell'VIII invio

Provino	Varian 300		Perkin Elmer 5100	
	Pb (ppb)	Pb ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)	Pb (ppb)	Pb ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)
1	56,6	2,83	56,6	2,83
2	56,4	2,82	57,0	2,85
3	56,2	2,81	56,0	2,80
4	56,7	2,84	54,6	2,73
5	56,3	2,82	56,0	2,80
6	54,6	2,73	56,2	2,81
7	56,5	2,83	56,6	2,83
8	55,8	2,79	57,0	2,85
9	56,5	2,83	58,0	2,90
10	55,6	2,78	54,2	2,71
11	54,9	2,75	54,0	2,70
12	55,5	2,78	56,8	2,84
13	52,6	2,63	54,9	2,75
14	54,5	2,73	55,0	2,75
15	54,0	2,70	55,2	2,76
16	55,5	2,78	54,9	2,75
17	55,7	2,79	56,0	2,80
18	56,4	2,82	57,6	2,88
19	56,5	2,83	57,6	2,88
20	60,6	3,03	59,4	2,97
21	58,4	2,92	56,2	2,81
22	56,4	2,82	53,8	2,69
23	55,3	2,77	52,9	2,65
24	58,9	2,95	56,4	2,82
25	56,3	2,82	53,0	2,65
26	55,8	2,79	52,2	2,61
27	54,5	2,73	52,4	2,62
28	54,3	2,72	50,6	2,53
29	54,7	2,74	55,2	2,76
30	56,4	2,82	52,2	2,61
31	54,5	2,73	54,0	2,70
32	55,7	2,79	55,2	2,76
33	57,1	2,86	55,6	2,78
34	57,2	2,86	57,4	2,87
35	54,7	2,74	56,0	2,80
36	54,3	2,72	54,4	2,72
37	53,9	2,70	54,6	2,73
38	55,7	2,79	56,9	2,85
39	54,5	2,73	54,4	2,72
40	53,2	2,66	53,2	2,66
Media	55,7	2,8	55,3	2,8
Deviazione standard (DS)	1,50	0,08	1,85	0,09
Mediana	55,7	2,8	55,2	2,8

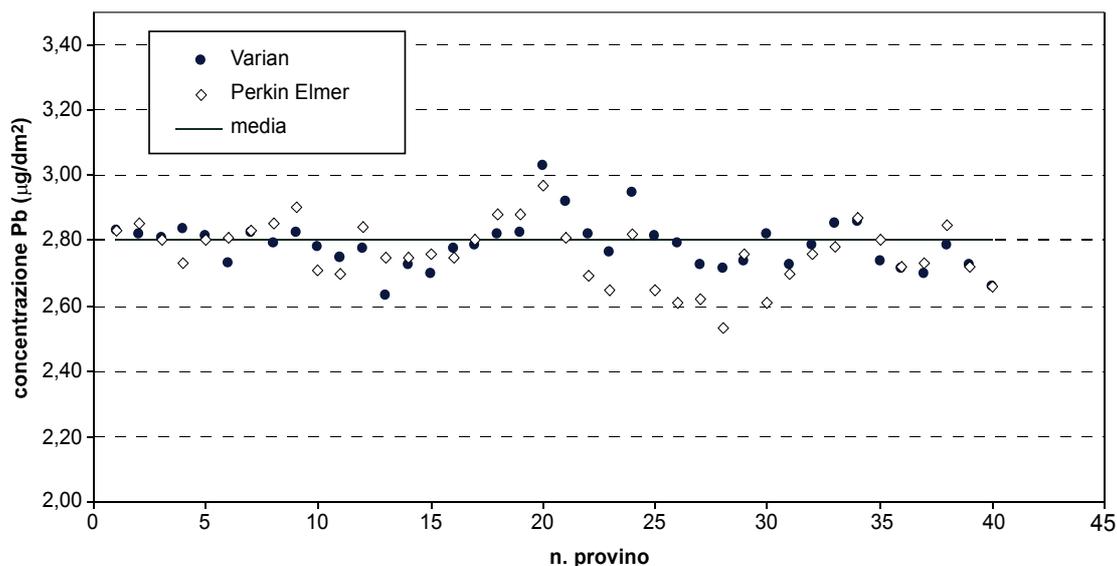


Figura 4. Risultati sui provini di controllo dell'VIII invio: confronto tra due differenti soluzioni strumentali

Si può vedere come l'andamento di questi provini sia compreso nell'intorno $\pm 0,2 \mu\text{g}/\text{dm}^2$, corrispondente a 4 ppb nella soluzione, rispetto ad un valore medio di $2,8 \mu\text{g}/\text{dm}^2$ (il valore atteso). Considerando che la precisione o ripetibilità di un parametro è definita dalla deviazione standard percentuale, in questo caso possiamo considerare, dato il basso valore di $\text{CV}\% = 2,8\%$, che la ripetibilità del nostro intero processo di preparazione del materiale sia più che soddisfacente per i nostri scopi.

Riferimenti bibliografici

1. Costantini S, Giordano R (Ed.). *Giornata di studio. La determinazione del piombo in carte e cartoni per alimenti. Istituto Superiore di Sanità. Roma, 27 novembre 1997*. Roma: Istituto Superiore di Sanità; 1998. (Rapporti ISTISAN 98/8).

RISULTATI DEL SECONDO CICLO DEL PROGRAMMA DI CONTROLLO DI QUALITÀ DEL PIOMBO E VALUTAZIONI GENERALI

Rosa Giordano, Laura Ciaralli, Maria Ciprotti, Alessandra Sepe, Pietro Rossi
Laboratorio di Tossicologia Applicata, Istituto Superiore di Sanità

La seconda fase del programma di Controllo di Qualità del Piombo (CQb) è stata caratterizzata da cinque spedizioni di campioni, costituiti rispettivamente da soluzioni (primi due invii) e da provini di cartone (ultimi tre invii). Ad ogni spedizione sono stati proposti ai laboratori partecipanti tre distinti campioni, con l'eccezione dell'ultimo invio che prevedeva sei campioni, per un totale complessivo di diciotto nel corso del secondo ciclo. Al fine di mantenere un filo logico dall'inizio del programma, le spedizioni di questo secondo ciclo sono state contrassegnate rispettivamente come V, VI, VII, VIII e IX invio. L'articolazione dettagliata della seconda fase viene appresso descritta:

- *V invio di campioni*
 - Tipologia del campione: soluzioni acetiche da contatto con cartone
 - Laboratori partecipanti: 59
 - Risposte pervenute: 52 (88,1%)

 - Caratteristiche del campione 1:
 - concentrazione attesa: 50 µg/l
 - media di tutti i risultati: $45,2 \pm 17,4$ µg/l e CV 38,5% (mediana: 46,8)
 - media dei risultati compresi nell'intervallo $\bar{X} \pm 1$ DS (27,8-62,6 µg/l): $46,3 \pm 9,6$ µg/l e CV 20,7% (mediana: 47,2)

 - Caratteristiche del campione 2:
 - concentrazione attesa: 50 µg/l
 - media di tutti i risultati: $44,8 \pm 16,6$ µg/l e CV 37,0% (mediana: 46,9)
 - media dei risultati compresi nell'intervallo $\bar{X} \pm 1$ DS (28,2-61,4 µg/l): $46,5 \pm 7,2$ µg/l e CV 15,5% (mediana: 47,2)

 - Caratteristiche del campione 3:
 - concentrazione attesa: 70 µg/l
 - media di tutti i risultati: $64,7 \pm 24,9$ µg/l e CV 38,5% (mediana: 66,4)
 - media dei risultati compresi nell'intervallo $\bar{X} \pm 1$ DS (39,8 - 89,6 µg/l): $66,1 \pm 10,1$ µg/l e CV 15,3% (mediana: 66,5)

- *VI invio di campioni*
 - Tipologia del campione: soluzioni acetiche da contatto con cartone
 - Laboratori partecipanti: 58
 - Risposte pervenute: 48 (82,7%)

- Caratteristiche del campione 1:
 - concentrazione attesa: 55 µg/l
 - media di tutti i risultati: $53,8 \pm 11,9$ µg/l e CV 22,1% (mediana: 54,0)
 - media dei risultati compresi nell'intervallo $\bar{X} \pm 1$ DS (41,9-65,7 µg/l): $54,6 \pm 6,1$ µg/l e CV 11,2% (mediana: 54,2)
 - Caratteristiche del campione 2:
 - concentrazione attesa: 70 µg/l
 - media di tutti i risultati: $70,6 \pm 22,8$ µg/l e CV 32,3% (mediana: 70,4)
 - media dei risultati compresi nell'intervallo $\bar{X} \pm 1$ DS (47,8-93,4 µg/l): $70,3 \pm 9,1$ µg/l e CV 12,9% (mediana: 70,7)
 - Caratteristiche del campione 3:
 - concentrazione attesa: 77 µg/l
 - media di tutti i risultati: $75,6 \pm 16,9$ µg/l e CV 22,4% (mediana: 76,8)
 - media dei risultati compresi nell'intervallo $\bar{X} \pm 1$ DS (58,7-92,5 µg/l): $76,4 \pm 8,0$ µg/l e CV 10,5% (mediana: 76,5)
- *VII invio di campioni*
 - Tipologia del campione: provino di cartone
 - Laboratori partecipanti: 58
 - Risposte pervenute: 39 (67,2%)
 - Caratteristiche dei campioni 1, 2 e 3 (tre provini a concentrazione uguale):
 - concentrazione attesa: 4,5 µg/dm²
 - media di tutti i risultati: $4,5 \pm 1,6$ µg/dm² e CV 35,5% (mediana: 4,2)
 - media dei risultati compresi nell'intervallo $\bar{X} \pm 1$ DS (2,9-6,1 µg/dm²): $4,2 \pm 0,7$ µg/l e CV 16,7% (mediana: 4,2)
 - *VIII invio di campioni*
 - Tipologia del campione: provino di cartone
 - Laboratori partecipanti: 52
 - Risposte pervenute: 35 (67,3%)
 - Caratteristiche dei campioni 1, 2 e 3 (tre provini a concentrazione uguale):
 - concentrazione attesa: 2,8 µg/dm²
 - media di tutti i risultati: $2,5 \pm 0,8$ µg/dm² e CV 32,0% (mediana: 2,5)
 - media dei risultati compresi nell'intervallo $\bar{X} \pm 1$ DS (1,7-3,3 µg/dm²): $2,6 \pm 0,4$ µg/l e CV 5,4% (mediana: 2,5)
 - *IX invio di campioni*
 - Tipologia del campione: provino di cartone
 - Laboratori partecipanti: 38
 - Risposte pervenute: 36 (94,7%)

- Caratteristiche dei campioni 1, 2 e 3 (tre provini a concentrazione uguale, contrassegnati da colore verde):
 - concentrazione attesa: 3,3 µg/dm²
 - media di tutti i risultati: 3,2 ± 0,8 µg/dm² e CV 25,0% (mediana: 3,2)
 - media dei risultati compresi nell'intervallo $\bar{X} \pm 1$ DS (2,4-4,0 µg/dm²): 3,2 ± 0,3 µg/l e CV 9,6% (mediana: 3,2)

- Caratteristiche dei campioni 1, 2 e 3 (tre provini a concentrazione uguale, contrassegnati da colore azzurro):
 - concentrazione attesa: 2,7 µg/dm²
 - media di tutti i risultati: 2,6 ± 0,8 µg/dm² e CV 30,8% (mediana: 2,6)
 - media dei risultati compresi nell'intervallo $\bar{X} \pm 1$ DS (1,8-3,4 µg/dm²): 2,6 ± 0,3 µg/l e CV 12,3% (mediana: 2,6)

I risultati generali sono riportati nelle Tabelle 1-10 dell'Allegato 1 al lavoro, mentre le relative distribuzioni dei valori sono mostrate nelle Figure 1-6 dello stesso Allegato.

Anche in questo secondo ciclo del programma, la tecnica analitica maggiormente utilizzata è risultata l'AAS con fornace di grafite (Tabella 1), a dimostrazione dell'ampia e consolidata diffusione che ormai la caratterizza. A differenza del primo ciclo, nessun laboratorio ha utilizzato la tecnica di AAS a fiamma; ciò può essere senza dubbio considerato un risultato positivo, dovuto probabilmente a quanto emerso durante l'incontro precedente sull'inadeguatezza della tecnica a fiamma per questo tipo di analisi. Altre tecniche (codice 5), rappresentate da ICP (Inductively Coupled Plasma), ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) e strippaggio anodico, sono risultate scarsamente utilizzate nel corso dell'esercizio.

Tabella 1. Distribuzione delle tecniche analitiche utilizzate dai laboratori nei vari invii

Codice tecnica	Numero di laboratori									
	V invio (tot. 52)		VI invio (tot. 48)		VII invio (tot. 39)		VIII invio (tot. 35)		IX invio (tot. 36)	
	n.	%	n.	%	n.	%	n.	%	n.	%
2	14	26,9	13	27,1	10	25,6	12	34,3	11	30,6
3	36	69,2	33	68,8	28	71,2	21	60,0	23	63,9
4	2	3,8	-	-	-	-	1	2,9	2	2,8
5	-	-	2	4,2	1	2,6	1	2,9	-	-

In Tabella 2 è mostrato un quadro riassuntivo dell'esercizio in termini di livelli di concentrazione attesa, valori medi, deviazione standard e percentuale di laboratori che hanno ottenuto risultati entro ± 1 DS.

Fra i sei campioni costituiti da soluzioni acetiche di contatto, i primi tre (V invio), sono caratterizzati da una dispersione più ampia (CV: 37-38%) di quella che si poteva attendere sulla base degli ultimi risultati ottenuti nel ciclo precedente (IV invio, CV: 22-25%); probabilmente, dopo l'incontro durante il quale sono state discusse le problematiche della determinazione, molti laboratori, provando ad apportare modifiche al metodo in uso, sono passati da un metodo più o meno consolidato ad uno che aveva bisogno di essere ancora studiato. La percentuale di laboratori che cade entro una deviazione standard è alta, ma solamente come conseguenza dell'ampio valore di quest'ultima.

Tabella 2. Prospetto riassuntivo dell'esercizio

Campione	Livello di concentrazione	Media \pm DS di tutti i risultati e CV%		Intervallo entro \pm 1 DS	Laboratori compresi entro \pm 1 DS	
V invio						
Campione 1	50 $\mu\text{g/l}$ Pb	45,2 \pm 17,4	CV% 38,5	27,8-62,6	39/52	75%
Campione 2	50 $\mu\text{g/l}$ Pb	44,8 \pm 16,6	CV% 37,0	28,2-61,4	38/52	73,1%
Campione 3	70 $\mu\text{g/l}$ Pb	64,7 \pm 24,9	CV% 38,5	39,8-89,6	39/52	75,0%
VI invio						
Campione 1	55 $\mu\text{g/l}$ Pb	53,8 \pm 11,9	CV% 22,1	41,9-65,7	37/48	77,1%
Campione 2	70 $\mu\text{g/l}$ Pb	70,6 \pm 22,8	CV% 32,3	47,8-93,4	42/48	87,5%
Campione 3	77 $\mu\text{g/l}$ Pb	75,6 \pm 16,9	CV% 22,4	58,7-92,5	37/48	77,1%
VII invio						
Campione 1	4,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ Pb	4,5 \pm 1,6	CV% 35,5	2,9-6,1	32/37	86,4%
VIII invio						
Campione 1	2,8 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ Pb	2,5 \pm 0,8	CV% 32,0	1,7-3,3	31/35	88,6%
IX invio						
Campione azzurro	2,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ Pb	2,6 \pm 0,8	CV% 30,8	1,8-3,4	27/36	75,0%
IX invio						
Campione verde	3,3 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ Pb	3,2 \pm 0,8	CV% 25,0	2,4-4,0	30/36	83,3%

La dispersione ha una tendenza al miglioramento nei tre campioni successivi, attestandosi a valori paragonabili a quelli del ciclo precedente (IV invio), sopra indicati.

La dispersione dei risultati relativi al primo campione costituito da un provino di carta, mostra un valore peggiore rispetto al campione precedente, costituito però dalla soluzione di contatto; ciò può essere senza dubbio considerato normale, giacché si è passati dall'analisi di soluzioni, dove la variabilità dei risultati era legata unicamente alla determinazione strumentale, ad una analisi comprensiva di trattamento del campione. Inoltre, in questo caso, alla variabilità esterna contribuisce in maniera più accentuata, rispetto alle soluzioni, la preparazione del materiale. Tale aspetto è riportato più ampiamente nella relazione che tratta la preparazione dei materiali; comunque, la variabilità del materiale non è risultata tale da influenzare significativamente la dispersione dei dati. L'andamento dei CV della media di tutti i risultati forniti (eccetto i dati grossolanamente aberranti) e della media dei risultati compresi entro ± 1 SD, è illustrato nella Figura 1. Generalmente, a fronte di una progressiva tendenza al miglioramento, si nota un peggioramento dei valori in concomitanza con variazioni della matrice. Ciò nonostante, a partire dal VII invio, con i campioni costituiti da provini di cartone, i valori dei CV mostrano una tendenza costante alla diminuzione fino a giungere ad un valore di circa 14% per i CV dei risultati compresi entro ± 1 SD.

Ai fini di una valutazione della performance complessiva dell'esercizio, può essere utile esporre alcune considerazioni in termini di errore espresso come scostamento percentuale dalla media. Per fare ciò è necessario, innanzi tutto, individuare i valori di scostamento dalla media che si vogliono considerare accettabili e raggiungibili, in funzione della complessità dell'analisi. A tal proposito, uno scostamento del 10% può essere considerato accettabile quando il campione è costituito da una soluzione il cui l'unico trattamento sia la diluizione; uno scostamento del 15% può essere invece considerato adeguato per il campione costituito dal

provino di carta, e ciò in funzione sia di una maggiore manipolazione durante l'analisi che della variabilità intrinseca dei provini.

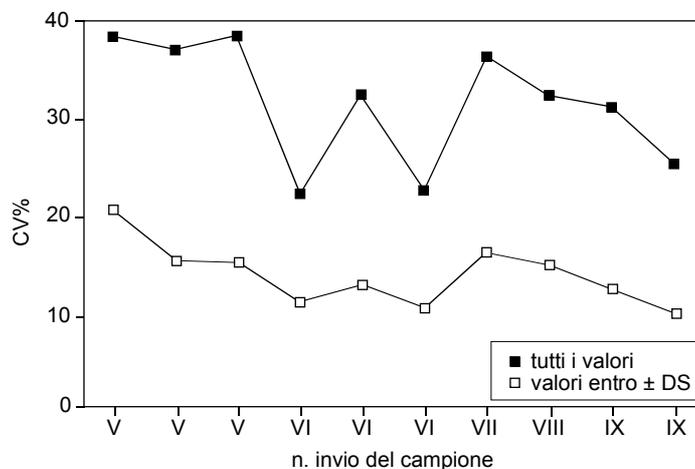


Figura 1. Andamento dei coefficienti di variazione

In Figura 2 sono riportate le performance dei laboratori i cui risultati cadono entro i valori percentuali suddetti. A fronte di un andamento altalenante, con peggioramenti legati, come detto sopra, ad un aumento di difficoltà nella matrice esaminata, il grafico mostra un netto aumento della percentuale dei laboratori i cui risultati sono entro i valori scelti; questo è particolarmente significativo nella fase finale del programma. Da notare inoltre il risultato estremamente positivo nell'ultimo campione, per il quale circa il 63% dei laboratori hanno fornito risultati entro $\pm 10\%$ di scostamento dalla media; tale risultato è ancor più apprezzabile, se si considera che la tipologia del campione richiedeva un iter analitico complesso.

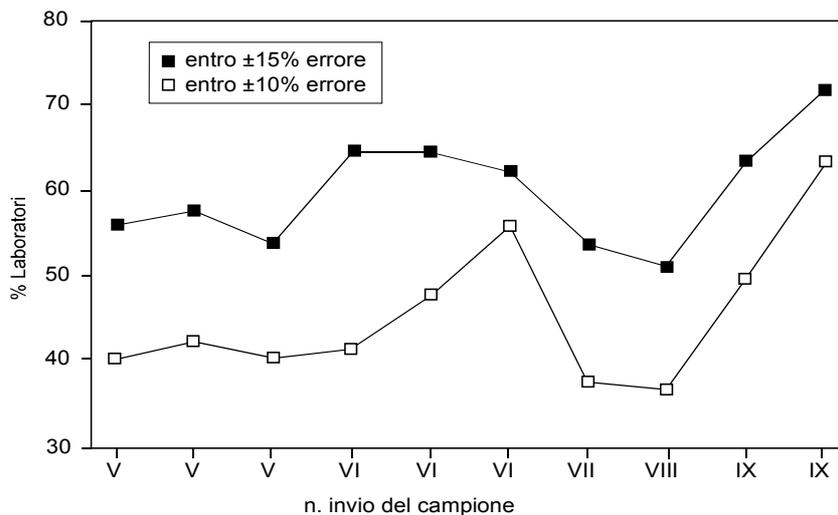


Figura 2. Performance dei laboratori

Il miglioramento complessivo è ovviamente conseguenza del miglioramento dei singoli laboratori. Dagli andamenti dei risultati individuali riportati nei grafici dell'Appendice in calce al volume, si può infatti osservare come la maggior parte di questi rispecchino le considerazioni finora esposte in termini di costante miglioramento; inoltre, si può vedere come l'aumento di difficoltà della matrice sia percepibile anche per quei laboratori i cui risultati sono caratterizzati da una buona performance.

Nel corso dell'esercizio sono stati talvolta inviati livelli ripetuti simili di analita, sia per la matrice più semplice, costituita dalle soluzioni di contatto, che per provini. Ciò con l'intento di offrire il mezzo per la valutazione dell'errore sistematico e dell'errore casuale o, in altre parole, dell'accuratezza e della precisione. La Figura 3 è un tipo rappresentazione grafica che si può ottenere con questo tipo di dati e si riferisce a due soluzioni relative al V invio; da questa si può vedere come, in generale, ogni laboratorio abbia fornito risultati caratterizzati da un buon accordo reciproco, a dispetto di una accuratezza talvolta poco soddisfacente. D'altra parte, questa osservazione, è in linea con il comune sapere sul fatto che può essere probabile per un laboratorio fornire risultati caratterizzati da buona precisione ma che è altrettanto probabile che tali risultati differiscano da quelli prodotti da un altro laboratorio in funzione di un proprio errore sistematico.

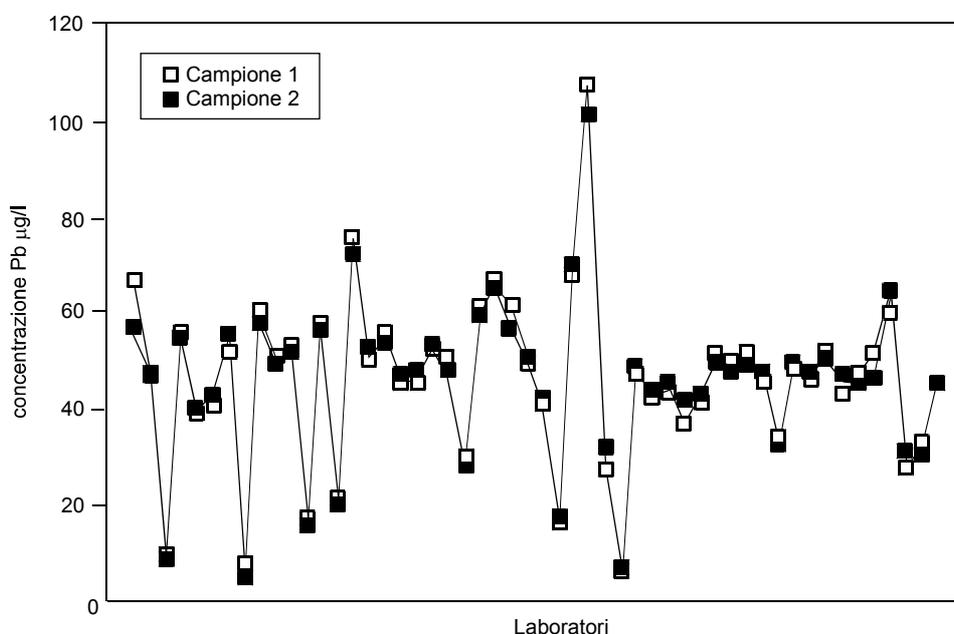


Figura 3. Ripetibilità dei risultati del V invio (soluzione di contatto - valore atteso 50µg/l)

Fra i vari strumenti per valutare i parametri di accuratezza e precisione, il procedimento di Youden è uno dei più utilizzati nell'ambito dei circuiti di controllo di qualità, in quanto consente una visualizzazione grafica di immediato effetto. Per l'applicazione di questo metodo, i risultati forniti dai vari laboratori su due campioni, aventi la stessa matrice e livelli simili di analita, sono riportati in un grafico x,y, nel quale si riportano sulle ascisse i valori del primo campione e sulle ordinate quelli del secondo. Ogni laboratorio, fornendo una coppia di valori, sarà individuato da un punto sul grafico. Se gli errori casuali fossero gli unici responsabili delle differenze tra i risultati, i punti si distribuirebbero in maniera omogenea nei quattro quadranti

ottenuti tracciando due linee parallele, all'asse x e y in corrispondenza dei valori medi dei due campioni; ciò come conseguenza della distribuzione della densità di probabilità che consisterebbe in una funzione di cerchi concentrici con la media al centro. Tale tipo di distribuzione non è comunque frequente e i punti tendono a cadere prevalentemente in due quadranti: ++ , in alto a destra e -- in basso a sinistra, che rappresentano, rispettivamente, la soprastima e la sottostima. La Figura 4 mostra tale rappresentazione per i risultati dei due campioni diversamente illustrati dalla Figura 3.

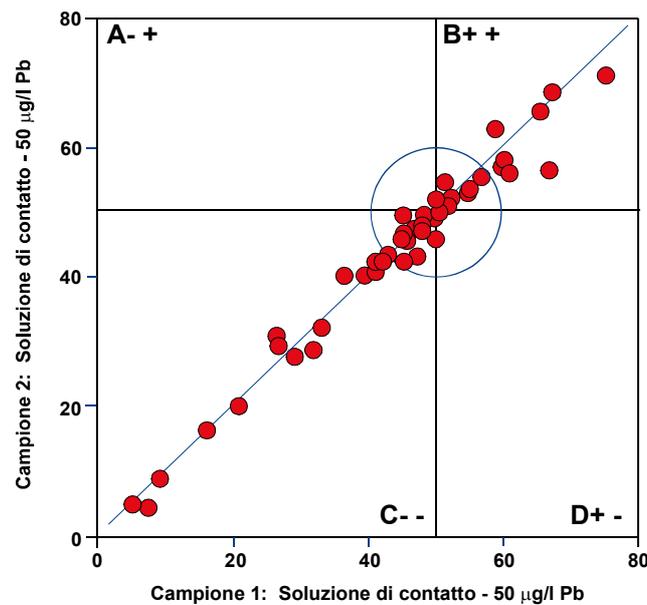


Figura 4. Esempio di applicazione del diagramma di Youden a soluzioni del V invio (52 laboratori)

Come si può vedere, anche se molti valori cadono entro il cerchio, i punti tendono a distribuirsi lungo la retta a 45° e ci sono due quadranti (B++ e C--) dominanti nella loro distribuzione. Il raggio del cerchio è il prodotto $S_r \times b$, dove S_r è la deviazione standard calcolata con la formula:

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum d^2}{2n}}$$

dove: d è la differenza tra i valori delle due determinazioni), e b è un fattore relativo alla percentuale di punti teorici che si vuole contenere all'interno del cerchio, che si calcola con la formula:

$$b = \sqrt{-2 \ln \left(1 - \frac{\%}{100} \right)}$$

Per una percentuale di punti pari al 95%, il valore di **b** risulta = 2,45. La distanza dal centro del cerchio così determinato è una misura dell' inaccuratezza, mentre la distanza dalla retta

quella della precisione. La rappresentazione mostra pertanto che l'errore dominante è quello sistematico: tale risultato era prevedibile in quanto l'analisi consisteva nella sola determinazione strumentale che richiedeva una parte preparativa minima. La rappresentazione di Youden, effettuata utilizzando i risultati relativi a due provini di cartone, per i quali invece è richiesto un trattamento del campione relativamente più complesso, è mostrata in Figura 5.

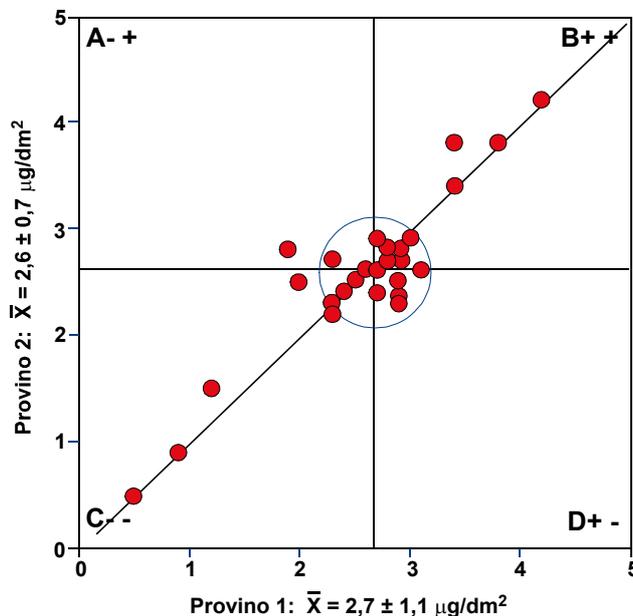


Figura 5. Esempio di applicazione del diagramma di Youden a provini di cartone del IX invio (36 laboratori)

Come si può vedere la distribuzione presenta ancora molti punti che cadono lungo la diagonale ma, dall'osservazione della distribuzione è possibile cogliere qualche leggera differenza, in positivo, rispetto alle soluzioni. Infatti, soprattutto all'interno del cerchio, i punti cadono non soltanto in due quadranti, come conseguenza di una minore prevalenza dell'errore sistematico. In questo secondo caso, comunque, le condizioni sono diverse da quello delle soluzioni, in quanto il numero dei laboratori partecipanti è differente e la performance degli stessi è invece migliorata. Ciò è verificabile dalla maggiore percentuale dei risultati che cadono entro il cerchio e dal diminuito raggio di quest'ultimo in funzione della minore deviazione standard.

Un altro elemento di valutazione della performance di un laboratorio è rappresentato dallo Z-score, il quale è calcolato dall'espressione:

$$Z = \frac{(x - X)}{\sigma}$$

dove: x = valore fornito dal laboratorio; X = valore assegnato o migliore stima del valore vero (media di tutti i laboratori); σ = valore adottato per la deviazione standard di X .

Questo valore dipende dal livello di qualità che viene ritenuto appropriato per il tipo di analisi che si sta effettuando. Se il valore di Z è compreso (indipendentemente dal segno) tra 0 e

2, la prestazione si considera soddisfacente; per valori superiori a 2 e inferiori o uguali a 3, il risultato può essere discutibile; valori superiori a 3 indicano una insoddisfacente performance del laboratorio. Nelle Tabelle 3 e 4 sono riportati i valori degli Z-score calcolati sui risultati del IX invio. Il valore di σ , posto nella formula sopra riportata per il calcolo di Z, è stato scelto in maniera tale da considerare un E% (scostamento percentuale dalla media di tutti i risultati) rispettivamente del 15% (Z-score1) e del 10% (Z-score2).

Tabella 3. Provino azzurro: Z-score dei risultati del IX invio

Codice laboratorio	Codice metodo	Media	Z-score1	Z-score2
1	3	2,5	-0,26	-0,38
2	3	2,6	0	0
3	3	4,7	5,38	8,08
5	3	2,8	0,51	0,77
10	2	1,8	-2,05	-3,08
11	2	2,4	-0,51	-0,77
14	2	3,5	2,31	3,46
15	3	3,4	2,05	3,08
16	3	2,6	0	0
19	3	2,4	-0,51	-0,77
20	3	2,8	0,51	0,77
22	3	2,7	0,26	0,38
24	3	2,8	0,51	0,77
25	4	2,6	0	0
27	3	2,9	0,77	1,15
30	3	2,6	0	0
32	3	0,5	-5,38	-8,08
33	2	2,9	0,77	1,15
36	3	2,3	-0,77	-1,15
37	2	2,5	-0,26	-0,38
38	3	2,4	-0,51	-0,77
42	3	2,6	0	0
42	3	2,8	0,51	0,77
48	2	2,4	-0,51	-0,77
48	6	2,6	0	0
52	2	3,7	2,82	4,23
55	3	2,6	0	0
60	3	2,8	0,51	0,77
62	3	0,9	-4,36	-6,54
63	2	2,3	-0,77	-1,15
64	3	2,5	-0,26	-0,38
66	2	2,5	-0,26	-0,38
67	2	4,2	4,10	6,15
68	3	2,4	-0,51	-0,77
71	3	2,6	0	0
79	2	1,3	-3,33	-5,00

Tabella 4. Provino verde: Z-score dei risultati del IX invio

Codice laboratorio	Codice metodo	Media	Z-score1	Z-score2
1	3	3,05	-0,32	-0,48
2	3	3,16	-0,08	-0,13
3	3	4,63	2,99	4,48
5	3	2,97	-0,49	-0,73
10	2	2,10	-2,29	-3,44
11	2	4,57	2,85	4,27
14	2	3,53	0,69	1,04
15	3	4,10	1,88	2,82
16	3	3,14	-0,12	-0,18
19	3	2,70	-1,04	-1,56
20	3	3,72	1,08	1,63
22	3	3,33	0,28	0,42
24	3	3,27	0,14	0,21
25	4	2,87	-0,69	-1,04
27	3	3,50	0,63	0,94
30	3	3,26	0,13	0,20
32	3	0,67	-5,28	-7,92
33	2	3,70	1,04	1,56
36	3	3,33	0,28	0,42
37	2	2,85	-0,73	-1,09
38	3	3,00	-0,42	-0,63
42	3	3,20	0,01	0,01
42	3	3,56	0,75	1,13
48	2	2,92	-0,59	-0,89
48	6	3,01	-0,40	-0,60
52	2	3,57	0,77	1,16
55	3	3,10	-0,21	-0,31
60	3	3,60	0,83	1,25
62	3	1,15	-4,28	-6,42
63	2	2,90	-0,63	-0,94
64	3	3,18	-0,04	-0,06
66	2	2,80	-0,83	-1,25
67	2	4,97	3,68	5,52
68	3	3,17	-0,07	-0,10
71	3	3,32	0,26	0,39
79	2	2,07	-2,35	-3,52

Nella Figura 6 viene mostrato il confronto grafico tra i due valori di Z, rispettivamente per i provini azzurro e verde.

La distribuzione dei valori di Z indica in generale una buona performance per la maggior parte dei laboratori. Infatti, considerando a titolo di esempio i risultati ottenuti sul provino azzurro, si evidenzia per Z-score1 un 75% di laboratori con valori inferiori a 2; tale situazione risulta invariata anche se si considerano i valori di Z-score2. Peraltro, gli stessi risultati indicano che circa l'86% dei laboratori presenta uno Z-score1 inferiore a 3.

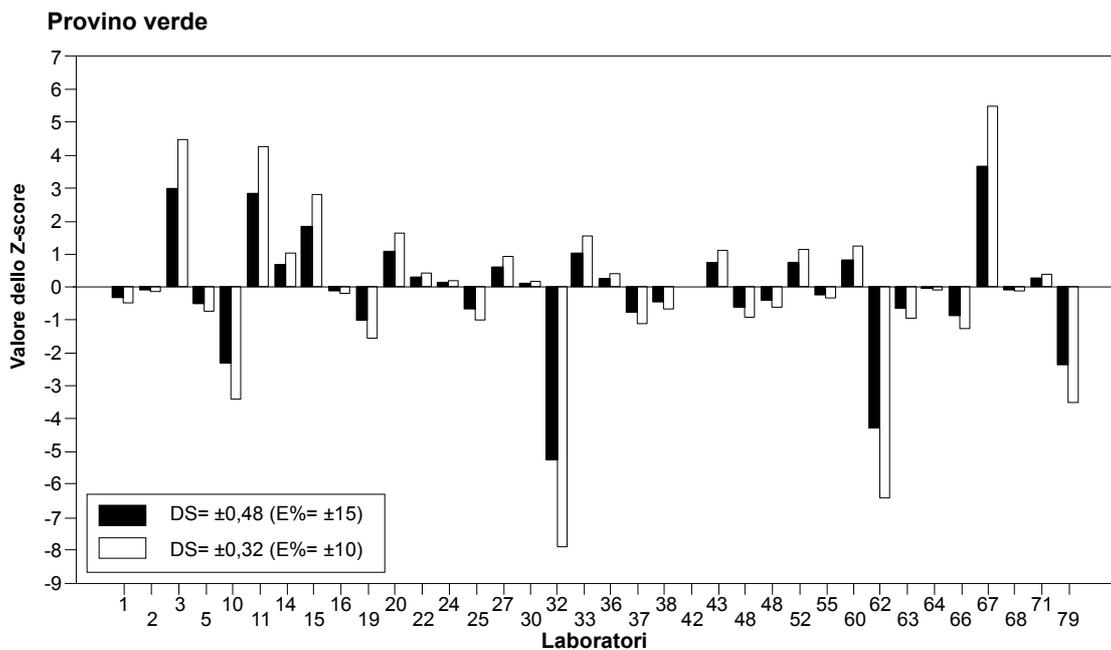
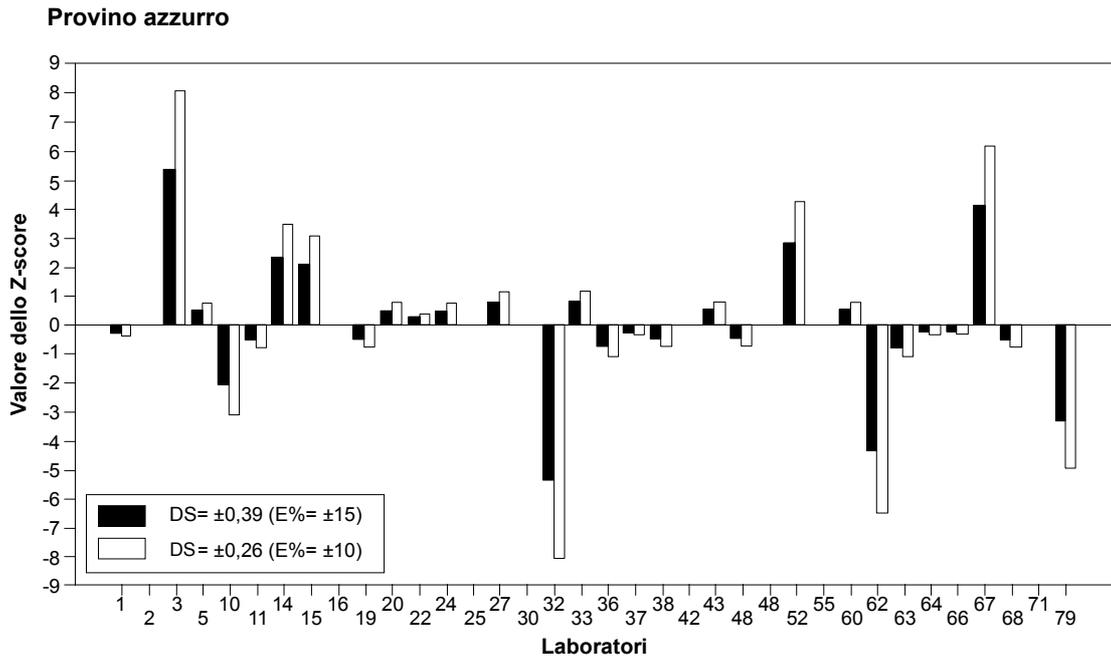


Figura 6. Z-score dei risultati del IX invio su provino azzurro e verde

In conclusione, da quanto esposto, emerge un risultato complessivo soddisfacente dell'esercizio che ha evidenziato un progressivo miglioramento dei singoli partecipanti, come si può vedere dagli andamenti individuali riportati in calce al volume. Inoltre, la constatazione dei numerosi laboratori caratterizzati da ottime prestazioni, non può che essere un elemento di soddisfazione per gli operatori coinvolti e di dimostrazione della affidabilità dei dati prodotti dalle strutture pubbliche.

ALLEGATO 1

Risultati generali del secondo ciclo del programma CQPb

Tabella 1. V invio: campione 1

Codice laboratorio	Codice metodo	Codice campione	Risultato	E% *
1	3	56	66,9	47,9
2	3	68	47,1	4,1
3	3	60	9,0	-80,1
4	3	55	55,1	21,8
5	3	64	39,4	-12,9
6	2	92	41,0	-9,4
8	3	76	51,4	13,6
10	2	73	7,2	-84,1
11	2	83	60,0	32,6
12	4	59	50,0	10,5
13	2	66	52,0	14,9
14	2	72	15,9	-64,9
15	3	97	56,8	25,5
16	3	71	20,6	-54,5
17	3	66	75,3	66,4
18	2	97	50,0	10,5
19	3	66	54,7	20,9
20	3	86	45,5	0,6
21	3	66	45,2	-0,1
22	3	92	52,3	15,6
23	3	76	50,0	10,5
24	3	60	29,1	-35,7
25	2	51	60,2	33,1
26	3	96	65,6	45,0
27	2	98	61,0	34,8
30	3	52	49,5	9,4
31	2	87	41,0	-9,4
32	3	92	15,9	-64,9
33	2	70	67,3	48,7
35	4	58	107,0	136,5
36	3	96	26,4	-41,7
38	3	84	5,0	-88,9
39	3	58	46,6	3,0
42	3	65	42,2	-6,7
44	3	95	42,8	-5,4
45	3	75	36,4	-19,5
47	3	63	41,0	-9,4
48	2	59	50,0	10,5
51	3	98	48,1	6,3
54	3	61	48,4	7,0
55	3	83	45,0	-0,5
58	3	92	33,0	-27,1
60	3	89	48,1	6,3
62	3	56	46,0	1,7
63	2	74	50,7	12,1
64	3	58	45,3	0,1
65	3	54	45,7	1,0
68	3	77	45,2	-0,1
69	2	84	58,9	30,2
71	3	76	26,6	-41,2
79	2	58	32,0	-29,3
80	3	91	47,3	4,5

* Scostamento percentuale dalla media

Tabella 2. V invio: campione 2

Codice laboratorio	Codice metodo	Codice campione	Risultato	E% *
1	3	68	56,5	26,1
2	3	61	47,4	5,8
3	3	82	9,0	-79,9
4	3	84	53,6	19,7
5	3	96	40,2	-10,3
6	2	65	42,3	-5,6
8	3	63	54,6	21,9
10	2	74	4,5	-90,0
11	2	95	57,0	27,3
12	4	74	49,0	9,4
13	2	74	51,1	14,1
14	2	63	16,5	-63,2
15	3	85	55,4	23,7
16	3	80	20,1	-55,1
17	3	83	71,0	58,5
18	2	85	52,0	16,1
19	3	79	53,0	18,3
20	3	83	46,5	3,8
21	3	54	46,8	4,5
22	3	95	52,3	16,8
23	3	94	46,0	2,7
24	3	67	27,9	-37,7
25	2	72	58,0	29,5
26	3	72	65,6	46,5
27	2	66	56,0	25,0
30	3	59	49,1	9,6
31	2	83	41,3	-7,8
32	3	88	16,3	-63,6
33	2	88	68,6	53,2
35	4	90	100,0	123,3
36	3	97	30,9	-31,0
38	3	56	5,0	-88,8
39	3	92	47,6	6,3
42	3	57	42,4	-5,3
44	3	77	43,6	-2,7
45	3	71	40,2	-10,3
47	3	96	41,0	-8,5
48	2	71	49,7	11,0
51	3	57	47,1	5,2
54	3	59	49,6	10,7
55	3	91	46,0	2,7
58	3	64	32,2	-28,1
60	3	65	48,0	7,2
62	3	98	46,2	3,1
63	2	53	50,0	11,6
64	3	95	42,5	-5,1
65	3	51	45,5	1,6
68	3	52	49,7	11,0
69	2	97	62,9	40,4
71	3	66	29,5	-34,1
79	2	96	28,8	-35,7
80	3	62	43,2	-3,6

* Scostamento percentuale dalla media

Tabella 3. V invio: campione 3

Codice laboratorio	Codice metodo	Codice campione	Risultato	E% *
1	3	83	80,4	24,3
2	3	52	66,2	2,3
3	3	56	12,0	-81,5
4	3	62	76,6	18,4
5	3	66	56,6	-12,5
6	2	98	56,3	-13,0
8	3	90	129,7	100,5
10	2	88	5,7	-91,2
11	2	74	79,0	22,1
12	4	58	70,0	8,2
13	2	78	69,3	7,1
14	2	73	22,9	-64,6
15	3	72	77,1	19,2
16	3	54	31,2	-51,8
17	3	59	103,0	59,2
18	2	56	70,0	8,2
19	3	81	76,0	17,5
20	3	89	66,4	2,6
21	3	60	66,4	2,6
22	3	54	76,7	18,5
23	3	93	65,0	0,5
24	3	54	40,8	-36,9
25	2	69	90,0	39,1
26	3	64	88,7	37,1
27	2	82	84,0	29,8
30	3	63	70,7	9,3
31	2	61	61,6	-4,8
32	3	55	22,7	-64,9
33	2	53	100,6	55,5
35	4	87	133,0	105,6
36	3	98	57,7	-10,8
38	3	75	5,0	-92,3
39	3	62	69,7	7,7
42	3	63	58,5	-9,6
44	3	70	46,9	-27,5
45	3	56	59,9	-7,4
47	3	61	58,4	-9,7
48	2	54	68,6	6,0
51	3	66	68,0	5,1
54	3	89	71,2	10,0
55	3	65	61,0	-5,7
58	3	86	49,3	-23,8
60	3	57	68,0	5,1
62	3	74	66,7	3,1
63	2	70	74,0	14,4
64	3	68	62,0	-4,2
65	3	69	66,5	2,8
68	3	91	64,5	-0,3
69	2	80	90,7	40,2
71	3	90	38,2	-41,0
79	2	65	45,8	-29,2
80	3	75	64,2	-0,8

* Scostamento percentuale dalla media

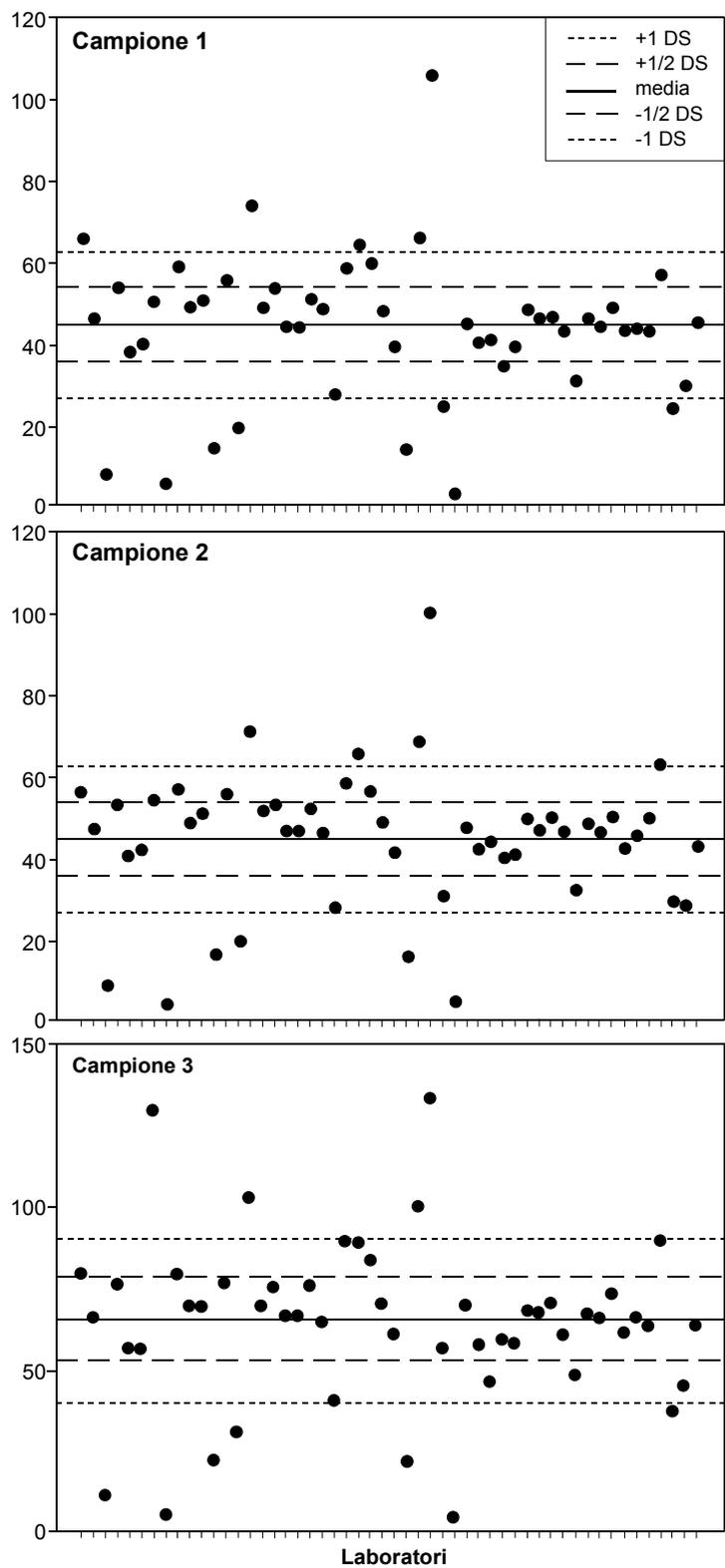


Figura 1. V invio: distribuzione grafica dei risultati

Tabella 4. VI invio: campione 1

Codice laboratorio	Codice metodo	Codice campione	Risultato	E% *
2	3	82	52,4	-2,6
3	3	61	45,0	-16,4
4	3	74	60,6	12,6
5	3	78	49,8	-7,4
6	2	78	74,7	38,8
8	3	68	51,5	-4,3
10	2	74	18,1	-66,4
11	2	96	61,0	13,4
12	5	95	55,0	2,2
13	2	79	69,2	28,6
14	2	72	27,5	-48,9
15	3	87	63,8	18,6
16	3	59	61,7	14,7
17	3	89	59,3	10,2
19	3	75	70,0	30,1
20	2	79	43,3	-19,5
21	3	98	58,0	7,8
22	3	53	65,2	21,2
23	3	90	51,0	-5,2
24	3	70	48,2	-10,4
25	3	76	62,7	16,5
27	2	69	69,0	28,3
30	3	68	43,5	-19,1
31	2	86	53,7	-0,2
32	3	51	52,5	-2,4
35	5	89	38,0	-29,4
36	3	56	39,1	-27,3
38	3	58	59,0	9,7
39	3	54	53,1	-1,3
42	3	71	54,2	0,7
44	3	92	32,8	-39,0
45	3	64	47,9	-11,0
47	3	85	59,4	10,4
48	2	57	60,2	11,9
51	3	93	46,8	-13,0
54	3	73	62,6	16,4
55	3	72	85,0	58,0
60	3	61	47,2	-12,3
62	3	81	51,6	-4,1
63	2	63	59,7	11,0
64	3	83	51,4	-4,5
65	3	90	52,4	-2,6
68	3	88	56,0	4,1
69	2	94	55,5	3,2
71	3	88	55,5	3,2
75	2	76	46,8	-13,0
79	2	91	37,3	-30,7
80	3	79	63,2	17,5

* Scostamento percentuale dalla media

Tabella 5. VI invio: campione 2

Codice laboratorio	Codice metodo	Codice campione	Risultato	E% *
2	3	64	68,2	-3,4
3	3	79	60,0	-15,0
4	3	70	74,3	5,2
5	3	55	67,4	-4,5
6	2	90	74,3	5,2
8	3	74	63,2	-10,5
10	2	62	11,7	-83,4
11	2	62	78,0	10,5
12	5	87	71,0	0,6
13	2	97	81,8	15,9
14	2	67	52,3	-25,9
15	3	62	70,2	-0,6
16	3	57	69,7	-1,3
17	3	64	87,3	23,7
19	3	60	90,0	27,5
20	2	74	56,1	-20,5
21	3	96	74,9	6,1
22	3	82	84,8	20,1
23	3	91	190,0	169,1
24	3	95	55,3	-21,7
25	3	64	78,6	11,3
27	2	76	87,0	23,2
30	3	77	61,2	-13,3
31	2	90	63,7	-9,8
32	3	68	59,0	-16,4
35	5	93	56,0	-20,7
36	3	69	46,1	-34,7
38	3	59	71,5	1,3
39	3	66	72,5	2,7
42	3	86	72,5	2,7
44	3	53	38,7	-45,2
45	3	85	62,0	-12,2
47	3	88	65,2	-7,6
48	2	69	70,5	-0,1
51	3	58	59,6	-15,6
54	3	76	79,4	12,5
55	3	77	103,0	45,9
60	3	63	67,2	-4,8
62	3	54	71,0	0,6
63	2	62	77,5	9,8
64	3	89	67,5	-4,4
65	3	62	73,0	3,4
68	3	53	78,7	11,5
69	2	74	70,8	0,3
71	3	57	70,1	-0,7
75	2	66	63,5	-10,1
79	2	83	46,6	-34,0
80	3	57	77,2	9,3

* Scostamento percentuale dalla media

Tabella 6. VI invio: campione 3

Codice laboratorio	Codice metodo	Codice campione	Risultato	E% *
2	3	60	75,1	-0,7
3	3	84	66,0	-12,7
4	3	63	82,0	8,5
5	3	92	71,2	-5,8
6	2	77	82,0	8,5
8	3	66	62,6	-17,2
10	2	87	14,5	-80,8
11	2	53	84,0	11,1
12	5	79	80,0	5,8
13	2	69	87,2	15,3
14	2	84	35,0	-53,7
15	3	79	93,2	23,3
16	3	98	82,2	8,7
17	3	81	94,0	24,3
19	3	83	98,0	29,6
20	2	59	65,1	-13,9
21	3	85	80,0	5,8
22	3	68	95,3	26,1
23	3	79	86,0	13,8
24	3	86	58,8	-22,2
25	3	96	84,7	12,0
27	2	95	93,0	23,0
30	3	82	72,7	-3,8
31	2	56	73,3	-3,0
32	3	52	65,4	-13,5
35	5	82	77,0	1,9
36	3	94	55,9	-26,1
38	3	66	81,0	7,1
39	3	67	83,1	9,9
42	3	58	78,8	4,2
44	3	71	47,2	-37,6
45	3	84	67,9	-10,2
47	3	63	74,5	-1,5
48	2	52	65,0	-14,0
51	3	77	64,7	-14,4
54	3	74	86,8	14,8
55	3	57	123,0	62,7
60	3	91	75,7	0,1
62	3	51	73,9	-2,2
63	2	72	85,0	12,4
64	3	90	75,8	0,3
65	3	58	76,5	1,2
68	3	69	87,2	15,3
69	2	90	75,0	-0,8
71	3	77	77,2	2,1
75	2	67	72,5	-4,1
79	2	55	53,3	-29,5
80	3	93	90,0	19,0

* Scostamento percentuale dalla media

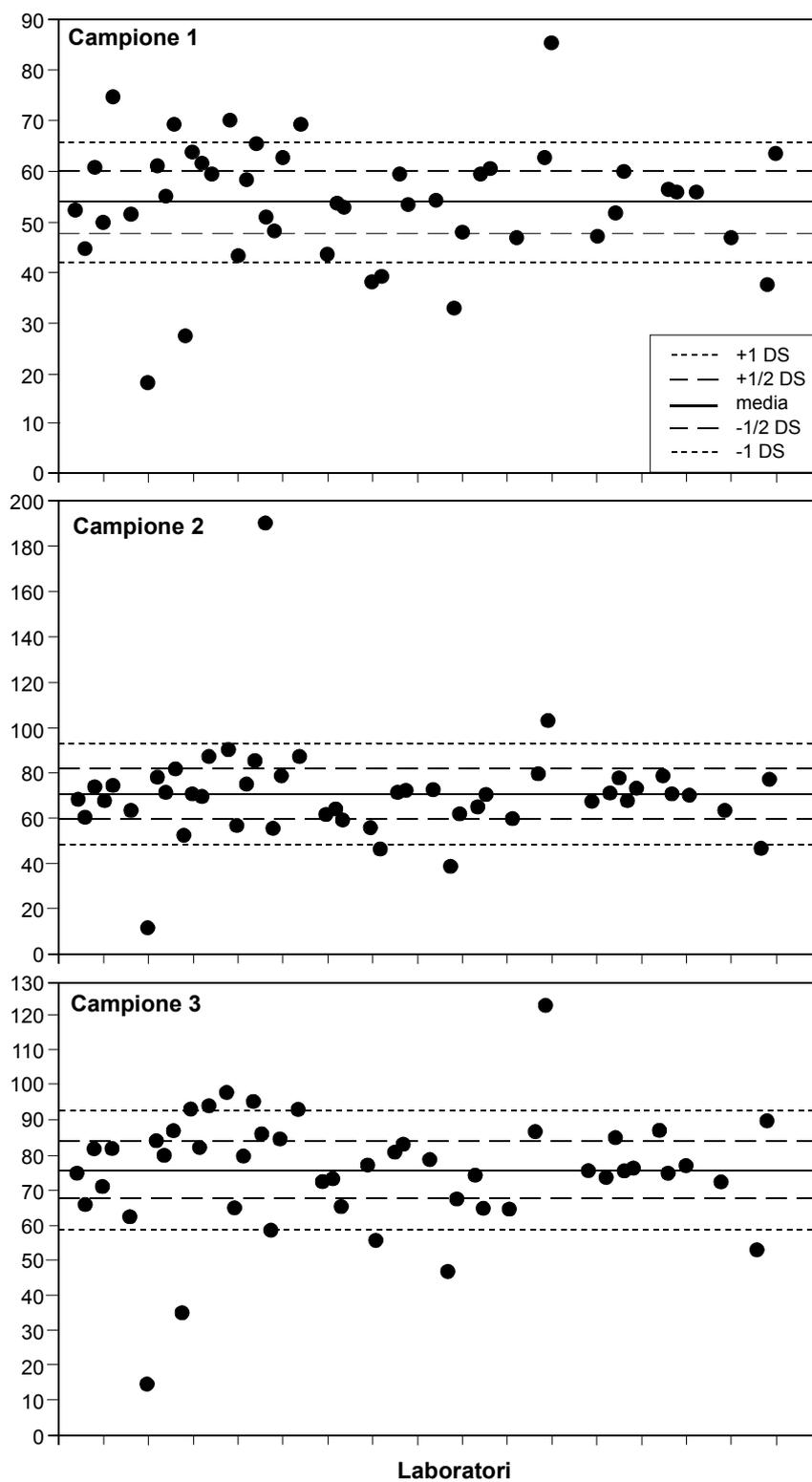


Figura 2. VI invio: distribuzione grafica dei risultati

Tabella 7. VII invio: provini 1, 2, 3

Codice laboratorio	Codice metodo	Provino 1	Provino 2	Provino 3	Media provini	E%*
1	3	3,9	3,5	3,5	3,63	-19,3
2	3	4,4	4,3	4,3	4,33	-3,7
4	5	4,9	5,7	5,1	5,23	16,3
5	3	4,1	4,7	4,8	4,53	0,7
6	2	1,0	0,6	0,6	0,73	-83,7
11	2	3,7	3,1	3,5	3,43	-23,7
13	2	6,6	3,9	4,3	4,93	9,6
15	3	5,8	5,6	5,3	5,57	23,7
16	3	4,1	4,4	4,8	4,43	-1,5
18	2	4,7	4,8	4,6	4,70	4,4
20	2	4,1	4,0	4,1	4,07	-9,6
22	3	4,3	4,2	4,3	4,27	-5,0
23	3	9,9	9,4	9,9	9,73	116,3
24	3	3,6	3,1	3,6	3,43	-23,7
25	3	4,9	4,8	3,9	4,53	0,7
26	3	4,0	3,9	3,8	3,90	-13,3
27	2	4,3	4,2	6,6	5,03	11,9
30	3	5,7	4,9	5,2	5,27	17,0
32	3	4,8	4,8	4,7	4,77	5,9
34	2	3,2	2,9	2,9	3,00	-33,3
36	3	3,5	3,5	3,8	3,60	-20,0
38	3	4,2	3,7	4,0	3,97	-11,9
39	3	5,0	4,5	4,0	4,50	0,0
42	3	3,7	3,8	3,7	3,73	-17,2
47	3	2,3	2,3	2,3	2,28	-49,3
48	3	3,0	3,3	3,8	3,37	-25,2
51	3	4,1	4,2	4,1	4,13	-8,1
55	3	7,0	7,0	7,0	7,00	55,6
60	3	4,0	4,0	4,0	4,00	-11,1
62	3	3,1	3,1	3,4	3,20	-28,9
63	2	4,2	5,8	4,0	4,67	3,7
64	3	4,4	4,2	3,7	4,10	-8,9
65	3	4,3	4,6	4,4	4,43	-1,5
67	2	5,7	4,5	4,5	4,90	8,9
68	3	4,8	4,5	4,7	4,67	3,7
71	3	11,7	7,7	8,0	9,15	103,3
80	3	3,0	4,6	3,8	3,80	-15,6

* Scostamento percentuale dalla media generale di tutti i provini

Tabella 8. VIII invio: provini 1, 2, 3

Codice laboratorio	Codice metodo	Provino 1	Provino 2	Provino 3	Media provini	E%*
1	3	3,0	2,7	2,6	2,77	10,7
2	3	2,6	2,6	2,6	2,55	2,1
3	3	1,8	1,6	1,6	1,67	-33,3
5	3	2,3	2,4	2,3	2,33	-6,7
10	2	3,4	3,2	3,6	3,40	36,0
11	2	3,0	3,1	-	3,05	22,0
14	2	2,6	2,1	3,2	2,63	5,3
15	3	2,5	2,5	3,0	2,65	5,9
16	3	2,7	3,0	3,0	2,91	16,3
17	3	0,1	2,5	0,1	0,90	-64,0
18	2	2,7	2,7	2,7	2,70	8,0
19	3	2,7	2,7	2,5	2,62	4,7
20	3	2,2	2,3	2,2	2,24	-10,5
22	3	2,5	2,4	2,4	2,43	-2,7
23	5	1,8	2,0	2,0	1,89	-24,3
24	3	2,2	2,1	2,2	2,17	-13,3
25	4	2,3	2,3	2,3	2,30	-8,0
27	2	3,1	2,9	3,2	3,04	21,5
30	3	2,7	2,5	2,2	2,50	0
33	2	2,9	2,8	2,9	2,87	14,7
36	3	3,0	3,0	3,0	2,99	19,5
38	3	2,3	2,3	2,3	2,30	-8,0
42	3	2,6	2,7	2,7	2,66	6,5
48	2	2,5	2,5	2,5	2,49	-0,5
52	2	2,8	3,0	3,2	2,98	19,3
55	3	3,0	3,0	3,0	3,00	20,0
60	3	2,4	2,4	2,4	2,40	-4,0
62	3	1,4	1,5	1,4	1,42	-43,3
63	2	5,9	5,2	4,4	5,14	105,7
64	3	2,0	2,1	1,9	2,00	-20,0
66	2	0,6	0,7	0,7	0,66	-73,7
67	2	2,8	2,9	3,1	2,93	17,3
68	3	2,1	2,2	2,1	2,13	-14,7
71	3	2,6	2,4	2,2	2,43	-2,9
79	2	1,8	2,0	2,0	1,92	-23,2

* Scostamento percentuale dalla media generale di tutti i provini

Tabella 9. IX invio: provini 1, 2, 3 (colore verde)

Codice laboratorio	Codice metodo	Provino 1	Provino 2	Provino 3	Media provini	E%*
1	3	3,0	3,0	3,1	3,05	-4,8
2	3	3,1	3,2	3,2	3,16	-1,3
3	3	3,8	4,9	5,2	4,63	44,8
5	3	3,0	3,0	2,9	2,97	-7,3
10	2	2,1	2,1	2,1	2,10	-34,4
11	2	4,3	3,9	5,5	4,57	42,7
14	2	3,7	3,4	3,5	3,53	10,4
15	3	4,2	4,0	4,1	4,10	28,2
16	3	3,2	3,2	3,0	3,14	-1,8
19	3	2,8	2,7	2,7	2,70	-15,6
20	3	3,5	3,6	4,1	3,72	16,3
22	3	3,6	3,2	3,2	3,33	4,2
24	3	3,3	3,3	3,2	3,27	2,1
25	4	2,9	2,9	2,8	2,87	-10,4
27	3	3,6	3,4	3,5	3,50	9,4
30	3	3,3	3,3	3,2	3,26	2,0
32	3	0,6	0,7	0,7	0,67	-79,2
33	2	3,7	3,7	3,7	3,70	15,6
36	3	3,3	3,4	3,3	3,33	4,2
37	2	3,5	2,6	2,5	2,85	-10,9
38	3	3,0	3,0	3,0	3,00	-6,3
42	3	3,2	3,2	3,2	3,20	0,1
42	3	3,6	3,5	3,6	3,56	11,3
48	2	3,0	2,9	2,9	2,92	-8,9
48	6	3,0	2,9	3,1	3,01	-6,0
52	2	3,8	3,5	3,4	3,57	11,6
55	3	3,1	3,1	3,1	3,10	-3,1
60	3	3,6	3,6	3,6	3,60	12,5
62	3	1,2	1,1	1,2	1,15	-64,2
63	2	3,0	3,0	2,7	2,90	-9,4
64	3	3,1	3,2	3,2	3,18	-0,6
66	2	2,7	2,8	2,9	2,80	-12,5
67	2	4,9	5,0	5,0	4,97	55,2
68	3	3,3	3,1	3,1	3,17	-1,0
71	3	3,3	3,3	3,3	3,32	3,9
79	2	2,4	1,9	1,9	2,07	-35,2

* Scostamento percentuale dalla media generale di tutti i provini

Tabella10. IX invio: provini 1, 2, 3 (colore azzurro)

Codice laboratorio	Codice metodo	Provino 1	Provino 2	Provino 3	Media provini	E%*
1	3	2,6	2,6	2,4	2,51	-3,6
2	3	2,7	2,6	2,5	2,62	0,6
3	3	7,5	3,2	3,3	4,67	79,5
5	3	3,1	2,6	2,8	2,83	9,0
10	2	1,9	1,8	1,8	1,83	-29,5
11	2	2,0	2,5	2,7	2,40	-7,7
14	2	3,4	3,8	3,3	3,50	34,6
15	3	3,4	3,4	3,4	3,39	30,4
16	3	2,3	2,7	2,7	2,56	-1,5
19	3	2,5	2,5	2,3	2,42	-7,1
20	3	2,7	2,9	2,8	2,80	7,8
22	3	2,8	2,7	2,6	2,70	3,8
24	3	2,9	2,7	2,7	2,77	6,4
25	4	2,9	2,5	2,3	2,57	-1,3
27	3	2,9	2,8	2,9	2,87	10,3
30	3	2,7	2,6	2,6	2,64	1,4
32	3	0,5	0,5	0,5	0,50	-80,8
33	2	3,0	2,9	2,9	2,93	12,8
36	3	2,3	2,3	2,3	2,30	-11,5
37	2	2,7	2,6	2,1	2,49	-4,4
38	3	2,4	2,4	2,3	2,37	-9,0
42	3	2,6	2,6	2,6	2,59	-0,5
42	3	2,8	2,8	2,9	2,84	9,4
48	2	2,5	2,5	2,3	2,42	-6,8
48	6	2,7	2,4	2,6	2,55	-1,9
52	2	3,8	3,8	3,5	3,69	41,8
55	3	2,6	2,6	2,6	2,60	0
60	3	2,8	2,8	2,8	2,80	7,7
62	3	0,9	0,9	0,9	0,87	-66,7
63	2	2,3	2,2	2,3	2,27	-12,8
64	3	2,5	2,5	2,5	2,48	-4,5
66	2	2,9	2,3	2,3	2,50	-3,8
67	2	4,2	4,2	4,1	4,17	60,3
68	3	2,5	2,5	2,3	2,43	-6,4
71	3	2,6	2,6	2,6	2,58	-0,9
79	2	1,2	1,5	1,2	1,32	-49,2

*Scostamento percentuale dalla media generale di tutti i provini

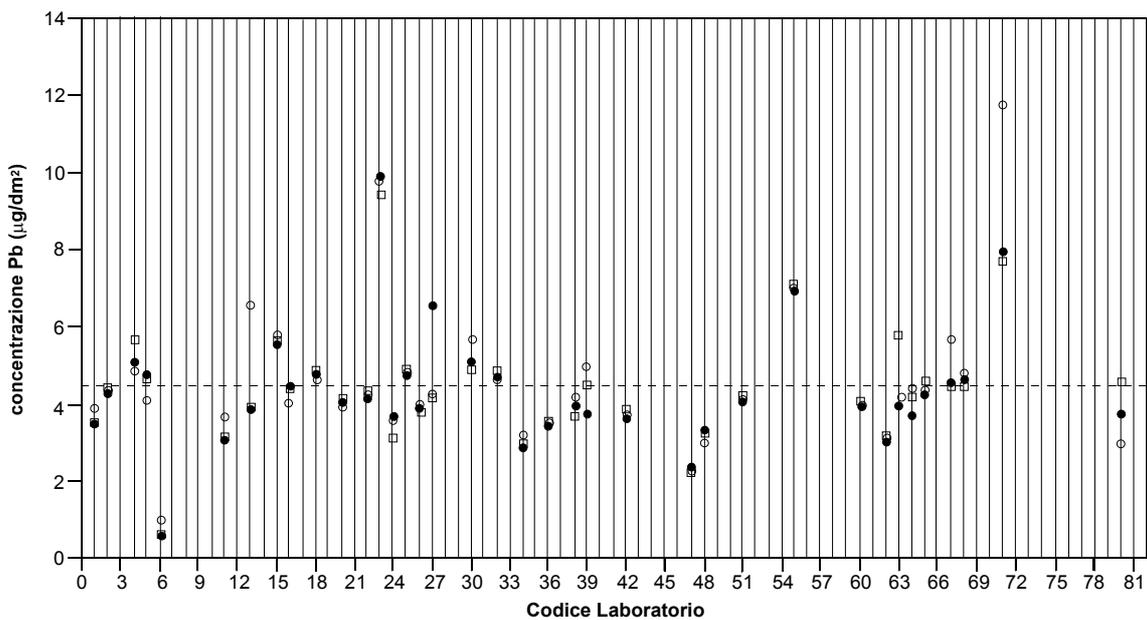


Figura 3. VII invio: distribuzione grafica dei risultati

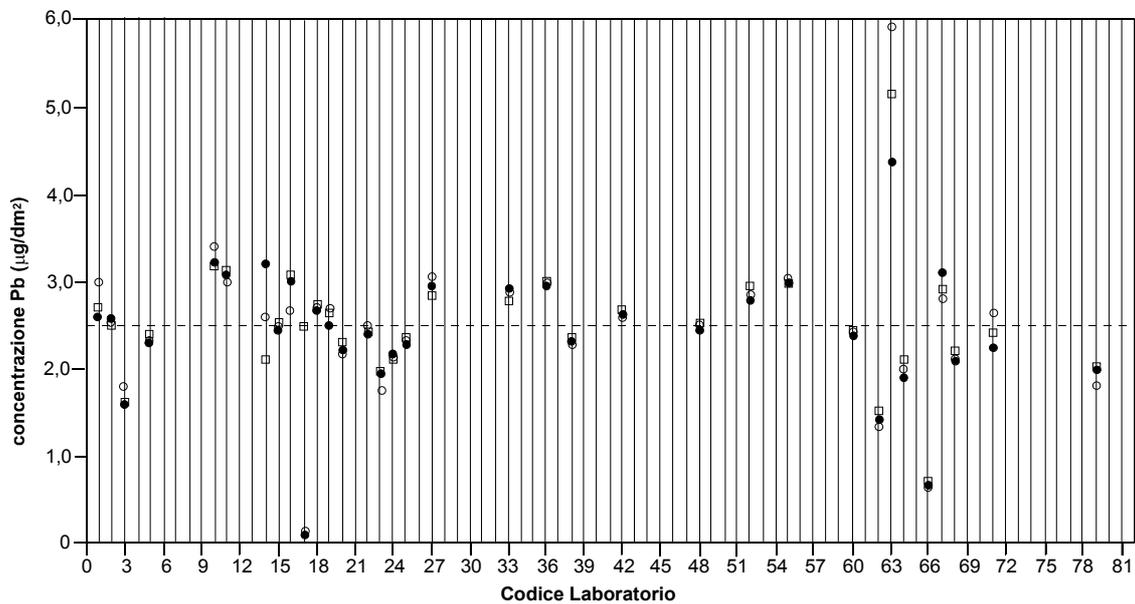


Figura 4. VIII invio: distribuzione grafica dei risultati

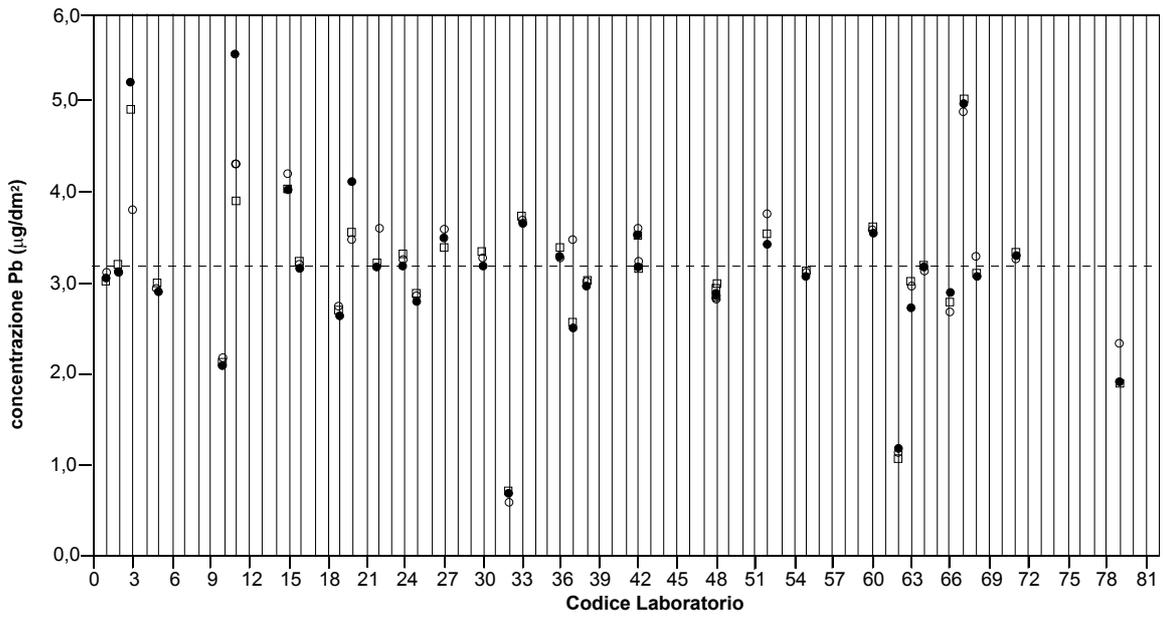


Figura 5. IX invio - provino verde: distribuzione grafica dei risultati

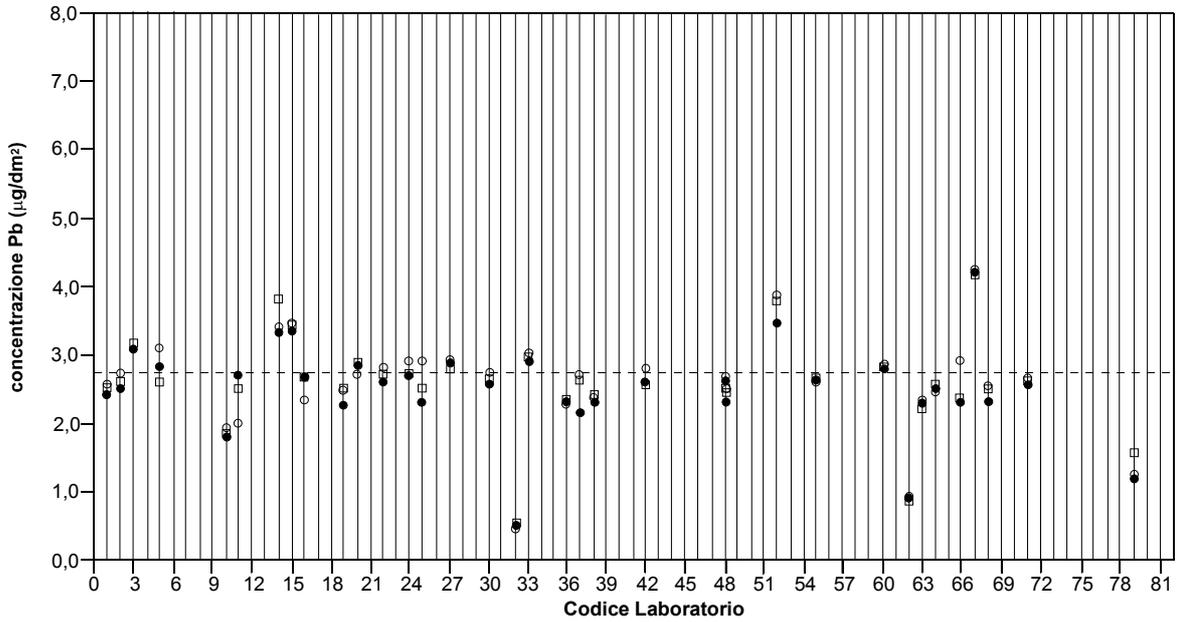


Figura 6. IX invio - provino azzurro: distribuzione grafica dei risultati

CONSIDERAZIONI SULLE POSSIBILI CAUSE DI ERRORE NEL DOSAGGIO DEL PIOMBO

Laura Ciaralli, Rosa Giordano, Pietro Rossi
Laboratorio di Tossicologia Applicata, Istituto Superiore di Sanità

Molte considerazioni possono essere fatte sui fattori che possono causare errori nel dosaggio del piombo in soluzioni acetiche derivanti dal contatto con carte e cartoni per alimenti; certamente, non sarà possibile esaurire completamente l'argomento e alcune considerazioni potranno non trovare tutti gli operatori pienamente d'accordo. Tuttavia, la mole di informazioni e l'esperienza acquisita ci permettono di fare alcune considerazioni e di focalizzare alcuni punti che potranno anche apparire banali, ma che sono stati oggetto di quesiti e richieste di chiarimenti.

Allo scopo di facilitare l'individuazione degli errori e quindi la loro correzione, il programma di Controllo di Qualità del Piombo (CQPb) si è articolato in fasi a difficoltà crescente, iniziando da quella prettamente strumentale, che consisteva soltanto nel dosaggio del piombo, inserendo poi quella della preparazione del contatto, al fine di eseguire un'analisi completa; sarà quindi seguito lo stesso percorso anche nel considerare i problemi che possono insorgere durante tutto l'iter operativo.

Le schede che accompagnavano i risultati, quando restituite completamente compilate, hanno fornito preziosi elementi per focalizzare i punti critici; pertanto, il primo passo del nostro lavoro è stato quello di procedere ad un loro attento esame. È opportuno precisare che le ultime tre fasi dell'esercizio, in quanto comprensive sia della preparazione del contatto che del dosaggio dell'elemento, sono quelle che hanno fornito il maggior numero d'informazioni e lo spunto per importanti considerazioni.

Partiamo quindi col considerare il primo step dell'iter analitico, cioè quello della preparazione del campione; durante questa fase, una possibile causa di errore può essere individuata nei fenomeni di contaminazione.

Nel corso dell'VIII invio, è stata predisposta una particolare situazione, allo scopo di poter verificare la potenziale contaminazione e le condizioni di bianco del metodo. All'uopo, è stato inviato un provino di carta il cui contenuto di piombo endogeno rilasciabile era molto basso e sul quale non era stata fatta nessuna aggiunta dell'elemento. Come prevedibile, l'informazione ricavata è stata in generale positiva, in quanto nessun laboratorio ha rilevato concentrazioni tali da far risultare il campione non rispondente al limite di legge.

Tuttavia, alcuni risultati riportavano concentrazioni di piombo non trascurabili, evidenziando per i laboratori coinvolti due diverse situazioni:

- sovrastima con riproducibilità;
- estrema variabilità nell'andamento dei risultati.

In quest'ultima situazione è facile pensare a problemi di contaminazione ambientale di tipo accidentale; è pertanto consigliabile un controllo preliminare del materiale che verrà utilizzato per l'analisi e un attento esame dell'ambiente di lavoro. Per qualche laboratorio questo tipo di contaminazione potrebbe essere stata la causa della scarsa accuratezza dei risultati nel corso di alcune fasi dell'esercizio (Figura 1). La freccia nel grafico indica l'inizio del secondo ciclo.

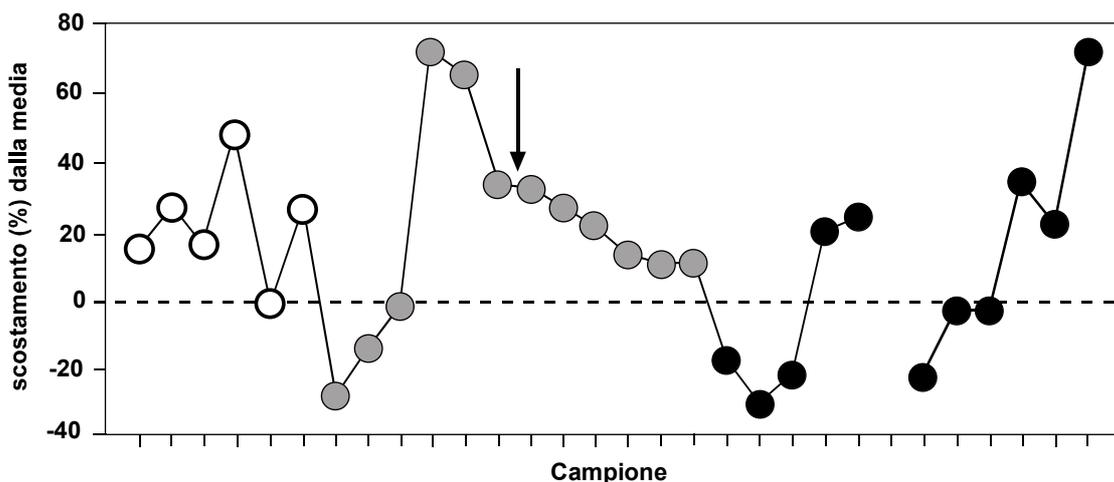


Figura 1. Esempio di estrema variabilità nell'accuratezza dei risultati

Anche se l'osservazione può essere considerata banale, è importante ribadire che la vetreria, dopo il contatto con acidi forti diluiti al fine di essere decontaminata, deve subire numerosi risciacqui con acqua (bidistillata), in modo da evitare che eventuali residui possano interferire con i meccanismi di rilascio di piombo dalla carta.

Nel caso di sovrastima con riproducibilità, l'analisi delle cause è ben più complessa, in quanto una contaminazione ambientale costante risulta poco probabile per il piombo, così come una contaminazione costante della vetreria, se si esclude la sua possibile asciugatura in una stufa poco pulita.

Verosimilmente, si può ipotizzare che una contaminazione riproducibile derivi dai reattivi utilizzati, caso questo possibile qualora la procedura di analisi non implichi il dosaggio dell'elemento prima del loro impiego, cioè se non viene effettuato un bianco della procedura.

Una volta esclusa questa possibile causa, l'errore va ricercato con più probabilità di successo nella fase della determinazione strumentale; infatti, osservando l'andamento dei risultati di alcuni laboratori (Figure 2 e 3), la tendenza ad una sovrastima è evidente.

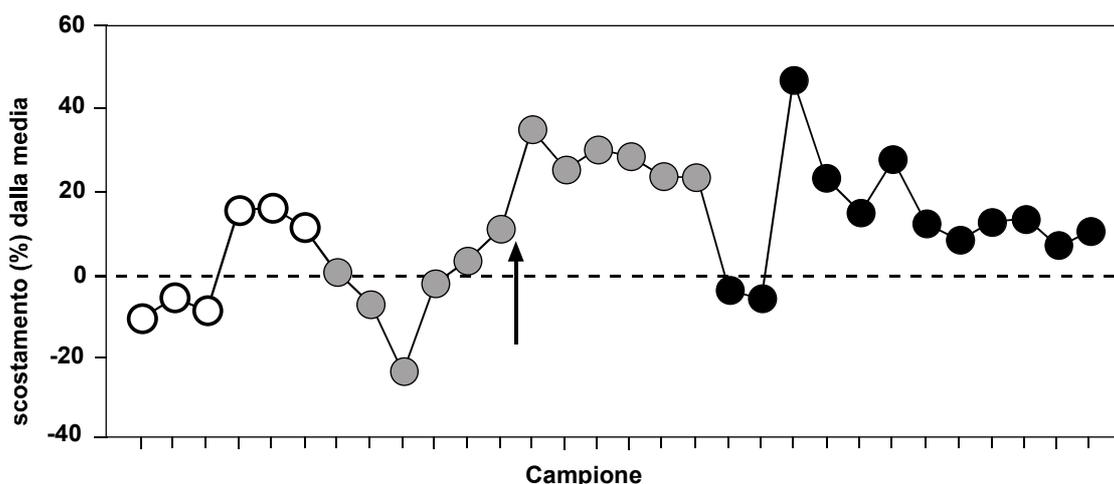
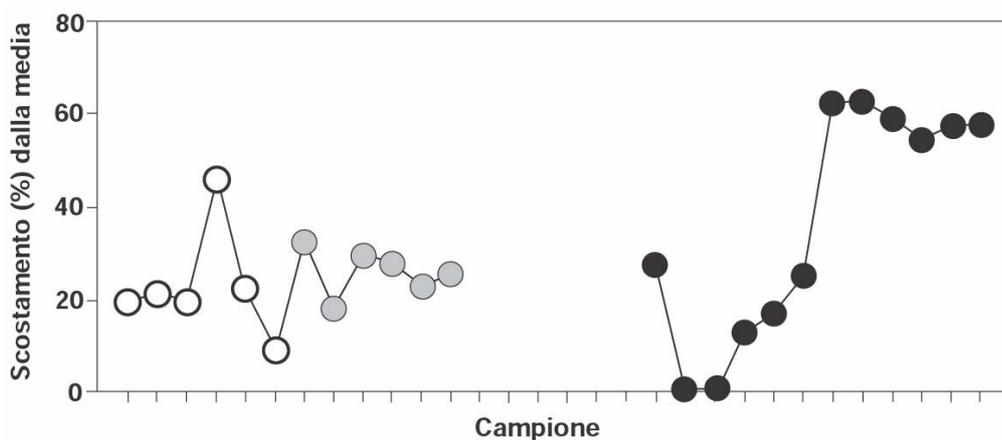


Figura 2. Risultati con tendenza alla sovrastima



Come si può notare, per quanto riguarda l'analisi delle soluzioni di contatto (cerchi grigi), dopo un primo periodo di messa a punto della determinazione, il laboratorio otteneva buoni risultati.

Osservando il grafico, risulta evidente come l'analisi completa, cioè comprensiva della fase di preparazione del campione (cerchi neri), abbia comportato un notevole peggioramento delle prestazioni.

Esaminando le schede che accompagnavano i risultati di questo laboratorio non è stato possibile individuare con precisione le cause di tale tendenza. Tuttavia, alcune inesattezze rilevate nelle schede del VII e VIII invio, riferibili ad un errato rapporto superficie/volume del provini in acido acetico, possono averne determinato gli errori. Poiché, nonostante siano state apportate rettifiche in tal senso, nel IX invio non sono stati notati miglioramenti, è possibile ipotizzare un errore di calcolo. Peraltro, tale tipo di errore è risultato la causa di molti dati sbagliati forniti anche da altri laboratori.

Un altro aspetto da considerare è quello dell'influenza della tecnica utilizzata, anche se nella maggior parte dei casi l'assorbimento atomico è risultato quella maggiormente utilizzato.

Pertanto, la scarsa utilizzazione delle altre tecniche non ci permette di fare per quest'ultime adeguate considerazioni.

Nell'ambito dell'assorbimento atomico, il sistema a fornace di grafite è stato in generale utilizzato come sistema di atomizzazione corredato di tubo con piattaforma stabilizzata (Stabilized Platform Temperature Furnace, SPTF) e senza SPTF (Figura 5).

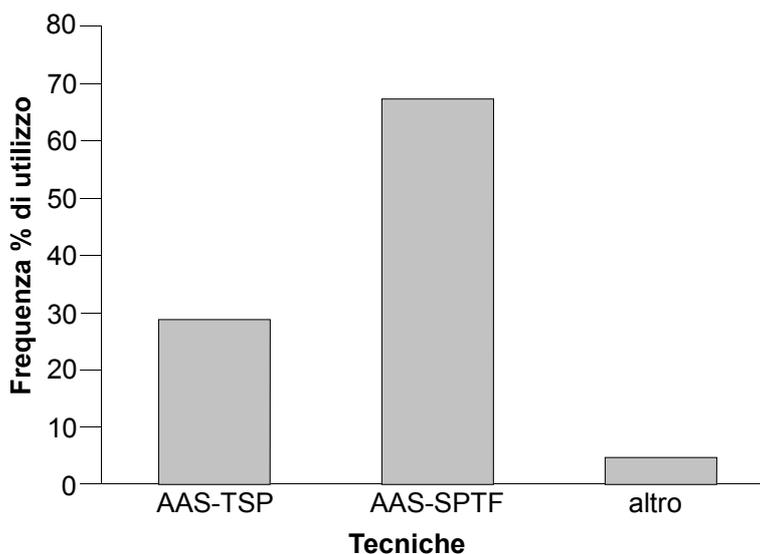


Figura 5. Distribuzione delle tecniche

Le medie dei risultati dei laboratori che hanno utilizzato il tubo con SPTF non differiscono statisticamente da quelle ottenute dai laboratori che hanno invece lavorato con tubi privi di piattaforma. In generale, la frequenza di uso della SPTF è risultata di circa il 70%, e quella relativa al tubo senza SPTF di circa il 30%.

Se si analizzano queste frequenze per i laboratori i cui dati cadono fuori dall'intervallo di $1 \pm DS$ della media generale dei risultati, si osserva che la frequenza dell'utilizzo del Tubo Senza Piattaforma (TSP) risulta la più elevata; ciò sta ad indicare senza dubbio una maggiore difficoltà operativa di questo assetto strumentale a correggere le influenze dovute alla matrice.

Nonostante sia difficile trovare un assetto che permetta di ottenere dei buoni risultati lavorando con un TSP in presenza di una matrice complessa, quale quella oggetto di questa analisi, ci sono tuttavia stati alcuni laboratori che sono riusciti a fornire ottime prestazioni pur lavorando con questa configurazione operativa.

Anche se i dati sono pochi per essere trattati statisticamente, si può comunque evidenziare, per i laboratori che utilizzano il TSP, una tendenza alla sottostima; tale trend sembra essere indipendente dal tipo di quantificazione utilizzata, ovvero metodo delle aggiunte o retta di calibrazione.

Relativamente ai laboratori che utilizzano il tubo con piattaforma e i cui risultati cadono entro ± 1 DS, non si evidenzia nessuna chiara tendenza dei risultati sia in positivo che in negativo.

Restringendo ancora il range, considerando cioè i laboratori i cui risultati cadono entro $\pm 1/2$ DS, si può notare una preponderanza di quelli che lavorano utilizzando il tubo di grafite pirolitica con piattaforma (Figura 6).

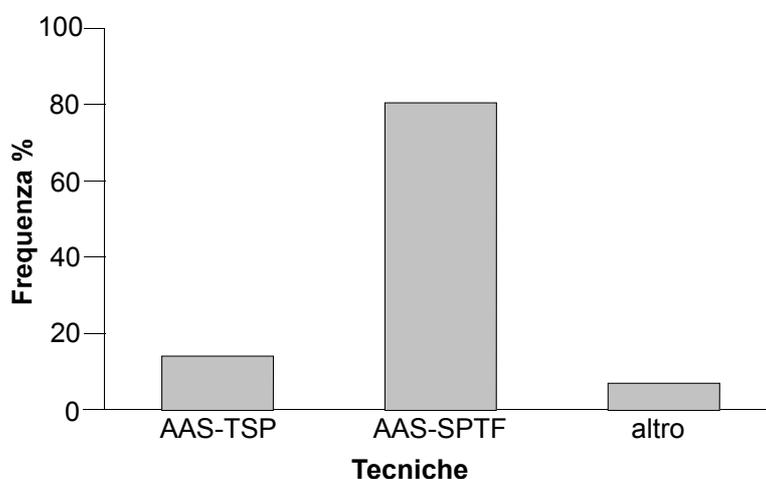


Figura 6. Distribuzione delle tecniche nei laboratori con risultati entro $\pm 1/2$ DS

Alla luce di tutte le considerazioni fatte, si può riassumere che l'assetto strumentale e le condizioni dei laboratori che hanno fornito nel tempo buoni risultati sono i seguenti:

- strumentazione con correzione Zeeman degli assorbimenti non specifici;
- tubo di grafite pirolitica con SPTF;
- modificatore di matrice;
- quantificazione mediante retta di calibrazione.

Anche su queste condizioni, che si possono ritenere, almeno alla luce della nostra esperienza e dei dati pervenuti, le più idonee per l'ottenimento di un buon risultato, si possono fare alcune ulteriori considerazioni sulle scelte che l'analista può effettuare e cioè:

- lavorare integrando il picco in area o in altezza;
- selezionare un modificatore di matrice;
- preparare standard acquosi o in matrice simile al campione.

Sul problema della scelta del tipo d'integrazione esistono diverse scuole di pensiero. Nel nostro caso, a titolo di esempio, si può vedere come un laboratorio (Figura 7) abbia migliorato notevolmente i suoi risultati cambiando l'integrazione del picco da altezza ad area.

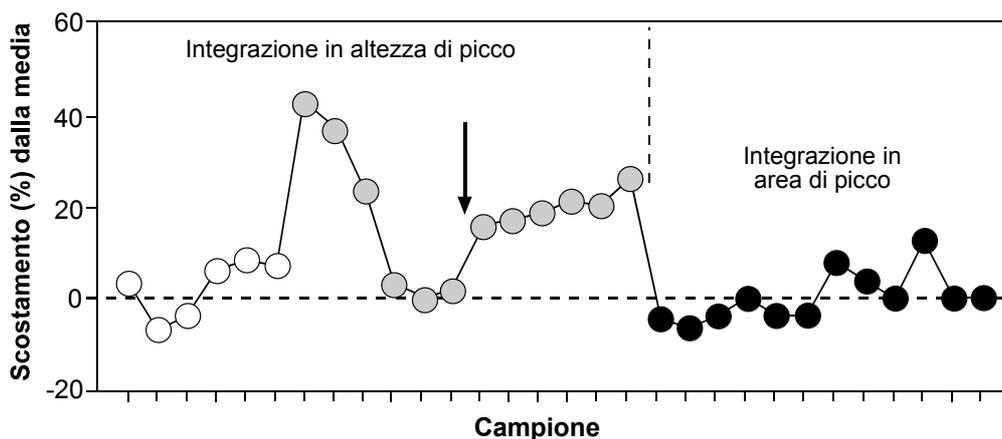


Figura 7. Esempio di influenza del tipo di integrazione sui risultati di un laboratorio

A nostro avviso, l'integrazione del picco in area permette di compensare eventuali differenze di forma che si possono riscontrare tra picco dello standard e picco del campione, anche se nella messa a punto di un metodo si cerca di avere picchi il più possibile simmetrici, riproducibili e simili, consentendo così di dosare l'elemento nel modo migliore qualora si utilizzi la retta di calibrazione. Lavorare integrando l'area dei picchi mette anche al riparo dalla variazione delle loro forme, causate dall'usura del tubo, che renderebbe imprecisa un'integrazione in altezza.

Esaminando il secondo punto e cioè quello inerente la scelta del modificante, tema ampiamente dibattuto, è noto che numerosi sono quelli proposti in letteratura; tuttavia è necessario, di volta in volta, nelle diverse situazioni di contorno, individuare quello più idoneo e la sua concentrazione ottimale per soddisfare le diverse esigenze analitiche.

In generale, gli interventi di modifica possono essere rivolti alla matrice o all'analita; è chiaro come nel caso di un elemento volatile, ad esempio, sia necessario ottenerne la stabilizzazione al fine di poter utilizzare temperature più alte.

Nel caso in cui sia nota la composizione della matrice, la modifica può essere rivolta ad aumentare la volatilità delle specie interferenti, consentendone l'eliminazione prima dell'atomizzazione. In alternativa, si può agire stabilizzando al massimo le specie interferenti ritardandone la comparsa. Al contrario, l'azione sull'analita potrà invece essere mirata a ritardarne o favorirne l'atomizzazione in funzione di diverse necessità.

Il modificante maggiormente utilizzato nel dosaggio del piombo in soluzioni acetiche è costituito dalla miscela $Mg(NO_3)_2 + NH_4H_2PO_4$ a varie concentrazioni; talvolta, l' $Mg(NO_3)_2$ viene sostituito dal Pd che permette un ulteriore innalzamento della temperatura d'incenerimento senza perdita di analita.

La situazione ottimale rimane comunque quella di accoppiare il modificante con un tubo di grafite pirolitica con SPTF in quanto:

- il trattamento pirolitico è in grado di isolare lo strato poroso della grafite dal campione evitando così interferenze in fase di atomizzazione; consente inoltre di prolungare la durata della vita tubo anche se viene utilizzato ad elevate temperature.
- la STPF permette all'analita di atomizzare a temperatura stabilizzata, cioè quando sia la piattaforma (riscaldata per irraggiamento e non per conduzione) che l'atmosfera inerte di argon hanno già raggiunto la temperatura di atomizzazione.

Ad avvalorare quanto finora esposto si può ricostruire l'assetto analitico messo a punto dal laboratorio a cui si riferisce la Figura 8. Il suo iter lavorativo prevedeva l'integrazione in altezza di picco utilizzando un TSP e un modificante ricco di sali.

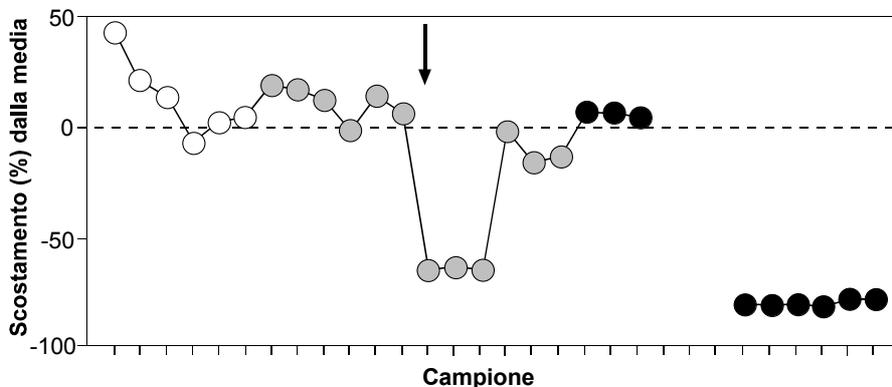


Figura 8. Andamento dei risultati di un laboratorio che utilizza l'integrazione in altezza di picco e tubo di grafite senza SPTF

Dall'osservazione dell'andamento dei risultati è evidente come questo assetto analitico non sia ottimale e di come sia necessario avere bene presente e valutare l'insieme dei vari fattori per poter operare scelte corrette. L'ultimo punto da considerare riguarda la matrice in cui gli standard vengono preparati, e ciò costituisce una scelta molto importante nella messa a punto dell'analisi.

È assolutamente pleonastico ribadire che l'analita da dosare nel campione deve trovarsi in un contorno chimico il più possibile simile a quello in cui sarà nello standard. È interessante osservare i risultati di un laboratorio che ha lavorato con standard preparati in acqua (Figura 9). Probabilmente, in questa situazione, la combinazione programma termico/modificante ha determinato una situazione tale per cui il picco del piombo dello standard compare a temperatura differente rispetto a quello del piombo in presenza di matrice, determinando talvolta una notevole sottostima.

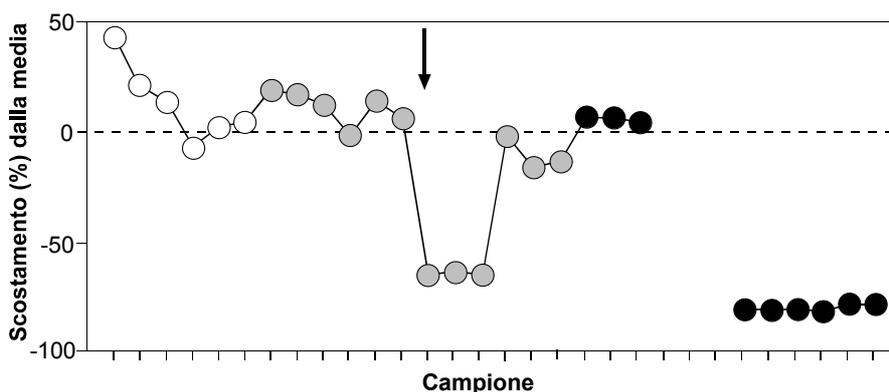


Figura 9. Esempio di sottostima casuale determinata da differente contorno chimico tra standard e campione

Il problema dell'interferenza della matrice sulla sensibilità può essere superato grazie all'utilizzo del Metodo delle Aggiunte Standard (MAS), ma anche tale modo di quantificare non è esente da rischi e presenta alcune limitazioni:

- assoluta necessità che le interferenze siano proporzionalmente costanti nel range di concentrazione utilizzato
- necessità che la risposta (*absorbance*, Abs) dell'analita aggiunto sia la stessa di quello endogeno
- MAS in grado di correggere solo interferenze di tipo moltiplicativo e non di tipo additivo (spettrali, errori dovuti al pretrattamento del campione, contaminazione).

Nel nostro esercizio l'utilizzo della retta di calibrazione, rispetto al MAS, è risultato preponderante e i buoni risultati ottenuti dimostrano che, nella maggior parte dei casi, si è riusciti a selezionare buone condizioni di accoppiamento tra programma termico e modificante; ciò ha determinato una situazione tale per cui il piombo dello standard riesce ad atomizzare allo stesso modo di quello contenuto nella matrice acetica, nonostante il fatto che l'elemento in questa matrice sia caratterizzato da una maggiore volatilità.

A questo punto è necessario fare una precisazione, apparentemente banale, ma la cui necessità nasce direttamente dall'esperienza: una volta ottenuto il valore della concentrazione di piombo nella soluzione di contatto, esso deve essere rapportato in $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ al cartone di cui è costituito il contenitore. La necessità di questa ovvia considerazione nasce dal fatto che ci sono pervenuti risultati apparentemente aberranti, ma che ad una più attenta verifica ricadevano ampiamente nella media, se il calcolo finale veniva eseguito correttamente.

Anche la mancanza del controllo finale dell'esattezza dei numeri trascritti sulla scheda da parte dell'operatore è risultato uno degli errori ricorrenti, a dimostrazione di come il controllo non può essere riferito unicamente alla parte sperimentale, ma deve essere applicato all'intero iter lavorativo, fino alla trascrizione del dato prodotto.

Questa panoramica può non aver aggiunto nulla di sostanziale a quanto già conosciuto in questo tipo di analisi. Tuttavia, aver utilizzato tutta la mole d'informazioni scaturite da una collaborazione ormai quinquennale, ci porta a concludere che, in generale, la situazione può essere considerata soddisfacente.

PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Maria Rosaria Milana, Silvia Giamberardini, Pietro Rossi
Laboratorio di Tossicologia Applicata, Istituto Superiore di Sanità

Introduzione

La preparazione del campione di materiale cartaceo da sottoporre alla determinazione del piombo è una delle fasi critiche ai fini della correttezza del risultato analitico finale.

Infatti, il limite del piombo sulla carta è dell'ordine delle tracce ($3 \mu\text{g}/\text{dm}^2$, corrispondenti a $60 \mu\text{g}/\text{l}$ nelle soluzioni analitiche finali) e quindi un errore o una contaminazione apparentemente irrilevanti, a monte delle operazioni della lettura strumentale vera e propria, potrebbe influire sul risultato finale, rendendo inutile qualsiasi sforzo di corretta esecuzione analitica.

Possiamo innanzitutto individuare tre fasi distinte e indipendenti nella storia di un provino:

1. prelievo del campione in fase di vigilanza;
2. detenzione del campione;
3. preparazione campioni analitici.

Prelievo del campione in fase di vigilanza

Generalità

Il prelievo è compito del personale prelevatore (vigili sanitari; Nucleo Anti-Sofisticazione – NAS), e consiste in tutte quelle operazioni che si effettuano dopo che viene disposta una azione di vigilanza specifica o in una routine di controllo periodico. Il prelevatore può effettuare il prelievo sia dal produttore che presso le imprese utilizzatrici, in qualsiasi fase della filiera. In pratica, si individua l'oggetto da prelevare, se ne preparano cinque aliquote, che vengono poi confezionate separatamente e quindi etichettate. Dopo la stesura del verbale le aliquote sono spedite al laboratorio di 1^a istanza. Secondo quanto anche indicato recentemente dalla Circolare Ministeriale (1)DAN SpV, Uff. XIII del 27.03.2001 relativa ai materiali e oggetti destinati a venire in contatto con gli alimenti, per cui detto obbligo è peraltro individuato, sul piano generale anche nel DL.vo n. 155 del 26 maggio 1997 (1), riguardante l'igiene dei prodotti alimentari, la vigilanza presso le imprese produttrici è senz'altro da privilegiare, perché più appropriata sia sotto l'aspetto economico che funzionale. In tale sede, prescindendo dall'eventuale prelievo di campioni da sottoporre ad analisi, è necessario verificare che il produttore abbia proceduto (articolo 6 del DM 21 marzo 1973) (2) a controllare la conformità delle partite prodotte e che sia disponibile apposita documentazione.

La suddetta Circolare segnala che non è obbligatorio riportare in etichetta le indicazioni di cui all'articolo 4, comma 1, lettera a) del DL.vo n. 108/1992 (3); in questa fase della filiera si applicano le disposizioni di cui al comma 2 del sopra citato articolo 4.

Nel caso di operazioni di vigilanza presso le imprese utilizzatrici, in qualsiasi fase della filiera (trasformatori, grossisti, negozi, ecc.), oltre al prelievo vero e proprio dei campioni, è

importante verificare che l'impresa abbia ottemperato a quanto prescritto dai commi 1 e 2 dell'articolo 5 bis del DPR n. 777 del 23 agosto 1982 (4), adottato con il comma 1 dell'articolo 5 del DL.vo n.108/1992.

Per ciò che concerne l'uso di materiali e oggetti di cartone destinati a venire a contatto con gli alimenti ottenuti con materiali di riciclo, è previsto (DM del 21 marzo 1973 e successivi aggiornamenti, sez. 4, parte A) che le materie fibrose cellulosiche provenienti da riciclo possano essere impiegate soltanto a contatto con gli alimenti per i quali non sono previste prove di migrazione. Inoltre, le carte e i cartoni così preparati devono rispettare i requisiti di purezza inseriti con il DM del 18 giugno 1979 (5). Pertanto l'utilizzo di contenitori preparati con fibre riciclate è consentito per quegli alimenti per i quali, nella classificazione convenzionale (DM n. 220 del 26 aprile 1993) (6), non sono previste prove con simulanti. Quindi, durante le operazioni di vigilanza sarebbe opportuno, anche mediante l'esame di documenti commerciali, accertare la provenienza dei materiali cartacei e la destinazione di uso degli oggetti, al fine di fornire informazioni che potrebbero risultare preziose in sede di analisi.

Una volta identificato il campione da prelevare e verificata l'effettiva destinazione di impiego a contatto con alimenti, sembrerebbe che in questa fase non vi siano altri punti critici. In realtà esistono alcuni punti importanti ai fini della significatività del dato finale.

Numerosità dei pezzi di ogni aliquota

Il metodo analitico richiede rapporti superficie/volume stabiliti in 20 dm²/l, o meno, se si mantiene inalterato il rapporto. Per questa fase basti dire che occorrono per ogni aliquota almeno 5 + 1 dm² di superficie priva di stampa per disporre di 5 provini e poter eseguire un numero di analisi statisticamente valide. La soluzione ideale sarebbe quella di disporre di cinque oggetti per ogni aliquota e poter campionare da ognuno 1 dm². In mancanza di un numero sufficiente di pezzi si camperanno da uno stesso oggetto (es. una sola scatola) cinque provini ognuno di 1 dm². Se non si dispone di 5 dm² di superficie libera, i risultati ottenuti su 3 o addirittura su 1 solo provino saranno sicuramente meno stabili dal punto di vista statistico, e meno rappresentativi della produzione.

Confezionamento dei campioni: protezione e integrità

Dopo l'individuazione di un sufficiente numero di campioni, questi vanno confezionati in cinque aliquote. Anche questa fase può essere fonte di contaminazione. Infatti, a volte, i campioni sono pervenuti non protetti sufficientemente da involucro protettivo ma soltanto legati insieme da spago e bollo. A questo punto è chiaro che ogni tipo di esposizione può essere avvenuta e quindi non si avrà sicurezza nel risultato analitico. I campioni vanno quindi inseriti in sacchetto o involucro protettivo e sigillati con spago e bollo. Inoltre, va detto che i campioni non devono essere piegati o deformati, specialmente se costituiti non solo da carta ma da carta accoppiata ad altri materiali. Infatti, piegature o deformazioni possono creare linee di frattura nel rivestimento di superficie o in tutto l'oggetto, con annullamento dell'effetto barriera e penetrazione del liquido di contatto, con conseguente compromissione dei risultati.

Il cartellino che accompagna i campioni deve inoltre riportare informazioni chiare per consentire l'identificazione inequivocabile del campione, mentre il verbale di prelievo deve riportare informazioni esaurienti sul tipo di campione e sulla sua destinazione di impiego; ulteriori indicazioni circa gli ambienti nei quali è stato effettuato il prelievo devono essere fornite qualora si ravvisassero situazioni di potenziale contaminabilità del campione (vicinanza di fonti di emissione, esposizione ad agenti atmosferici, locali polverosi, ecc.)

Determinazione del campione

In questa fase il campione non viene ancora aperto e quindi, se correttamente confezionato, è potenzialmente al riparo da contaminazione pulviscolare o accidentale. Non è comunque al riparo da deformazioni per “accatastamento” in archivi o armadietti. Quindi anche in questa fase il campione va trattato con attenzione, nel rispetto di regole dettate sia da prassi di buona pratica di laboratorio o meglio ancora da un efficace sistema di qualità.

Preparazione dei campioni analitici

Dopo apertura della confezione, l'oggetto viene ispezionato per stabilire i punti dai quali sarà più corretto ricavare provini analitici. La legge prevede espressamente che sia campionata la parte priva di stampa, ma la buona pratica analitica suggerisce anche che vengano ricavati provini il più possibile simili tra loro. Quindi sarà bene evitare, se possibile, di ricavare provini da parti sovrapposte o addirittura incollate, punzonate, piegate o comunque irregolari. Come già accennato, la legge prescrive di campionare 20 dm^2 di oggetto e di porli a contatto con 1 l di soluzione acetica. È possibile anche usare superfici e volumi diversi, purché si mantenga inalterato il rapporto superficie/volume (S/V).

Considerando l'esigenza di disporre di numerosi replicati di analisi e la difficoltà di reperire, conservare e campionare grandi quantità, si è osservato che si può operare correttamente prelevando provini di 2 dm^2 ($1 \text{ dm} \times 1 \text{ dm} \times 2$ facce) e ponendoli in contatto con 100 ml di acido acetico al 3% ($S/V = 2$, corrispondente al rapporto $20 \text{ dm}^2/1$ previsto dalla legge).

Per ottenere provini con minime variazioni dimensionali è consigliabile e comodo procurarsi regoli in acciaio inox di dimensione $1 \text{ dm} \times 1 \text{ dm}$ e incidere il campione con bisturi a lama sottile seguendo i lati del regolo (Figure 1 e 2).



Figura 1. Particolare del taglio del provino



Figura 2. Particolare del provino tagliato

Durante la manipolazione è bene usare guanti ed è indispensabile che bisturi, regolo, forbici, pinze e ogni altro oggetto con cui si manipolano i provini siano stati preventivamente puliti con semplice lavaggio e accuratamente asciugati. Una volta ricavati i provini, secondo il metodo riportato nella legge, questi vengono ridotti in frammenti di 1 cm x 1 cm (Figura 3). Da una faccia di 1 dm² si ricavano quindi cento frammenti da 1 cm² l'uno (Figura 4).

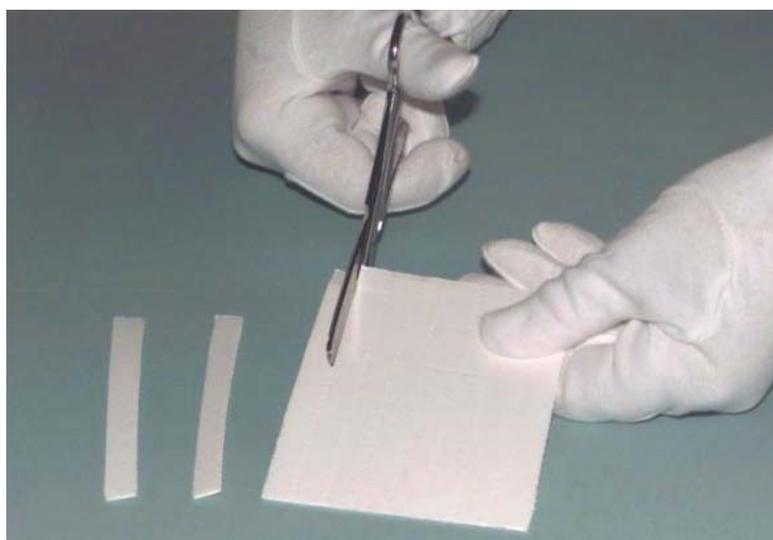


Figura 3. Particolare di riduzione del provino in frammenti (A)



Figura 4. Particolare di riduzione del provino in frammenti (B)

I frammenti vengono inseriti in beutine in vetro (Figura 5) e successivamente vengono addizionati di 100 ml di acido acetico al 3%, preriscaldato a 40 °C; l'aggiunta può essere effettuata con cilindro graduato.



Figura 5. Particolare dei frammenti tagliati

Il liquido deve essere versato lentamente in modo che i frammenti possano inumidirsi in modo omogeneo e rimanere completamente immersi nel liquido. È stato infatti osservato che l'operazione contraria (frammenti aggiunti al liquido o aggiunta veloce del liquido) può causare fenomeni di adsorbimento solo superficiale del liquido, specie in campioni multistrato e di elevato spessore, o galleggianti dei campioni sulla superficie, o impilamento dei frammenti e quindi disomogeneità nel contatto, falsamento dell'analisi e minore ripetibilità fra i replicati.

La vetreria va sottoposta a decontaminazione preventiva che può essere effettuata mediante passaggi successivi rispettivamente con HCl 10%, HCl 10% + HNO₃ 10%, acido acetico al 3% (avvinamento finale).

Assieme ai provini vanno preparati anche uno o due bianchi di analisi relativi all'intero trattamento, riempiendo beutine, pretrattate come in precedenza descritto, con aliquote di 100 ml di acido acetico al 3%.

La soluzione di acido acetico al 3% va intesa come p/v, e pertanto deve contenere circa 30 g di acido acetico nel volume di 1 litro. Si prepara prelevando 30 g o l'equivalente volume di acido acetico glaciale (28,5 ml), portando poi il volume della soluzione a 1000 ml con acqua distillata. Il titolo della soluzione così ottenuta può essere controllato mediante titolazione con NaOH 0,5 N e fenolftaleina come indicatore. L'acqua utilizzata deve essere distillata o deionizzata tipo Milli Q. Bianchi analitici dell'intero trattamento devono presentare un livello di piombo inferiore ai limiti di rivelabilità del metodo (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) utilizzato per la determinazione nei campioni. Campioni e bianchi così preparati vengono tenuti in contatto per 24 ore a 40 °C. Il termostato in cui avviene il contatto dovrebbe mantenere la temperatura a 40 °C per tutta la durata del test e presentare variazione di temperatura e fluttuazione non superiori a ± 1 °C. Attualmente sono disponibili sul mercato modelli di termostato con queste specifiche, dotati spesso anche di registratore interno di temperatura. Esistono inoltre anche altri sistemi commerciali consistenti in piccoli dispositivi da inserire all'interno del termostato per la misurazione e registrazione della temperatura interna durante la prova; al termine delle 24 ore di contatto, questi sistemi possono essere interfacciati con un computer che fornisce un profilo termico T^a/ tempo.

Scaduti i tempi di contatto la soluzione acetica viene decantata (o filtrata se si presenta torbida) e trasferita in recipienti di vetro decontaminato o contenitori di polipropilene monouso. Non esiste un sistema prestabilito dalla legge per filtrare, ma qualsiasi sistema può essere valido se, effettuata una prova in bianco, non si riscontra incremento dei livelli di piombo o interferenze nelle letture ascrivibili alle operazioni di filtrazione. A questo punto i campioni e i bianchi possono essere inviati alla determinazione del piombo per AAS.

Bibliografia

1. Italia. Decreto legislativo 26 maggio 1997, n. 155. Attuazione delle direttive 93/43/CEE e 96/3/CE concernenti l'igiene dei prodotti alimentari. *Gazzetta Ufficiale - Serie Generale* n. 136, Supplemento Ordinario, 13 giugno 1997.
2. Italia. Ministero della Sanità. Decreto del 21 marzo 1973. Disciplina igienica degli imballaggi, recipienti, utensili, destinati a venire in contatto con le sostanze alimentari o con sostanze d'uso personale. *Gazzetta Ufficiale - Serie generale* n. 104, Supplemento Ordinario, 20 aprile 1973.
3. Italia. Ministero della Sanità. Decreto legislativo n. 108 del 25 gennaio 1992. Attuazione della direttiva n. 89/109/CEE concernente i materiali e gli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari. *Gazzetta Ufficiale - Serie generale* n. 39, Supplemento Ordinario, 17 febbraio 1992.

4. Italia. Decreto del Presidente della Repubblica n. 777 del 23 agosto 1982. Attuazione della direttiva (CEE) n. 76/893 relativa ai materiali e agli oggetti destinati a venire a contatto con i prodotti alimentari. *Gazzetta Ufficiale - Serie generale* n. 298, 28 ottobre 1982.
5. Italia. Ministero della Sanità. Decreto del 18 giugno 1979. Aggiornamento del DM 21/3/73 concernente la disciplina igienica degli imballaggi, recipienti, utensili, destinati a venire in contatto con le sostanze alimentari o con sostanze d'uso personale. *Gazzetta Ufficiale - Serie generale* n. 180, 3 luglio 1979.
6. Italia. Ministero della Sanità. Decreto n. 220 del 26 aprile 1993. Regolamento recante aggiornamento del decreto ministeriale 21 marzo 1973, concernente la disciplina igienica degli imballaggi, recipienti, utensili destinati a venire in contatto con le sostanze alimentari e con sostanze d'uso personale. Recepimento delle direttive 82/711/CEE, 85/572/CEE, 90/128/CEE e 92/39/CEE. *Gazzetta Ufficiale - Serie generale* n. 162, Supplemento Ordinario, 13 luglio 1993.

PROBLEMATICHE CONNESSE CON LA DETERMINAZIONE DEL PIOMBO MEDIANTE ASSORBIMENTO ATOMICO

Alessandra Sepe, Maria Ciprotti, Pietro Rossi.
Laboratorio di Tossicologia Applicata, Istituto Superiore di Sanità

La tecnica dell'assorbimento atomico è risultata la più utilizzata per il dosaggio del piombo nei campioni, probabilmente in funzione della grande diffusione che essa ha avuto nell'ultimo decennio e dei costi contenuti della strumentazione.

Le condizioni strumentali più adeguate risultano essere quelle che prevedono come sistema di atomizzazione la fornace di grafite, ad effetto Zeeman per la correzione degli assorbimenti non specifici.

Nel corso dell'esercizio, le condizioni consigliate per la determinazione sono state le seguenti:

- tubo pirolitico con piattaforma a temperatura stabilizzata (Stabilized Platform Temperature Furnace, SPTF);
- modificatore di matrice;
- correttore del fondo ad effetto Zeeman;
- quantificazione mediante retta di calibrazione (dopo aver opportunamente verificato la validità di questo metodo di quantificazione con il Metodo delle Aggiunte Standard, MAS).

Il tubo con SPTF è da preferire al tubo standard, in particolar modo per l'analisi di elementi piuttosto volatili come il piombo: la piattaforma consente infatti l'atomizzazione dell'analita quando si è già raggiunto all'interno del tubo di grafite l'equilibrio termico ottimale, riducendo perdite di elemento durante le fasi di incenerimento. Essa permette inoltre un uso più adeguato dei modificatori di matrice necessari per la stabilizzazione dell'analita. Questa necessità è evidenziata dal diverso comportamento che le soluzioni standard preparate in acido acetico al 3% e le soluzioni campione hanno mostrato in assenza di modificante. Come si può notare dalla Figura 1, l'elemento contenuto nelle soluzioni degli standard in acido acetico al 3% non risente eccessivamente dell'aumento della temperatura di incenerimento, mentre per le "soluzioni da contatto" l'incremento della temperatura risulta critico già a 350 °C, con diminuzione della sensibilità. Va sottolineato infatti che questa matrice, a differenza di quanto accade generalmente nelle analisi in assorbimento atomico (ad esempio con soluzioni che provengono da trattamenti di digestione con acidi), non ha effetto di depressione del segnale per formazione di composti stabili, ma favorisce la volatilizzazione dell'analita; al contrario, nelle soluzioni mineralizzate, la matrice ha effetto stabilizzante sull'elemento e l'incremento di temperatura produce spesso un effetto benefico sulla sensibilità.

L'impiego della piattaforma rende piuttosto delicato il posizionamento dello specchio dell'autocampionatore: esso deve deporre il campione al centro della piattaforma e deve trovarsi rispetto ad essa ad una altezza tale da consentirne il completo riempimento; inoltre, per realizzare una buona deposizione, il volume deve essere adeguato alle dimensioni e alla forma della piattaforma stessa.

Una iniezione del campione caratterizzata da buona riproducibilità non sempre è di semplice realizzazione con soluzioni acetiche da contatto, che spesso si presentano viscosi per presenza

di cellulosa e collanti; a questo scopo può essere utile rallentare la velocità di deposizione del campione, in modo da non consentirgli di risalire lungo le pareti esterne dello specchio.

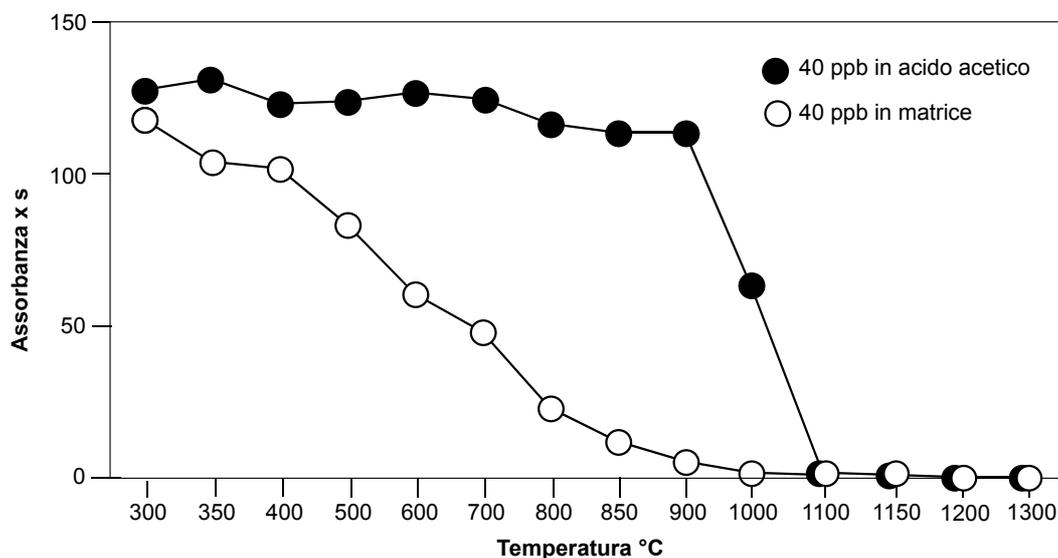


Figura 1. Curve di incenerimento elaborate con Perkin Elmer 5100

L'uso di una soluzione di HNO_3 1% o di alcol etilico al 10%, per il lavaggio dell'autocampionatore può essere una soluzione efficace per evitare il deposito di residui viscosi sullo specchio. Per quanto concerne l'uso di un modificatore di matrice, la quantità impiegata deve essere mantenuta costante per le soluzioni standard e per i campioni, ma può variare fra apparecchi con caratteristiche costruttive diverse, soprattutto in relazione alle differenti dimensioni dei tubi e delle piattaforme. Nel nostro caso, per lo strumento Perkin Elmer 5100 è stato usato indifferentemente $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 100 μg + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 10 μg oppure $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 150 μg + $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 10 μg , mentre per lo strumento Varian 300 è stato usato $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 25 μg + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 2,5 μg oppure $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 150 μg + $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 10 μg .

Una volta identificato il modificatore di matrice che più si addice al campione in esame, si passa alla scelta del programma termico; necessaria per la sua ottimizzazione è l'esecuzione di curve di incenerimento come quelle mostrate in precedenza (vedi Figura 1), che permettono di conoscere il comportamento dell'analita nella matrice in esame. Per far ciò si fissa una adeguata temperatura di atomizzazione e si procede alla misura del valore dell'assorbanza della soluzione a diverse temperature di incenerimento, allo scopo di individuare la condizione di lavoro più conveniente. Generalmente, si sceglie di lavorare al centro del *plateau* piuttosto che agli estremi.

Uno dei parametri fondamentali da scegliere è il tipo di integrazione per la misura del picco, cioè se effettuare le misure in area o in altezza. Di solito, le analisi effettuate in area di picco sono caratterizzate da una migliore accuratezza. Con soluzioni acetiche di questo tipo, in particolar modo, la misura dell'area del picco può minimizzare gli errori: infatti, proprio a causa del diverso comportamento mostrato da soluzione standard e campione, si può verificare che la forma dei picchi sia diversa. Inoltre, l'integrazione dell'area del picco fornisce risultati riproducibili anche in presenza di picchi poco simmetrici. Infine, considerato l'impiego frequente di modificanti a base di ammonio fosfato, che provoca un aumento del *peak height*, lavorando in area di picco si ottiene un range di linearità molto più ampio.

Il programma termico può subire variazioni fra strumenti con diverse caratteristiche costruttive; tali modifiche sono molto più evidenti se si impiega uno strumento con tubo di grafite a riscaldamento longitudinale e Zeeman trasversale (TRANsversal Compensator Zeeman, TRACZ) rispetto ad uno con tubo a riscaldamento trasversale e Zeeman longitudinale (Figura 2).

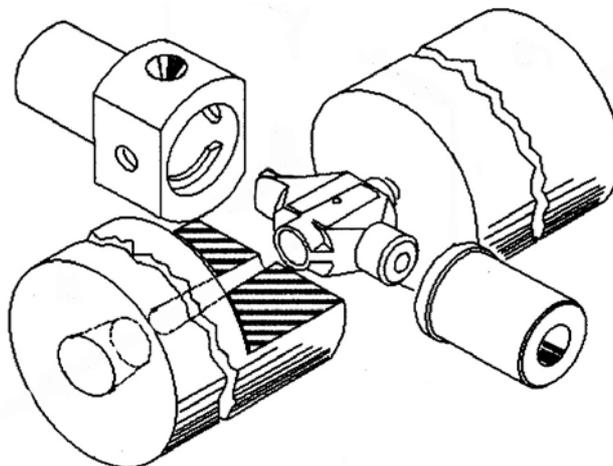


Figura 2. Spaccato costruttivo di una fornace di grafite con Zeeman longitudinale

Il tubo a riscaldamento trasversale assicura una più omogenea distribuzione della temperatura, con miglioramento della rapidità e riproducibilità delle analisi (le temperature di atomizzazione possono essere anche di 200-300 °C inferiori rispetto al sistema HGA tradizionale). Il nuovo sistema implica l'utilizzo di uno Zeeman longitudinale per la correzione del fondo. In questa configurazione il magnete è disposto in modo che le linee di forza del campo magnetico siano parallele al cammino ottico; il sistema è inoltre privo di polarizzatore, per cui l'energia della sorgente non viene attenuata e quindi le prestazioni dello strumento risultano migliori, specie nella determinazione di basse concentrazioni.

Nel tubo a riscaldamento trasversale con Zeeman longitudinale, la piattaforma è tonda e fissa (Figura 3), e può ricevere fino a 60 µl di campione; il volume minimo iniettabile è di 20 µl. Questo comporta un allungamento degli step di asciugatura rispetto al sistema TRACZ.

Come regola generale, inoltre, la quantità di modificante necessaria per questo tipo di tubo è di 1/3 rispetto al tubo a riscaldamento longitudinale.

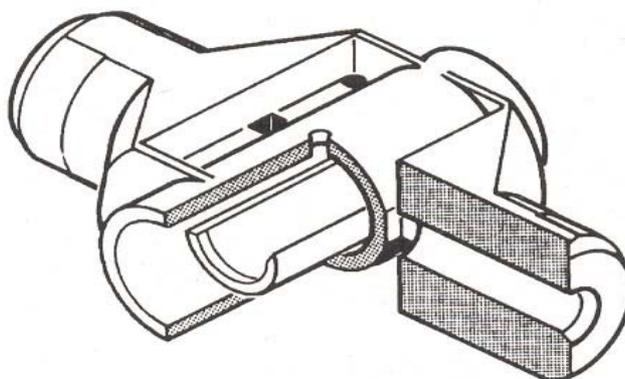


Figura 3. Particolare di tubo di grafite a riscaldamento trasversale

Per fornire esempi sulle problematiche esposte, ripercorreremo le fasi salienti dell'esperienza di messa a punto della determinazione del piombo su soluzioni acetiche da contatto su questo tipo di strumento. Innanzitutto, è stata costruita una curva di incenerimento di una soluzione standard e di un campione in assenza di modificante: essa ha confermato quanto già osservato con il TRACZ, ovvero una diversa e maggiore volatilità dell'elemento presente nel campione rispetto a quella dello standard (Figura 4) e quindi l'impossibilità di utilizzare, in queste condizioni, la retta di calibrazione come mezzo di quantificazione.

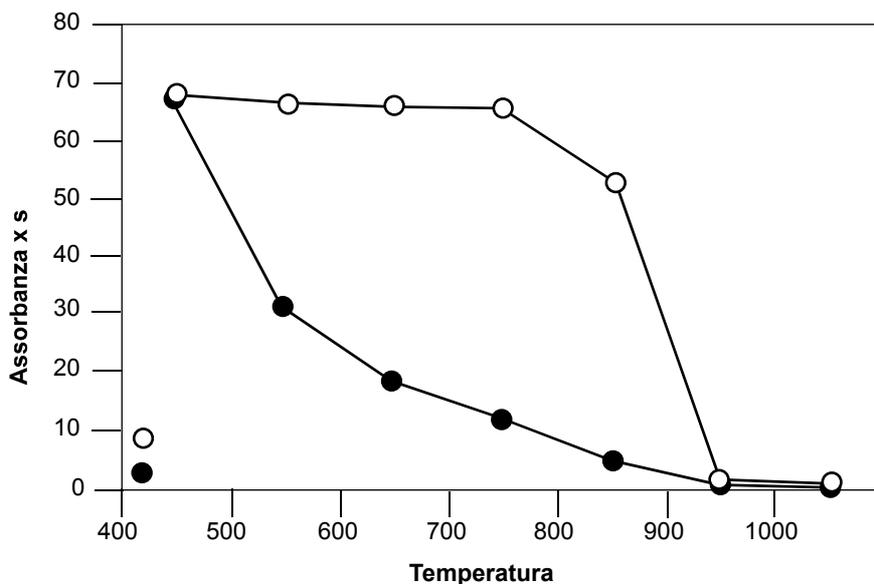


Figura 4. Curva di incenerimento senza modificante elaborata con Perkin Elmer Analyst 800

Come si può osservare dal grafico, può anche esistere un programma termico in cui i valori delle assorbanze della soluzione standard e del campione coincidano, ma le condizioni sono precarie perché anche per piccoli aumenti di temperatura i rapporti cambiano; un buon risultato può quindi essere casuale, per esempio determinato da una particolare matrice e da un particolare stato della grafite del tubo (usura del tubo, iniezione di precedenti campioni). L'applicazione di un tale assetto strumentale ad una grande varietà di campioni può di conseguenza essere imprudente.

Sulla base di queste considerazioni ci siamo indirizzati all'utilizzo di un modificante e quindi alla ricerca di quello più opportuno in termini di sensibilità, accuratezza e precisione.

Seguendo la regola generale suggerita dalla casa costruttrice, è stato provato uno dei modificanti in precedenza usato con il Perkin Elmer 5100, ma a concentrazioni inferiori. Il modificatore, costituito da $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 50 μg + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 3 μg , ha mostrato una maggiore stabilità a temperature elevate sia per lo standard che per il campione (Figura 5).

Curve di incenerimento sono state costruite al fine di scegliere il programma termico più idoneo riportato in Tabella 1 per il Perkin Elmer Analyst 800; in queste condizioni operative sono stati ottenuti risultati che in prima approssimazione sono stati considerati soddisfacenti per accuratezza, sensibilità, ripetibilità dei valori di assorbanza, forma e tempo di comparsa del picco (Figura 6); si è passati quindi alla verifica dell'idoneità delle condizioni scelte con soluzioni provenienti dal contatto con campioni differenti.

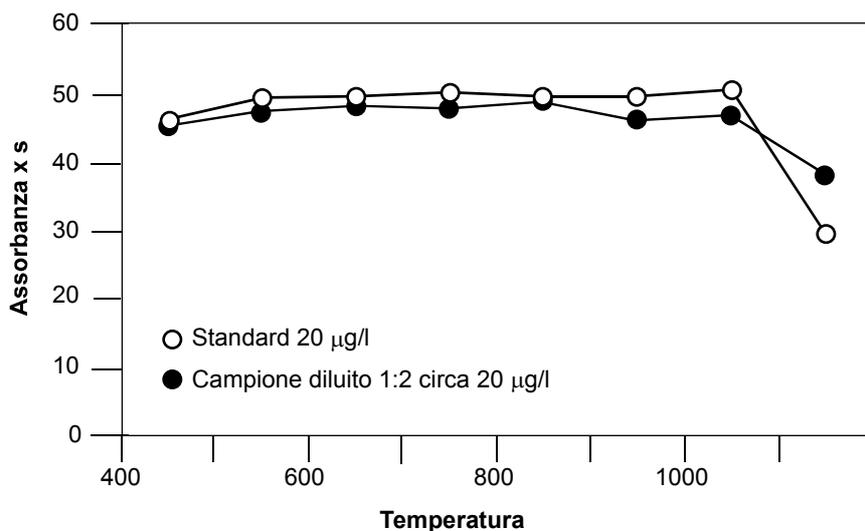


Figura 5. Curva di incenerimento con modificante ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 50 µg/l+ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 3µg/l

Tabella 1. Esempio di programma termico del Perkin Elmer Analyst 800

Fase	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Tempo di mantenimento (s)	Flusso di gas (ml/min)	Tipo di gas	Letture
1	110	1	30	250	NORMAL	
2	130	30	35	250	NORMAL	
3	250	25	25	250	NORMAL	
4	800	30	30	250	NORMAL	
5	1700	0	5	0	NORMAL	X
6	2550	1	4	250	NORMAL	

Temperatura di iniezione: 40°C; Velocità di deposizione: 50%
 Volume iniettato: 5 µl di modificante + 20 µl di soluzione

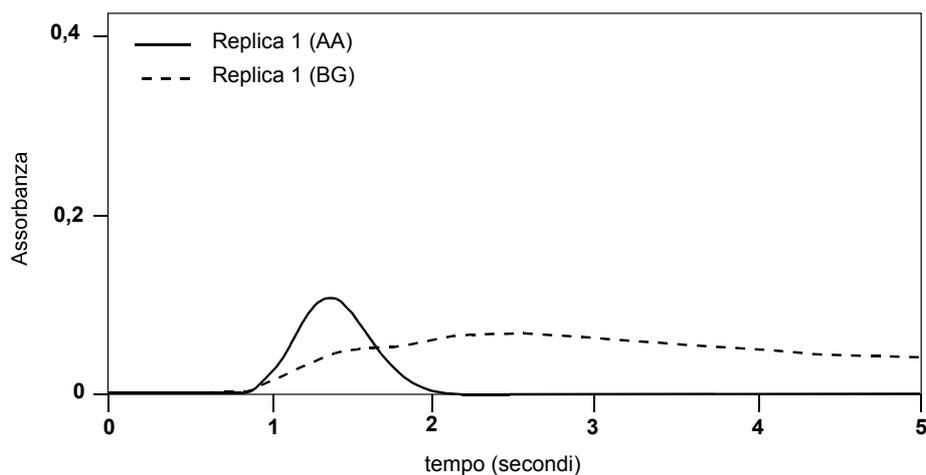


Figura 6. Esempio di segnale AA per il piombo e relativo segnale di background

Su otto campioni è stata effettuata la quantificazione sia mediante metodo delle aggiunte standard che retta di calibrazione preparata in acido acetico al 3%, applicando il programma mostrato in Figura 6 e utilizzando sempre il modificante (Figura 7). L'accordo fra i due procedimenti è risultato soddisfacente, poiché lo *slope* prossimo all'unità indica l'assenza dei cosiddetti errori proporzionali. L'intercetta, che rappresenta l'errore costante di una tecnica rispetto all'altra, è di 1,2 µg/l; questo dato, trasformato in µg/dm², fornisce un valore di 0,06 considerato accettabile.

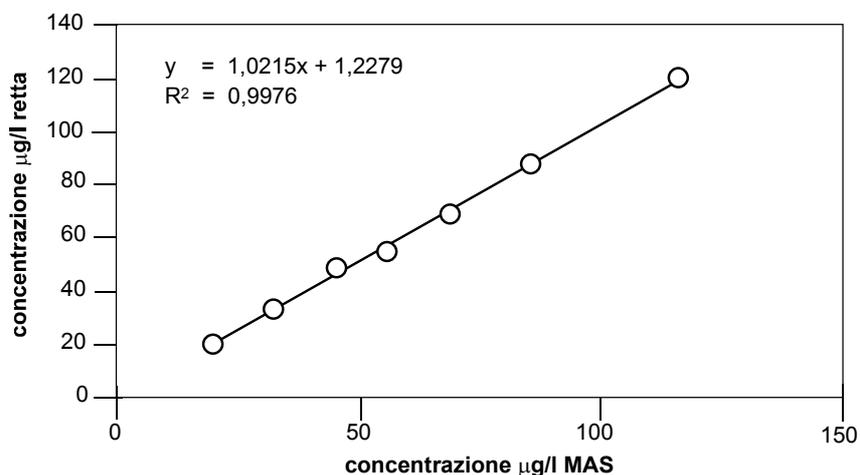


Figura 7. Confronto retta/MAS

Si è quindi scelto di effettuare la quantificazione utilizzando la retta di calibrazione. Un numero maggiore di campioni, quantificato tramite retta di calibrazione, è stato confrontato con i valori ottenuti con un apparecchio avente sistema TRACZ (Varian 300) (Figura 8), sul quale il metodo di determinazione era già stato messo a punto, fornendo risultati soddisfacenti; ciò a dimostrazione dell'adeguatezza dei parametri impiegati.

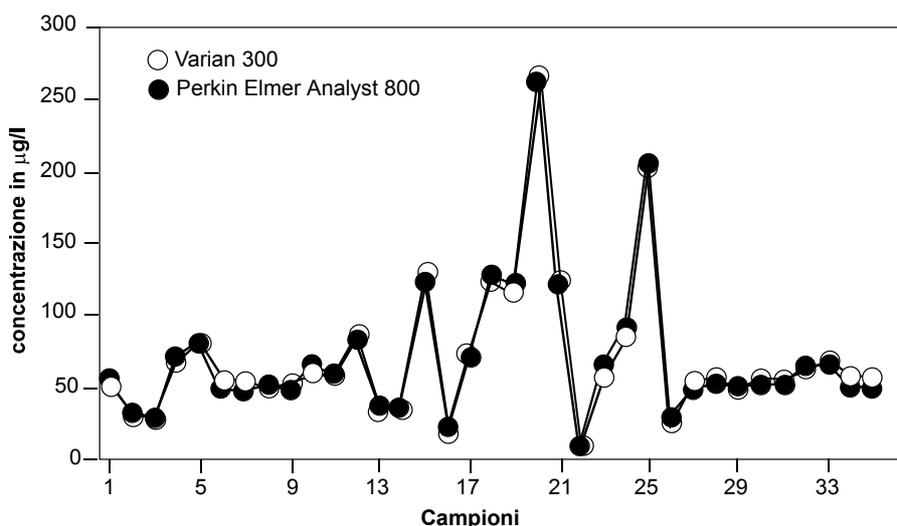


Figura 8. Confronto Varian 300/Perkin Elmer Analyst 800

Fra i campioni determinati erano comprese anche alcune soluzioni già analizzate dai laboratori partecipanti all'esercizio: l'accordo fra i valori da noi ottenuti e il valore medio dei laboratori è stato un ulteriore confronto per la conferma della validità del metodo impiegato (Tabella 2).

Tabella 2. Confronto fra i risultati ISS (ottenuti con Analyst 800) e la media dei risultati ottenuti dai laboratori partecipanti

Campione	Concentrazione µg/l		
	Analyst 800		Media dei laboratori
70	70,7 ± 0,5	(0,7%)	70,3 ± 9,1
77	78,1 ± 0,6	(0,8%)	76,4 ± 8,0
Soluzione	47,8 ± 1,0	(2,1%)	50,0 ± 7,4
Provino azzurro	50,0 ± 0,7	(1,3%)	52,0 ± 6,4
Provino verde	64,3 ± 1,1	(1,7%)	64,0 ± 6,2

Tuttavia, talvolta si è notata, per alcuni campioni, una non perfetta simmetria del picco, dovuta probabilmente alla presenza del $Mg(NO_3)_2$, il quale forma con l'analita presente nella matrice composti molto stabili che possono dissociare in tempi diversi. In condizioni ottimali esso deve invece presentare una forma simmetrica: la fase ascendente è legata alla velocità di formazione degli atomi e dipende sia dalla temperatura del sistema al momento dell'atomizzazione sia dalla forma chimica dell'analita; la fase discendente rappresenta la velocità di perdita della popolazione atomica ed è influenzata sia dalla velocità di diffusione degli atomi nella fornace sia dalla velocità di ricombinazione della specie. Anche se nell'analisi di alcuni elementi (es. alluminio) questo aspetto non viene considerato di fondamentale importanza, si deve comunque tentare di ottenere un picco di forma ottimale.

Alcuni modificatori, quali quelli ad esempio a base di $Pd(NO_3)_2$, sono risultati ottimali nel migliorare la simmetria del picco ma hanno mostrato sensibilità inferiori rispetto a quelli precedentemente indicati.

APPLICABILITÀ DELLA SPETTROMETRIA ATOMICA A PLASMA INDUTTIVO E A PLASMA-MASSA PER LA VALUTAZIONE DELLA CESSIONE DI PIOMBO DA CARTE E CARTONI PER ALIMENTI

Oreste Senofonte, Alessandro Alimonti, Pietro Rossi
Laboratorio di Tossicologia Applicata, Istituto Superiore di Sanità

Introduzione

Il piombo è unanimemente riconosciuto un elemento d'interesse tossicologico. Sebbene sia stata notata una diminuzione della sua concentrazione ematica nell'uomo negli ultimi decenni, anche a causa del diffondersi di carburanti senza piombo, la quantità giornaliera di metallo realmente assorbita da un adulto attraverso gli alimenti rimane, comunque, una quota preponderante dell'assorbimento totale. Infatti, circa 12 µg di piombo dei 14-31 µg mediamente assorbiti in un giorno da un adulto hanno un'origine alimentare (tra cibo e acqua).

Una parte del piombo presente negli alimenti può derivare dai materiali dei contenitori con cui l'alimento stesso è venuto a contatto. L'attenzione focalizzata da tempo ai problemi derivanti dall'utilizzo "alimentare" di alcuni materiali quali la ceramica, i cristalli e le leghe metalliche, ha portato ad una limitazione del loro contributo alla quantità totale di piombo presente negli alimenti. Negli ultimi tempi l'attenzione è stata posta anche su altri materiali, quali carte e cartoni.

Lo studio riportato vuole essere un contributo metodologico-analitico al problema del controllo del rilascio di piombo da materiali cartacei utilizzati in campo alimentare.

Vengono di seguito riportati lo sviluppo e l'ottimizzazione di metodi per la determinazione di piombo basati sulla spettroscopia a plasma accoppiato induttivamente ad emissione ottica (Inductively Coupled Plasma-Optic Emission Spectroscopy, ICP-OES: spettrometria di emissione a plasma accoppiato induttivamente) e a rilevazione di massa con quadrupolo (Quadrupole-Inductive Coupled Plasma-Mass Spectroscopy, Q-ICP-MS: spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente con quadrupolo). Queste metodiche possono essere una valida alternativa alla spettroscopia di assorbimento atomico (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS), tecnica che gode di una grande diffusione nell'ambito dell'analisi degli elementi inorganici. La valutazione delle prestazioni dei metodi in emissione e i risultati ottenuti sono confrontati tra loro e con quelli ottenuti con l'AAS.

Materiali e metodi

Preparazione del campione

Il prelievo e il trattamento dei campioni di cartone per alimenti per il controllo del rilascio di piombo è stato effettuato secondo la procedura precedentemente riportata. Le risultanti soluzioni acquose di estrazione all'1,5% v/v in acido acetico (Suprapur® grade), sono state adeguatamente diluite con acqua deionizzata al fine di ottenere concentrazioni di analita

compatibili con le prestazioni delle tecniche analitiche utilizzate. Le soluzioni standard di lavoro di piombo, così come quelle di ittrio e rodio utilizzati come standard interni, sono state giornalmente preparate in provette in polipropilene Falcon, preventivamente controllate per la contaminazione diluendo opportunamente le soluzioni stock di 1000 mg l⁻¹ di piombo e ittrio (prodotte da SPEX, Edison, NJ, USA) e di 100 mg l⁻¹ di rodio (prodotte da Plasmachem, Farmingdale, NJ, USA). Le calibrazioni esterne sono state realizzate in matrice acetica all'1,5 % v/v aggiungendo 10, 25, 50, 100 e 200 µg l⁻¹ di piombo. Gli standard interni sono stati aggiunti alle soluzioni di calibrazione e ai campioni in concentrazione pari a 10 µg l⁻¹ di rodio per l'analisi con Q-ICP-MS e a 100 µg l⁻¹ di ittrio per l'analisi tramite ICP-OES.

Le determinazioni analitiche sono state eseguite sui campioni tal quali ad eccezione del campione 3147 che è stato diluito per l'elevata presenza di piombo. Tutte le operazioni di preparazione degli standard e dei campioni per l'analisi sono state effettuate in laboratorio di Classe 100 per limitare possibili contaminazioni.

Strumentazione

Le determinazioni di piombo nelle soluzioni acetiche sono realizzate per mezzo della spettroscopia a plasma accoppiato induttivamente ad emissione ottica (ICP-OES) e a rilevazione di massa con quadrupolo (Q-ICP-MS).

Attualmente, queste tecniche analitiche si sono dimostrate particolarmente versatili per la determinazione di elementi in traccia (µg ml⁻¹) od ultratraccia (ng ml⁻¹) in matrici reali quali quelle ambientali (acqua, suoli, sedimenti), biologiche (sangue, siero, urina, tessuti) e di origine alimentare.

Infatti, l'applicabilità ad ampi intervalli dinamici di concentrazione, la possibilità di eseguire analisi multielementari, nonché l'elevata riproducibilità e i buoni limiti di rivelabilità (ICP-OES), che nel caso del Q-ICP-MS raggiungono l'eccellenza, fanno sì che queste tecniche possano rappresentare una valida alternativa all'AAS. A titolo di esempio, nella Tabella 1 sono riportati il numero di elementi che, a diversi ordini di grandezza di concentrazione, sono determinabili con alcune tecniche spettroscopiche.

Tabella 1. Numero degli elementi determinabili mediante alcune tecniche spettroscopiche

Tecnica spettroscopica	Numero di elementi determinabili alle diverse concentrazioni		
	10 ng ml ⁻¹	0,1 ng ml ⁻¹	0,01 ng ml ⁻¹
AAS	32	26	8
ICP-OES	44	9	0
Q-ICP-MS	62	57	20
AFS*	44	21	13

*AFS: Atomic Fluorescence Spectroscopy (spettroscopia di fluorescenza atomica).

Gli spettrometri utilizzati per questo studio sono stati i modelli OPTIMA 3100 e ELAN 5000, entrambi della Perkin Elmer (Norwalk, CT, USA). I parametri strumentali e le relative condizioni operative sono riportati nelle Tabelle 2 e 3.

Lo spettrometro OPTIMA è un plasma ottico corredato da un reticolo piano di tipo *èchelle* e da un rivelatore allo stato solido. L'intervallo di lunghezza d'onda utilizzabile analiticamente è compreso tra 165 e 403 nm.

Tabella 2. Parametri strumentali e condizioni operative per l'ICP-OES

Parametro strumentale	Condizione operativa
Spettrometro	OPTIMA 3100 XL (Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA)
Generatore RF	frequenza 40 MHz; potenza nominale 1,4 kW
Torcia	in quarzo con spirale d'induzione a tre spire; iniettore in allumina; posizione di campionamento: assiale
Nebulizzatore	ultrasonico, U-5000AT ⁺ , CETAC Technologies, Omaha, NB, USA
Flusso di Argon (l min ⁻¹)	Plasma 17; ausiliario 0,7; aerosol 0,8
Sistema ottico	policromatore a reticolo piano tipo <i>échelle</i> (densità di righe 79 linee/mm); rivelatore allo stato solido tipo SCD; intervallo di lunghezza d'onda 165-403 nm
Linee spettrali (nm)	Pb (II) 220,4; Y (I) 371,0

Tabella 3. Parametri strumentali e condizioni operative per il Q-ICP-MS

Parametro strumentale	Condizione operativa
Spettrometro	Sciex-ELAN 5000 (Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA)
Generatore RF	potenza nominale 1,0 kW
Torcia	spirale d'induzione a tre spire, con iniettore in allumina
Flussi di Argon (l min ⁻¹)	Plasma 16; ausiliario 0,9; aerosol 1,0
Nebulizzatore	cross-flow, con camera di condensazione in Ryton
Interfaccia	in Ni, diametro dell'orifizio 1 mm
Distanza di campionamento	20 mm dalla spirale di induzione
Vuoto	analitico $1 \times 10^{-5} \div 1 \times 10^{-3}$ Pa; intermedio 1×10^2 Pa
Ottimizzazione	alle masse di ²⁴ Mg, ¹⁰³ Rh e ²⁰⁸ Pb
Acquisizione dati	1200 ms per replicato, 100 ms di residenza, 4 scansioni per lettura, 3 letture per replicato; 3 replicati, modalità di scansione peak hop transient
Masse analitiche	²⁰⁴⁺²⁰⁶⁺²⁰⁷⁺²⁰⁸ Pb, ¹⁰³ Rh

L'introduzione del campione nel plasma è stata realizzata tramite un nebulizzatore ad ultrasuoni (CETAC Technologies, Omaha, NB, USA) che ha permesso di ottenere un potere di rivelabilità adeguato all'analisi di soluzioni di estratti acetici a basso contenuto in piombo. I nebulizzatori ad ultrasuoni, infatti, aumentano notevolmente, rispetto ai nebulizzatori pneumatici, la quantità di campione introdotta nella sorgente analitica e, di conseguenza, migliorano il potere di rivelabilità della tecnica anche di più ordini di grandezza.

L'ELAN 5000, invece, è realizzato dall'abbinamento di un plasma induttivo con uno spettrometro di massa quadrupolare, ovvero è la risultante di una sorgente di ioni ad alta efficienza combinata con uno spettrometro di massa che offre elevate sensibilità e selettività. L'ottima capacità di rivelazione intrinseca del sistema permette l'utilizzo dei più comuni nebulizzatori pneumatici che, pur essendo meno efficienti in termini di quantità del campione introdotta nella sorgente, offrono maggiore stabilità e riproducibilità rispetto, ad esempio, ad un nebulizzatore ad ultrasuoni.

Una difficoltà che normalmente si incontra nella determinazione degli elementi con l'ICP-MS è quella delle interferenze – isobariche, da ioni poliatomici e da ioni a carica doppia – che possono sovrapporsi alla massa dell'elemento in esame, soprattutto per le masse inferiori a 80 u. Le strategie per la soluzione di questo problema vanno dalla correzione matematica della reale influenza dell'interferente sul segnale dell'analita, alla separazione – laddove possibile con la risoluzione raggiungibile dallo strumento – della massa interferente da quella analitica e, da ultimo, alla pre-separazione dell'analita dalla matrice interferente prima dell'introduzione nella sorgente a plasma. Fortunatamente, nel caso dell'analisi del piombo in matrice acetica non si verificano interferenze tali da richiedere il ricorso alle procedure descritte. Nel caso del piombo, invece, risulta utile sommare le intensità dei vari isotopi dell'elemento (^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb e ^{208}Pb) in modo da incrementare ancora la sensibilità finale della determinazione.

Limiti di rilevabilità e qualità dell'analisi

La Tabella 4 riporta le prestazioni raggiunte con le due metodiche analitiche impiegate. I Limiti di Rivelabilità (LdR) sono stati calcolati con il criterio del 3σ del valore del bianco, mentre la ripetibilità del metodo riferisce della precisione strumentale di 15 replicati di una soluzione acetica (1% v/v) contenente $5 \mu\text{g l}^{-1}$ di piombo. Non essendo disponibile un idoneo materiale di riferimento certificato, è stato possibile valutare l'accuratezza soltanto come recupero percentuale di diverse aliquote aggiunte ai campioni reali. Questa procedura, sebbene non tenga ovviamente conto del vero livello del bianco e della specie chimica sotto cui l'analita si presenta, può dare, comunque, qualche utile informazione sull'affidabilità del metodo analitico.

Tabella 4. Prestazioni analitiche del Q-ICP-MS e dell'ICP-OES

Prestazione analitica	Q-ICP-MS	ICP-OES
Sensibilità (conteggi min^{-1})	1950	280
LdR ($\mu\text{g l}^{-1}$)	0,06	8 *
Precisione media (%)	2,5	5*
Recupero medio (%)	98,8	94,8

*Nebulizzatore ad ultrasuoni

Risultati e discussione

Nella Tabella 5 sono riportati i risultati delle analisi effettuate con le diverse tecniche strumentali sui campioni reali di estratti acetici, utilizzando o meno lo Standard Interno (SI).

Le Deviazioni Standard Relative (DSR) delle singole concentrazioni, risultanti dall'analisi di 3 replicati su ogni campione, sono generalmente molto soddisfacenti e si aggirano, sia per le

tecniche in assorbimento atomico che per il plasma-massa, intorno al 2÷3%. Nel caso dell'ICP-OES, l'utilizzo del nebulizzatore ad ultrasuoni, causa una indeterminazione sulla misura di circa il 5%.

Tabella 5. Risultati dell'analisi dei campioni reali con le diverse tecniche strumentali impiegate

Campione	Concentrazione ($\mu\text{g l}^{-1}$)				
	AAS	Q-ICP-MS		ICP-OES	
		<i>con SI</i>	<i>senza SI</i>	<i>con SI</i>	<i>senza SI</i>
testeliner A	54	54,8	57,3	54,3	55,0
kraft 1	33	32,1	31,7	33,3	32,8
camoscio 1	29	27,8	27,5	26,8	27,9
70 ppb	70	71,5	80,1	65,0	66,8
80 ppb	80	76,8	89,1	72,2	70,8
S16	56	51,0	58,4	48,9	51,2
8A	56	53,6	59,0	49,1	51,8
11V	66	61,1	65,7	60,3	65,1
N. 6	85	85,9		82,4	84,5
30206	36	36,3	32,5	37,4	35,7
48496	35	35,5	36,7	28,1	26,4
34106	120	128	132	123	121
7594/1	20	21,1	20,2	19,8	20,1
36456	70	70,2	77,0	62,9	61,5
21714	123	120	127	122	115
39827	107	114	130	112	100
29730	150	152	163	162	156
36626	283	278	277	304	298
28797	115	110	115	114	107
30057	264	277	279	266	262
39826	133	140	149	123	115
34515	28	28,8	31,6	25,7	21,6
45985	10	8,8	8,3	nd	nd
41055	56	55,3	66,8	49,2	44,3
29354	90	92,5	93,2	86,9	85,0
43577	150	148	149	157	167
24410	35	37,9	40,2	32,5	32,1
3148	200	204	225	206	200
7743	20	22,3	27,0	21,9	19,6
3147 1:10	750	771	756	854	793

nd: non determinato

I risultati ottenuti dall'analisi con l'ICP-OES e il Q-ICP-MS sono stati confrontati con quelli ottenuti con l'AAS. Le Figure 1-4 riportano l'andamento di tali confronti nel caso di analisi effettuate con (Figure 1 e 3) e senza (Figure 2 e 4) l'utilizzo dello SI. In tutti i casi sono stati ottenuti ottimi coefficienti di linearità (r , molto prossimo all'unità) con un $p < 0.001$.

Complessivamente le migliori risposte si sono avute, per entrambe le tecniche, ogni volta che si è utilizzato lo standard interno. In particolare, il migliore coefficiente ($r = 0,9988$) è stato ottenuto nel confronto con Q-ICP-MS utilizzando lo standard interno, mentre il peggiore ($r = 0,9945$) nel caso dell'ICP-OES senza standard interno.

Le Figure 5-8, invece, riproducono graficamente gli scostamenti percentuali delle concentrazioni ottenute con l'ICP-OES e il Q-ICP-MS rispetto alle corrispondenti misure effettuate con l'AAS.

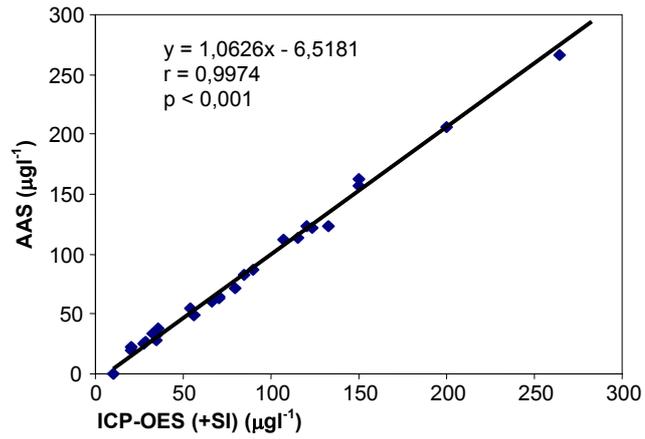


Figura 1. Confronto tra ICP-OES (con SI) e AAS

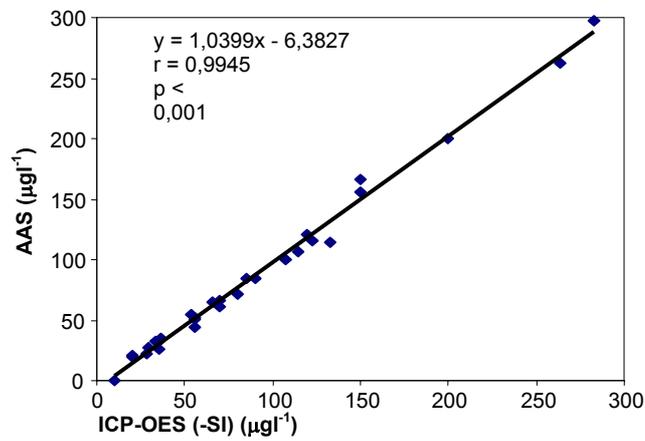


Figura 2. Confronto tra ICP-OES (senza SI) e AAS

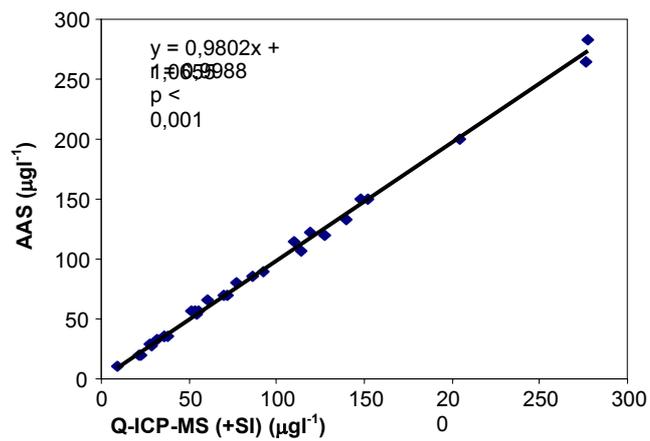


Figura 3. Confronto tra Q-ICP-MS (con SI) e AAS

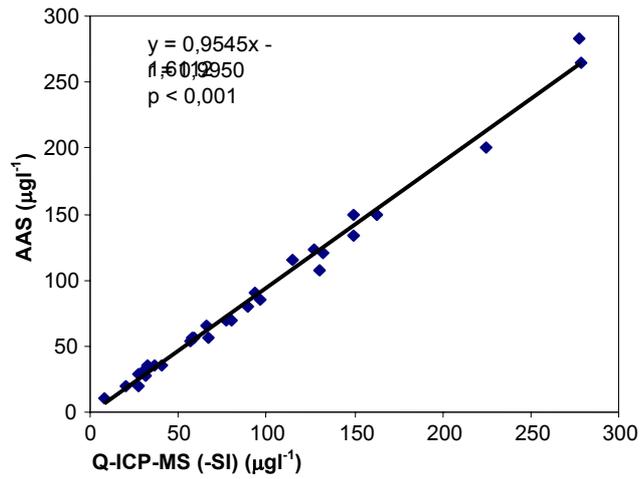


Figura 4. Confronto tra Q-ICP-MS (senza SI) e AAS

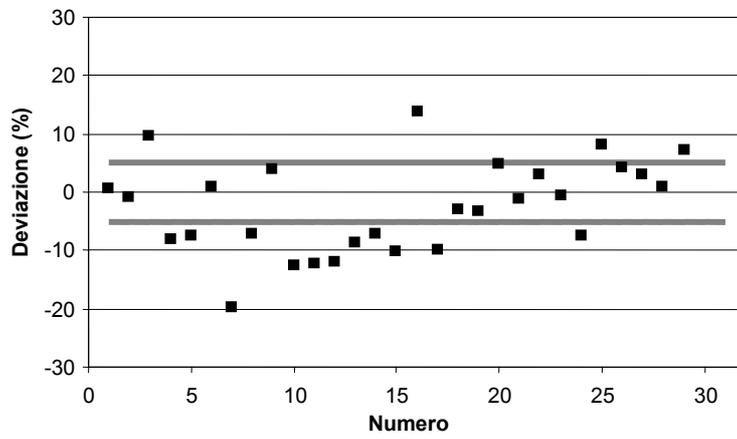


Figura 5. Deviazione ICP-OES vs AAS (con SI)

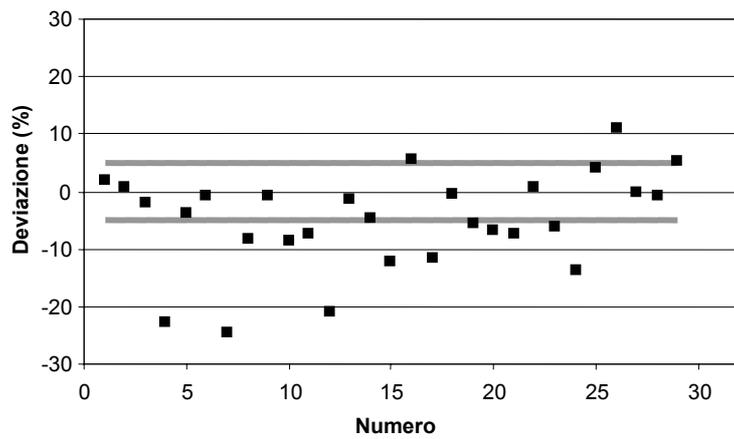


Figura 6. Deviazione ICP-OES vs AAS (senza SI)

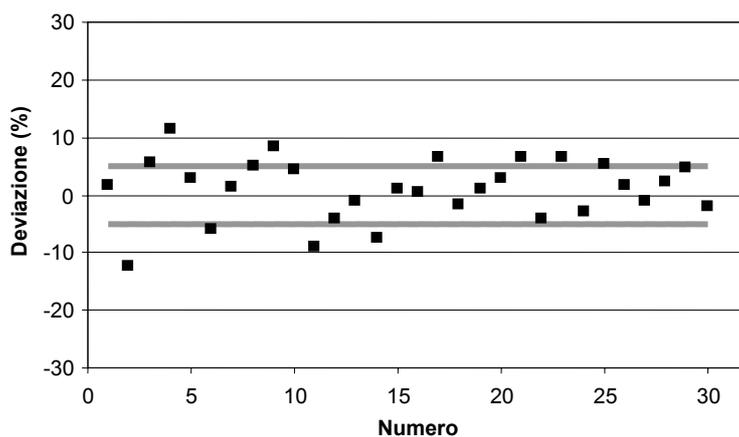


Figura 7. Deviazione Q-ICP-MS vs AAS (con SI)

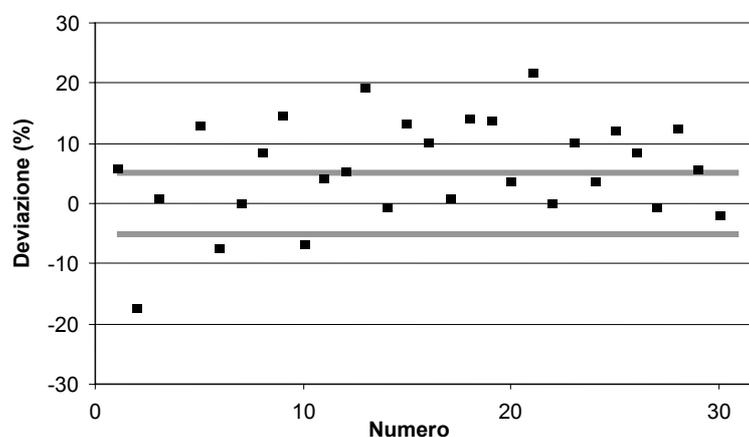


Figura 8. Deviazione Q-ICP-MS vs AAS (senza SI)

Anche questo confronto evidenzia, in linea generale, che la spettrometria a plasma-massa quando è utilizzata con standard interno fornisce dati sovrapponibili a quelli ottenuti con l'assorbimento atomico (vedi Figura 7).

La media, infatti, degli scostamenti percentuali risulta essere del +0,4% (vedi Figura 7) nel caso del confronto Q-ICP-MS (con SI) vs AAS, mentre quella più ampia e quindi peggiore (circa -3%), è quella conseguita confrontando AAS vs ICP-OES (senza SI) (vedi Figura 6).

Conclusioni

Le tecniche spettrometriche ICP-OES e Q-ICP-MS mostrano buone capacità nella determinazione del piombo in estratti a base acetica. In termini di recupero, sensibilità e precisione, queste tecniche mostrano, infatti, possibilità più o meno equivalenti a quelle delle tecniche di assorbimento atomico. L'eccellente intervallo dinamico di concentrazione e la

possibilità di effettuare analisi multielementari sono, invece, vantaggi peculiari e specifici della spettrometria di emissione e con rilevazione di massa. Dai risultati ottenuti da questo studio possiamo in particolare concludere che le tecniche strumentali ICP-OES e Q-ICP-MS, seppur con diverso grado di sensibilità e riproducibilità, sono idonee alla determinazione del piombo in matrici acetiche e quindi possono risultare utili nel controllo del rilascio di questo metallo da parte di materiali cartacei utilizzati in campo alimentare.

SUPERAMENTO DI UN LIMITE DI LEGGE: CRITERIO OPERATIVO AD ALTO VALORE PREDITTIVO

Franco Taggi

Laboratorio di Epidemiologia e Biostatistica, Istituto Superiore di Sanità

Introduzione

In un precedente lavoro si è mostrato, mediante simulazione, come “lavorano” molti dei criteri statistici utilizzati in laboratorio per stabilire in base ai dati sperimentali se un certo limite, fissato per legge (ad esempio, una concentrazione massima accettabile di un certo analita in un dato materiale), può dirsi effettivamente superato. I risultati ottenuti con questo metodo indicavano in maniera incontrovertibile come tutti i criteri utilizzati (e altri che potrebbero immaginarsi) fossero scarsamente predittivi nell’intorno del limite.

Come messo in evidenza nella discussione contenuta in detta memoria, questo fatto non dipende dalla diversa perizia degli sperimentatori o dal grado di affidabilità dei metodi utilizzati (sensibilità, specificità, precisione e accuratezza) in quanto, anche nelle migliori condizioni sperimentali, nell’intorno del limite la nostra capacità di decidere correttamente perde totalmente forza per lo stato naturale delle cose. Nei fatti, questo significa che se un certo numero di laboratori analizza un certo materiale, circa la metà di questi concluderà che il campione non è conforme alla legge, mentre l’altra metà sosterrà il contrario.

In altri termini, pur non essendo in gioco fenomeni quantistici, ci troviamo di fronte una situazione analoga al principio di indeterminazione di Heisenberg. Così come non conosceremo mai contemporaneamente, per legge di natura, la posizione e la velocità di un elettrone con precisione infinita, è altrettanto vero che data la variabilità naturale (ineliminabile) esistente tra le determinazioni di laboratori diversi (che è una grandezza misurabile, non un’idea astratta), sperimentatori diversi non concorderanno mai in termini utilizzabili ai fini di una regola valida per tutti sul superamento o meno, di un certo limite, quando la concentrazione dell’analita nel materiale esaminato è prossima al limite stesso. La situazione è ben descritta nel lavoro di simulazione cui si è fatto riferimento, che si riporta appresso in parte per comodità del lettore, al fine di un rapido inquadramento quantitativo della situazione.

Mostriamo ora i risultati di un’applicazione dell’algoritmo illustrato, applicazione il cui scopo è esclusivamente euristico.

Si è supposto di avere un limite di legge pari a 50 (trascureremo ora e nel seguito, trattandosi di un esempio fittizio, le unità di misura). Si è supposta, inoltre, la normalità delle distribuzioni intralaboratorio e interlaboratori. La variabilità intralaboratorio, in termini di coefficiente di variazione, è stata posta pari a 5%; pari al 15% quella interlaboratori. Si è ipotizzato, inoltre, che 1000 laboratori analizzino gli stessi campioni in triplicato. I criteri utilizzati per stabilire la conformità del campione sono cinque:

- C1: il campione è giudicato conforme se la media dei tre replicati è inferiore al limite di legge;
- C2: il campione è giudicato conforme se l’estremo inferiore dell’intervallo di confidenza (al 95%) della media stimata è inferiore al limite di legge;
- C3: il campione è giudicato conforme se l’estremo superiore dell’intervallo di confidenza (al 95%) della media stimata è inferiore al limite di legge;

- C4: il campione è giudicato conforme se almeno il 25% dell'intervallo di confidenza (al 95%) della media stimata è inferiore al limite di legge;
- C5: il campione è giudicato conforme se almeno il 75% dell'intervallo di confidenza (al 95%) della media stimata è inferiore al limite di legge.

I risultati ottenuti, in termini di campioni correttamente classificati, sono riportati nella Tabella 1.

Tabella 1. Campioni correttamente classificati

Valore vero di analita nel campione	C1	C2	C3	C4	C5
30	1000	1000	999	1000	1000
34	997	999	980	999	993
38	974	995	923	989	954
42	890	958	743	934	825
46	712	839	543	788	626
48	586	783	401	694	483
50	480	270	641	381	569
52	579	398	720	492	655
54	688	481	801	597	748
58	818	659	907	759	871
62	882	785	938	844	918
66	949	875	970	920	963
70	974	928	987	951	980

Come si osserva, mentre per campioni con concentrazioni consistentemente inferiori o superiori al limite di legge tutti i criteri rispondono bene, a mano a mano che ci si avvicina al limite, da un verso o dall'altro, ogni criterio risente della propria "bontà" o "debolezza" congenita: ad esempio, il criterio C2, che considera il campione conforme se l'estremo inferiore dell'intervallo fiduciale della media è sotto il limite di legge, lavora bene quando il campione è realmente a norma; a fronte di campioni non-conformi, stenta invece ad accorgersene.

Discorso speculare può essere svolto per il criterio C3, che maltratta molti campioni conformi, ma si accorge vivacemente di quando un campione è non-conforme.

In termini di distanza della vera concentrazione dal limite (valore assoluto della differenza tra concentrazione vera presente nel campione e limite di legge), si hanno valori diversi di sensibilità, specificità e valori predittivi di risultati positivi e negativi: la Tabella 2 riporta, come esempio, i risultati che si osservano dall'applicazione del criterio C1.

Tabella 2. Esempio di applicazione del criterio C1

Distanza dal limite	Sensibilità	Specificità	VPP	VPN
20	97,4	100,	100,	97,5
12	88,2	97,6	97,4	89,2
8	81,8	89,0	88,1	83,0
4	68,8	71,2	70,5	69,5

Anche se non è qui possibile sviluppare un discorso in proposito, è bene ricordare che i valori predittivi, quale che sia il criterio adottato, possono essere molto migliorati con l'utilizzo

del teorema di Bayes (in parole povere, a fronte di un risultato non-conforme, la probabilità che il campione sia veramente non-conforme è modulata dalla provenienza del campione stesso: più sono stati in passato i campioni non-conformi di analoga origine, più elevata sarà la probabilità che il campione debba non essere accettato).

Dalla Tabella 2 si può vedere come nella situazione indicata per la distanza di 4 unità circa il 70% dei laboratori individui l'effettivo superamento del limite quando la concentrazione del campione è effettivamente superiore al limite, mentre circa il 70% di laboratori segnali correttamente il non-superamento quando invece la vera concentrazione è inferiore al limite stesso. Questi valori sono poco accettabili, anche se migliorano quando la distanza della vera concentrazione di analita presente nel campione è più lontana dal limite di legge (per esempio, a 12 unità di distanza si hanno proporzioni di corretta classificazione rispettivamente pari a 97,4% e 89,2%).

Certamente, il problema dipende in parte dallo stato dell'arte (che determina la grandezza dell'inevitabile variabilità naturale tra laboratori), in quanto migliorando questo si restringe intorno al limite la finestra di concentrazione dove non ha senso tentare di classificare il campione; ma quale che sia la riduzione della dimensione di questa finestra, il problema resta e trova, in caso di miglioramento estremo dei metodi, una barriera invalicabile nella casualità statistica (rumore) di fondo e, all'estremo, nel principio di indeterminazione.

È chiaro, quindi, che il decidere se un certo limite è stato superato o meno, è problema concretamente risolvibile se la concentrazione rilevata è sufficientemente al di sopra o al di sotto del limite (dove il "sufficientemente" dipende dallo stato dell'arte del misurare), mentre è problema non solubile in maniera accettabile, per controllati e controllori, a causa dello stato naturale delle cose quando la concentrazione è prossima al limite stesso.

In altre parole, se la distanza tra concentrazione misurata e limite è tale da "assorbire" bene la *variabilità tra laboratori*, allora la concordanza tra laboratori diversi sarà elevata, e il giudizio emesso difficilmente discutibile; ma se distanza dal limite e la naturale variabilità "between" (tra laboratori) competono, l'accordo sarà insoddisfacente, e ben avrà ragione il controllato ad essere insoddisfatto di una eventuale parere negativo. Si verificherà, quindi, la sgradevole situazione che l'aver o meno superato il limite di legge dipenderà *casualmente* dal laboratorio che ha effettuato le analisi. E questo non è certamente accettabile per nessuno, quale che sia il contesto (a parte i giochi di sorte).

Ma se nell'intorno del limite le decisioni non possono essere sufficientemente concordanti per definire una procedura che garantisca tutti (coloro che producono e coloro che consumano, e certamente, anche chi controlla, spesso giustamente imbarazzato ad emettere un giudizio che dipende da qualche decimale), viene da sé che se i controlli sono indispensabili sarà necessario trovare un criterio decisionale che permetta di prendere decisioni affidabili anche in questo intorno, basandosi però su indicazioni non solamente relative a quest'area critica di concentrazione.

Soluzione proposta

Riflettendo, abbiamo davanti un problema che presenta due aspetti che debbono essere altrettanto ben considerati: il primo è che il limite di legge (quale che sia) nasce principalmente da considerazioni relative a problematiche di salute (e a tutta la conoscenza medico-tossicologica accumulata al proposito sull'analita); e quindi, a questo valore *deve* essere fatto preciso riferimento; il secondo, è quello di stabilire se c'è stato o meno superamento, utilizzando al meglio tutte le possibilità esistenti per decidere questo in modo efficace e condivisibile. Dobbiamo, perciò, coniugare un aspetto "politico" e "culturale" con un aspetto

“tecnico”. È chiaro che non è proponibile agire sul limite di legge: questo rappresenta quanto di meglio, in scienza e coscienza, possiamo ritenere sia accettabile per tutti senza compromissione della salute. Possiamo però riflettere sul senso “operativo” del concetto di “superamento”.

Sempre in termini di “scienza e coscienza”, se l’errore in gioco è tale da creare un dato rumore, dovremo ammettere che finché il segnale non supera detto rumore non si potrà stabilire con certezza accettabile se c’è stato superamento.

Orbene, sulla base di quanto esposto in precedenza, possiamo concludere che una cosa è il limite di legge, altro è stabilire se detto limite è stato superato. Il limite di legge attiene le conoscenze, l’impegno sociale e il grado di cura della salute della popolazione a fronte di possibili rischi; decidere se detto limite viene superato è invece fatto tecnico, sperimentale, che con i rigidi dettami della scienza deve fare i conti.

Quindi, il limite è un “oggetto” di legge; il superamento del limite argomento di scienza.

Così, mentre il limite (come è nei fatti) deve essere stabilito da un dispositivo legislativo, il superamento dello stesso dovrebbe essere affidato ad apposito regolamento tecnico che tenga conto dello stato dell’arte (metodi e variabilità *between* ineliminabile), in modo da essere oltretutto rapidamente aggiornato a fronte di un cambiamento della situazione generale.

Si viene ad affiancare, così, al limite di legge un “limite operativo”, dipendente dalle condizioni contingenti, superato il quale la non conformità del campione è praticamente certa e non contestabile.

Questo limite operativo può essere definito stabilendo (eventualmente sentite le parti) i livelli accettabili dei valori predittivi, utilizzando un programma di simulazione come quello impiegato, che tenga conto della variabilità entro il laboratorio e tra laboratori, quantità ben misurabili con studi collaborativi (che tra l’altro sono anche molto utili per migliorare e uniformare la qualità del lavoro dei laboratori).

In questo modo, colui che controlla può emettere un giudizio sereno, in quanto sa che quanto da lui indicato riflette al meglio lo stato delle cose; e colui che viene controllato non può non essere convinto nel profondo che quanto lo riguarda non è veicolato da contingenze, dipendenti da occasionali intervalli di confidenza della concentrazione stimata.

Tutto questo appare, a mio parere, un modo sano e franco di stabilire una regola che sia nella prassi un criterio decisionale non ingenuo e accettabile per tutti.

Certamente, da parte di alcuni è necessario uno sforzo per capire che i metodi a disposizione per mandare avanti il mondo non sono solo di carattere deduttivo, ma anche di carattere induttivo.

E i metodi deduttivi, è bene ricordarlo, trovano un loro limite nei teoremi di Godel, così come quelli induttivi presentano problemi di “sorpresa”, come argutamente descrive Bertrand Russell con l’esempio del gallo che canta felice al nuovo, solito, giorno finché qualcuno non gli tira il collo.

Mi auguro, quindi, che da una parte alcuni raccolgano e facciano propri tanti risultati che la mente umana ha prodotto nel ventesimo secolo in campo scientifico, specialmente per quanto riguarda la variabilità ineliminabile dei fatti osservabili; dall’altra, che gli “scienziati” riescano a far comprendere in maniera semplice ai non addetti ai lavori, i tanti “limiti” con cui hanno ogni giorno a che fare.

La scienza ha senso se ci fa vivere meglio; e le leggi hanno questo come primo obiettivo. Cooperare a questo fine, e questo problema ne mostra uno degli aspetti particolari, io credo sia un modo di contribuire alla nascita di una nuova cultura, assolutamente necessaria per poter guardare al futuro con un po’ di ottimismo.

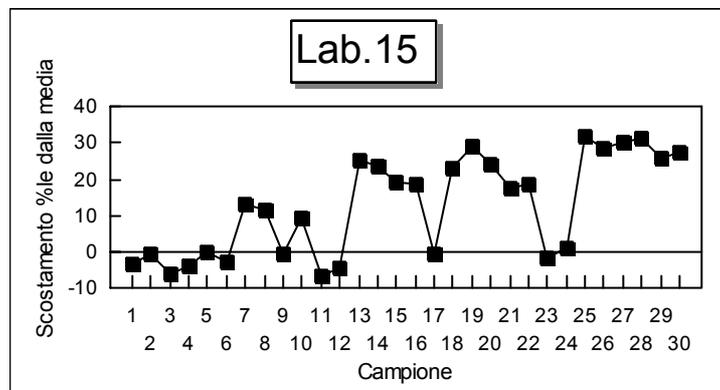
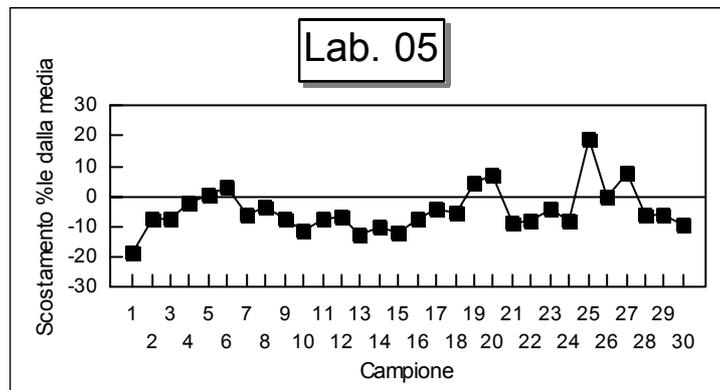
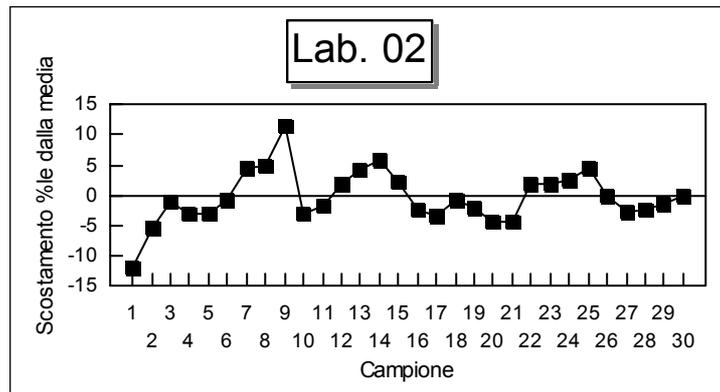
APPENDICE A
Andamento dei risultati dei laboratori
partecipanti al Programma CQPb

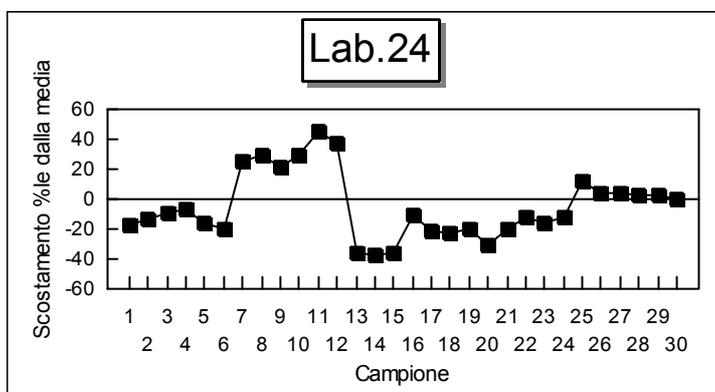
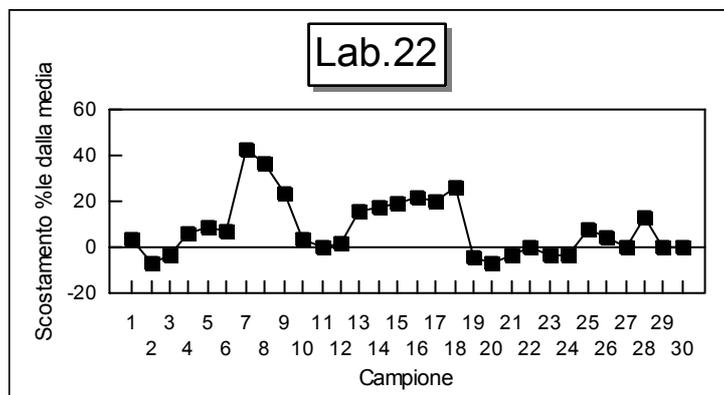
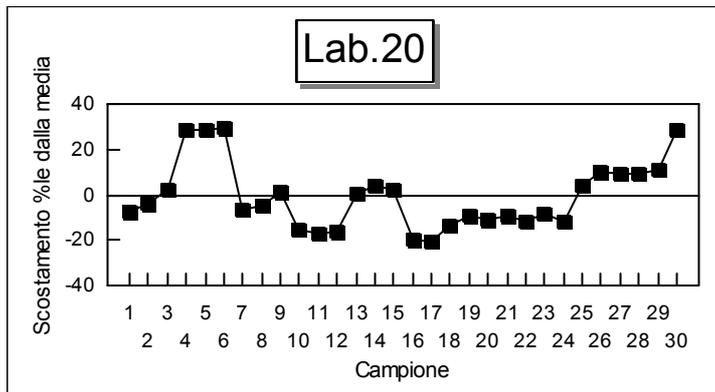
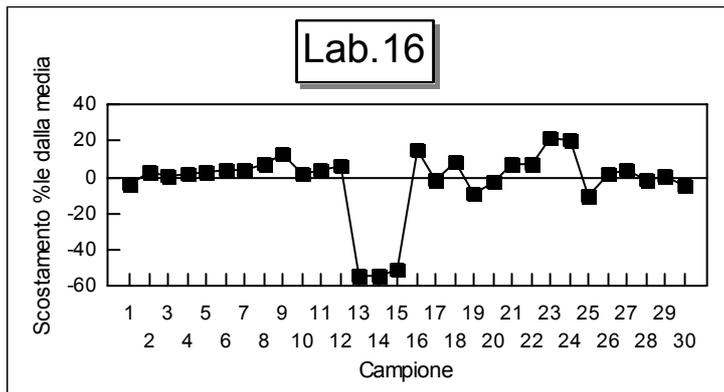
Le figure seguenti mostrano gli andamenti dei risultati dei laboratori partecipanti al programma.

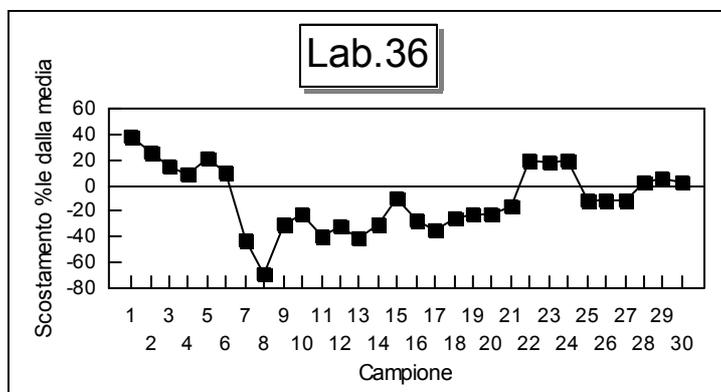
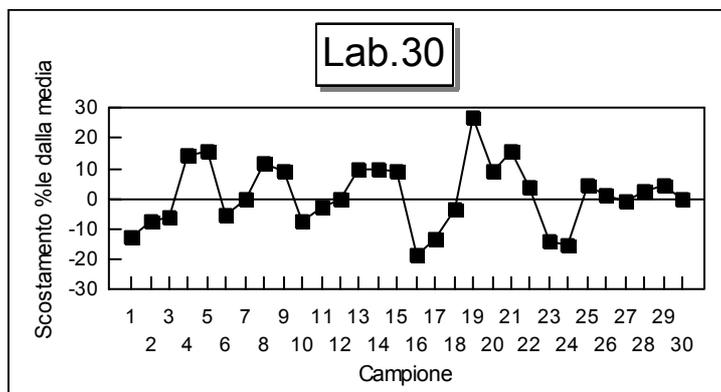
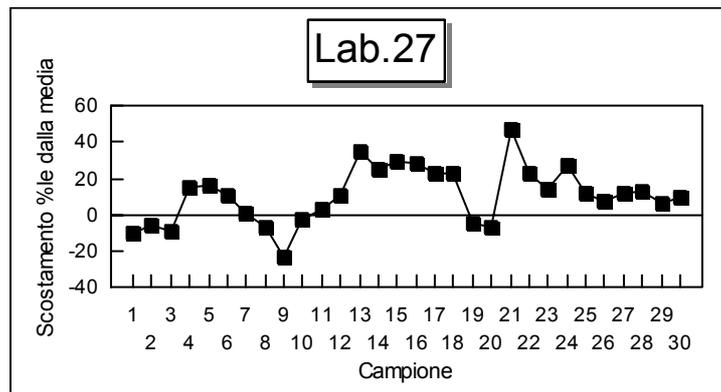
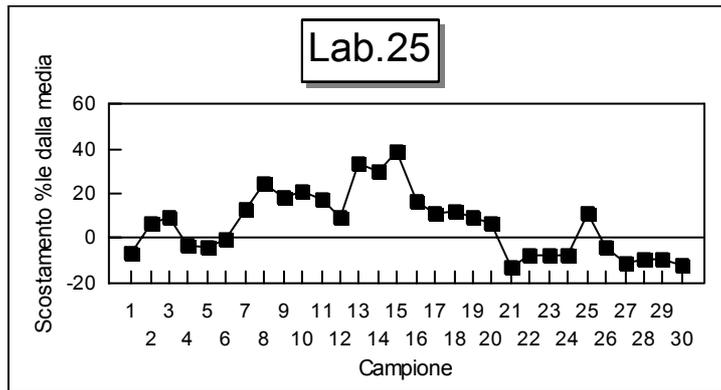
Dal campione 1 al campione 12 sono riportati gli andamenti riferiti al I ciclo (maggio 1996-ottobre 1997); dal campione 13 al campione 30 sono riportati gli andamenti riferiti al secondo ciclo (dicembre 1998-maggio 2001).

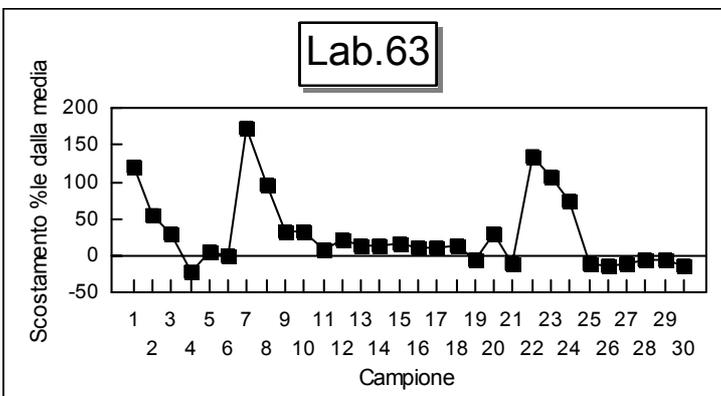
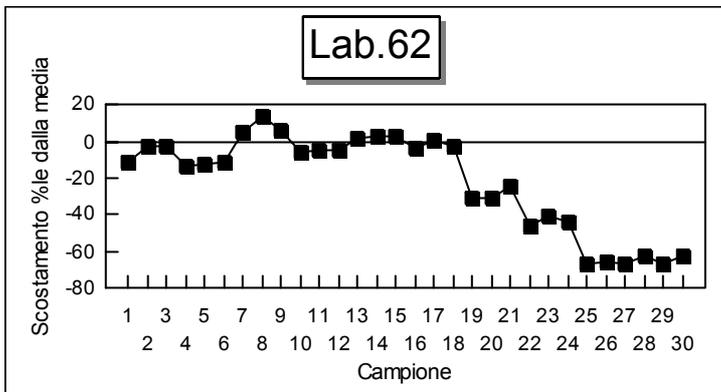
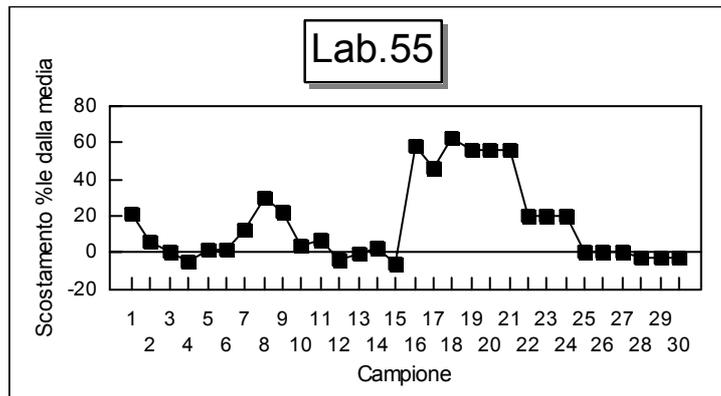
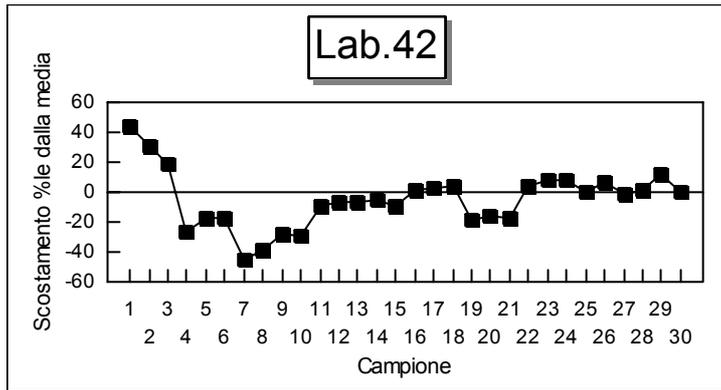
La sezione è divisa in due parti, rispettivamente parte A e parte B. La prima illustra i risultati dei Laboratori che hanno analizzato tutti i campioni, mentre nella seconda sono riportati i risultati dei Laboratori che hanno partecipato al programma in maniera non continuativa.

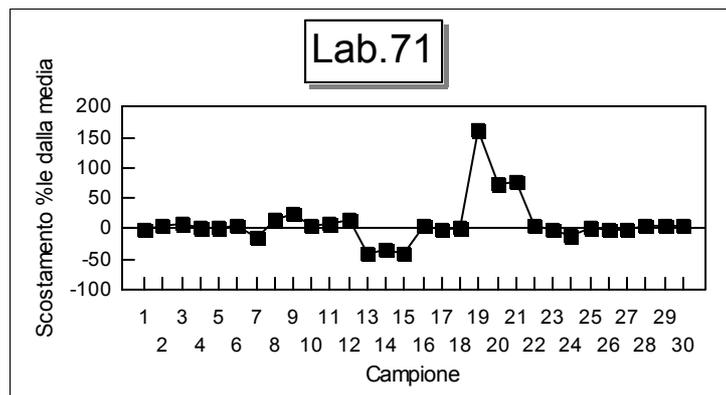
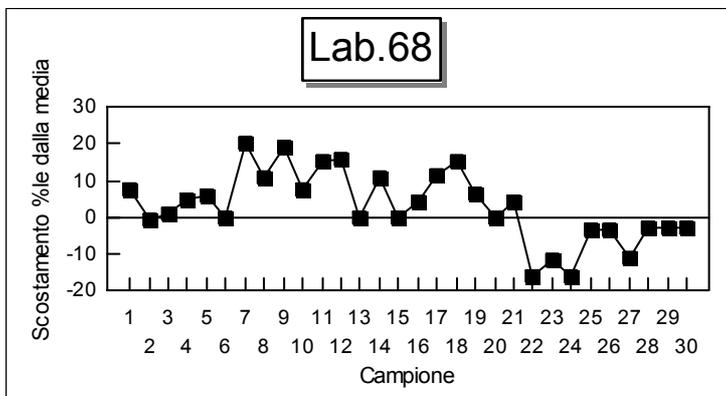
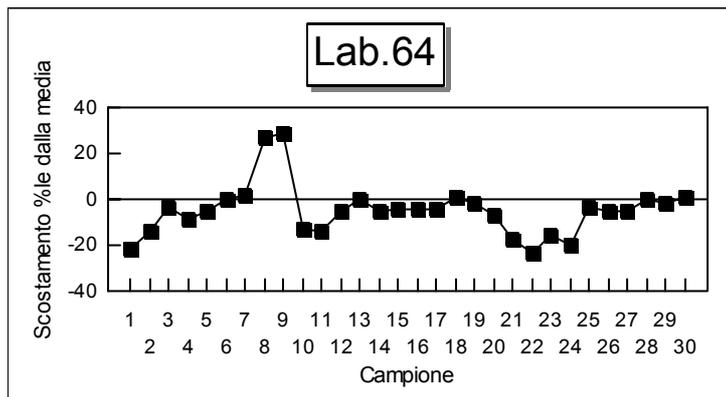
Parte A LABORATORI CHE HANNO INVIATO TUTTI I RISULTATI



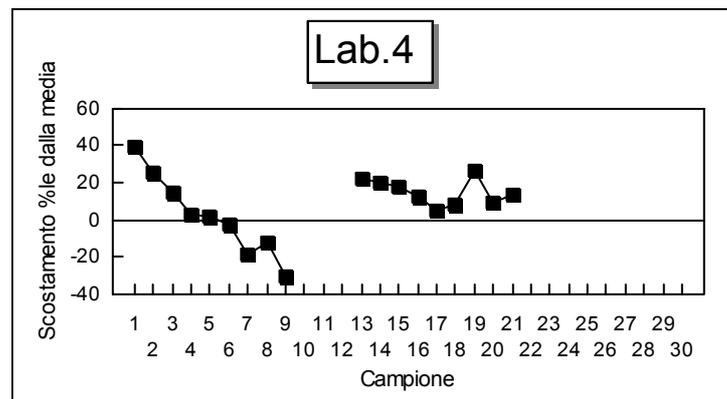
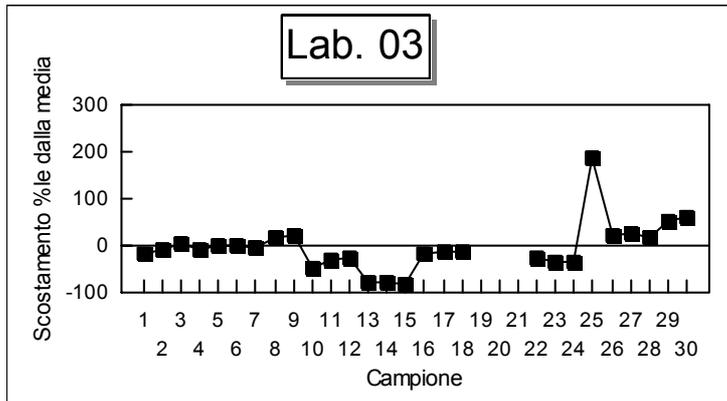
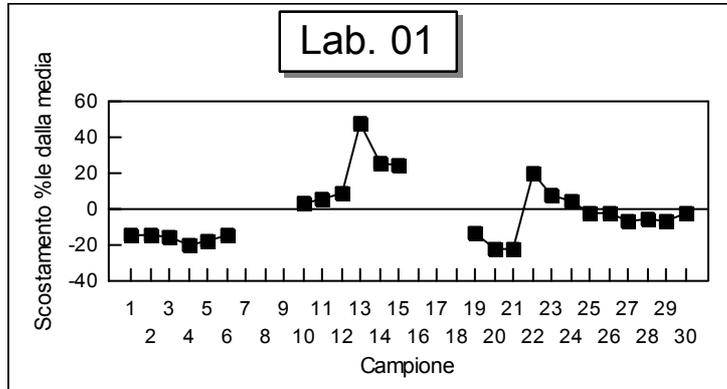


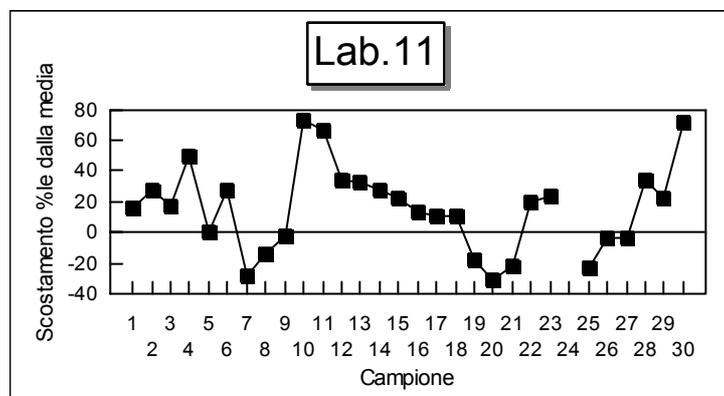
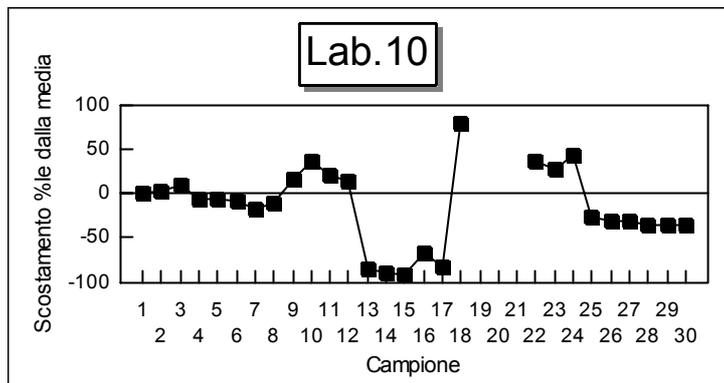
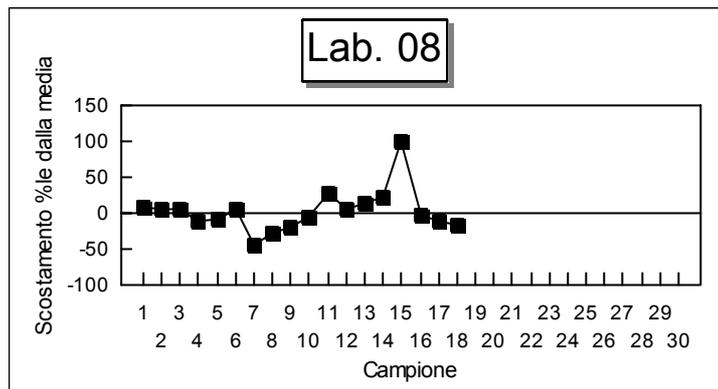
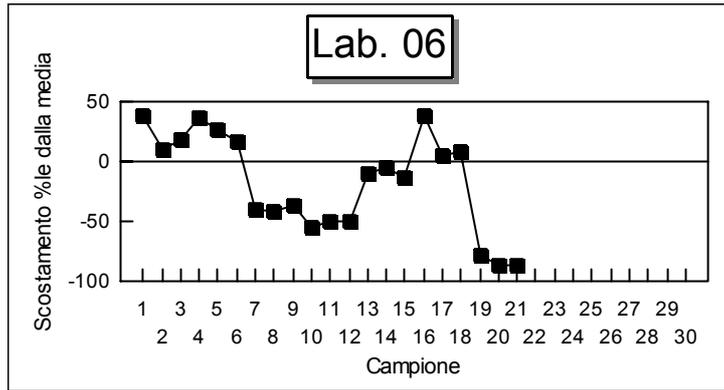


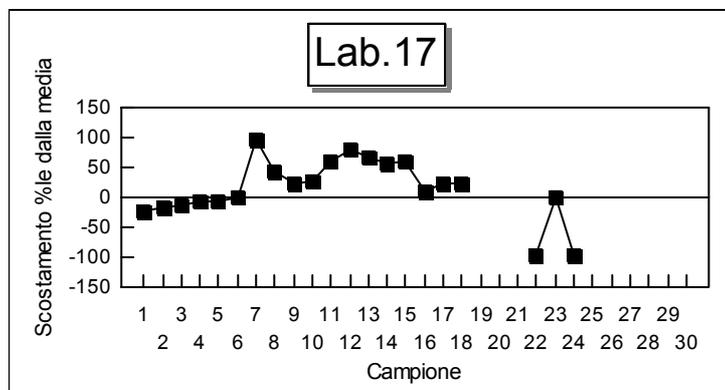
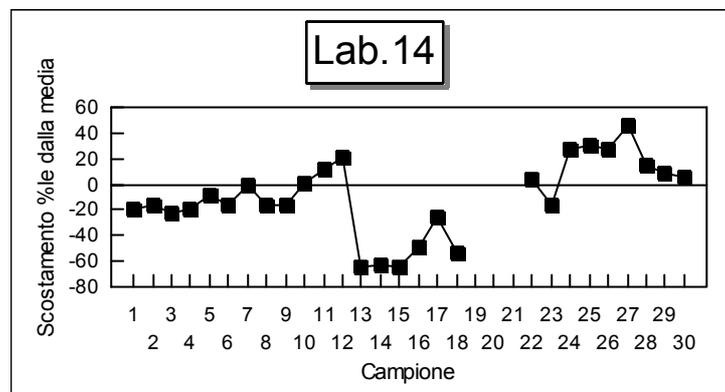
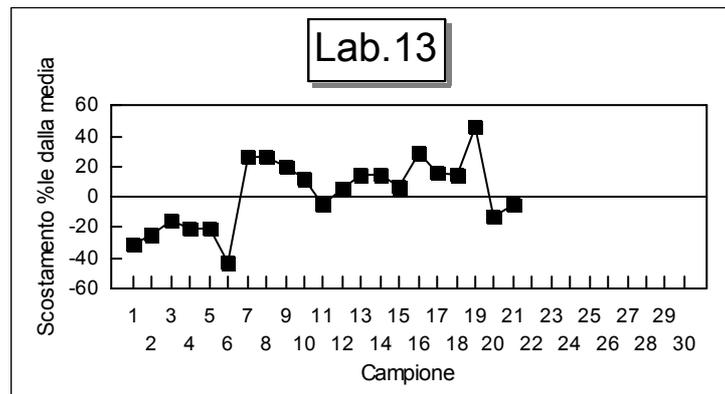
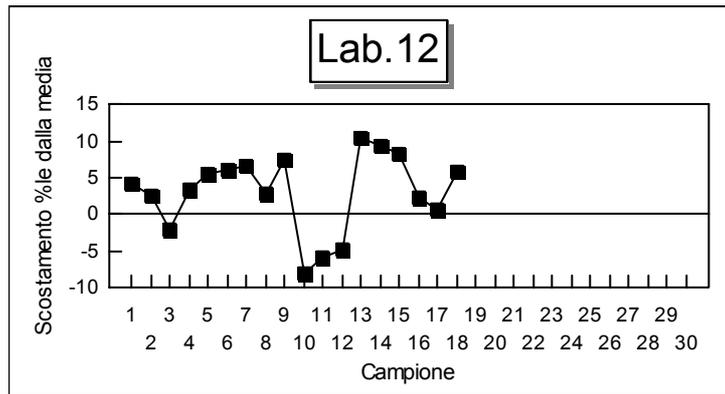


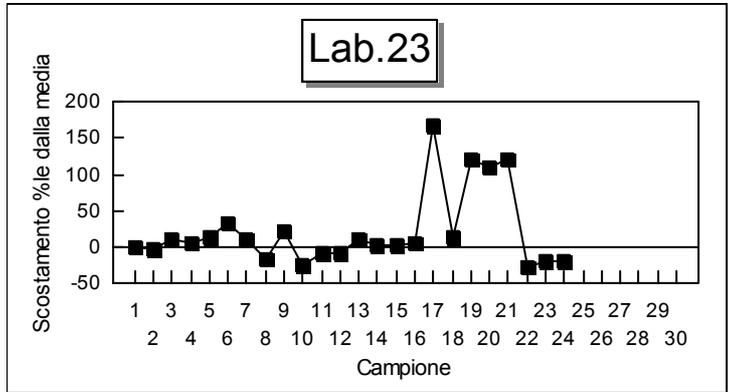
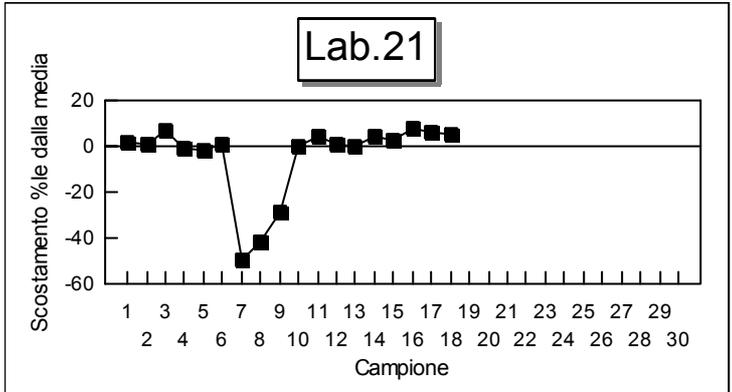
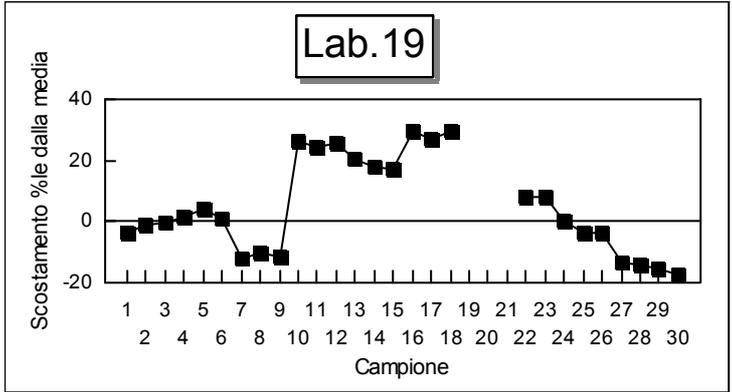
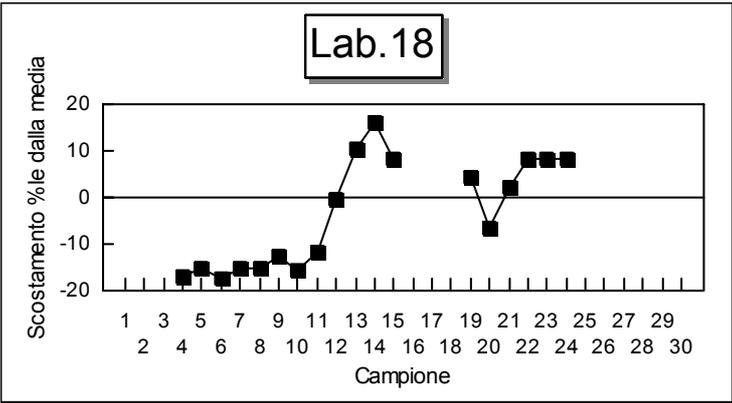


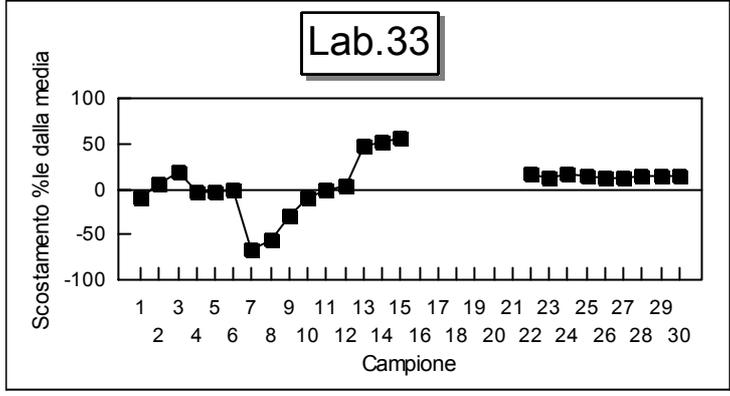
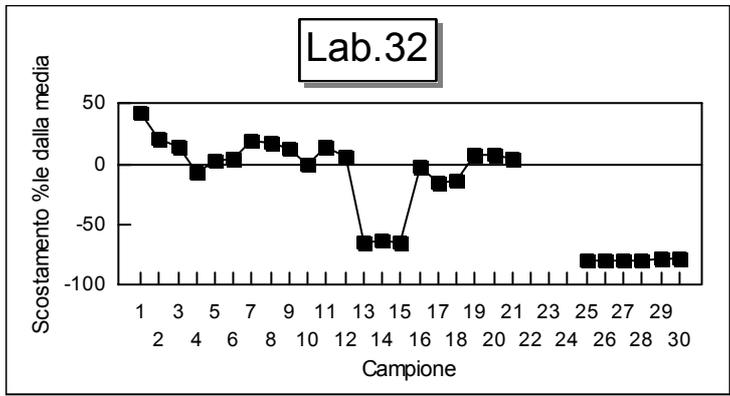
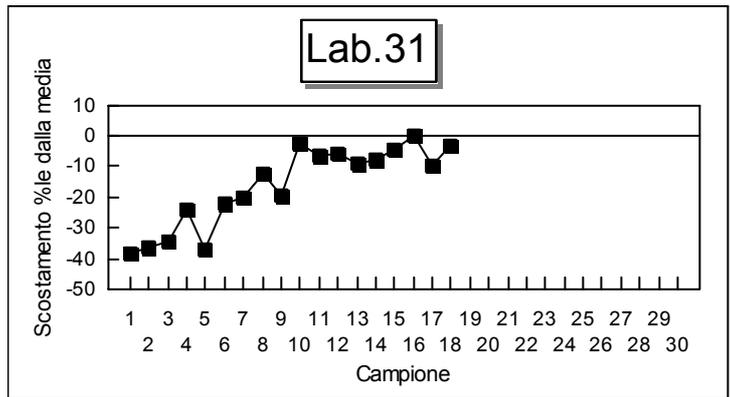
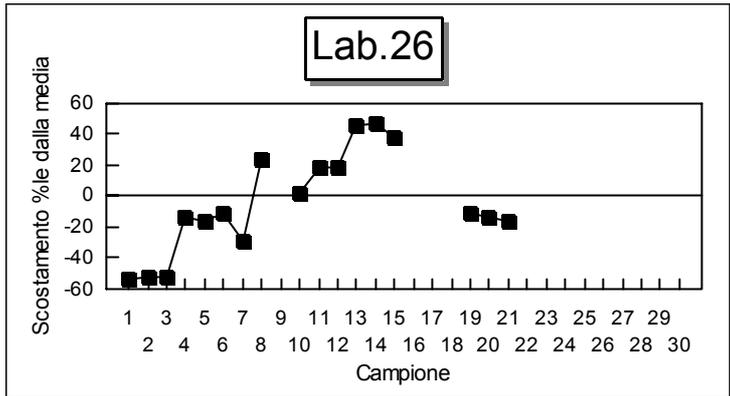
Parte B
LABORATORI CHE HANNO INVIATO RISULTATI PARZIALI

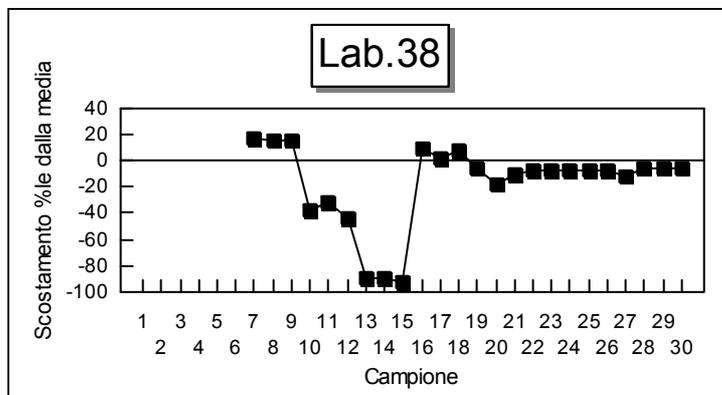
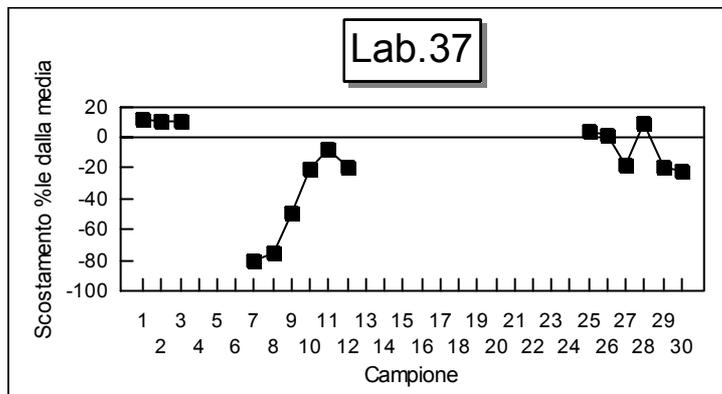
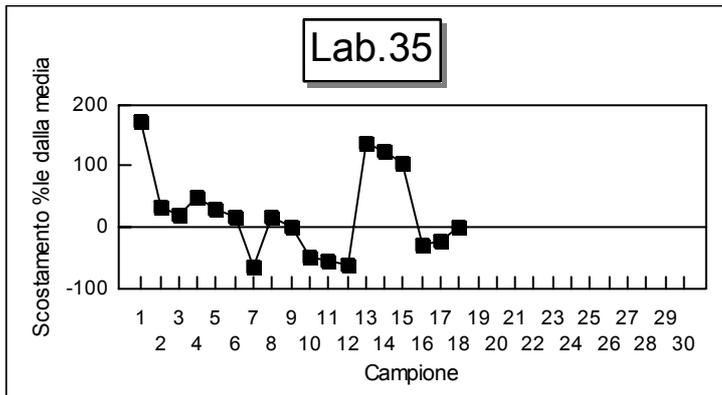
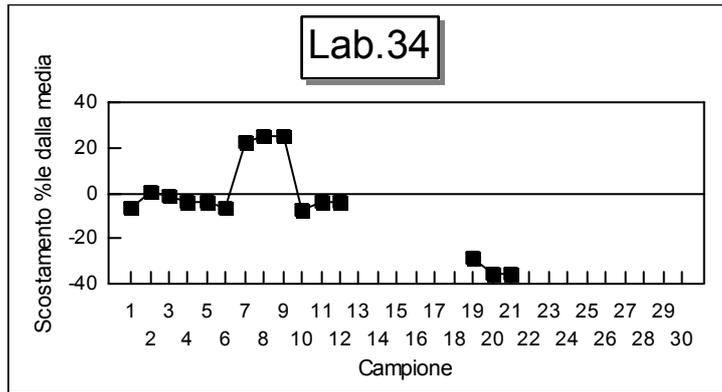


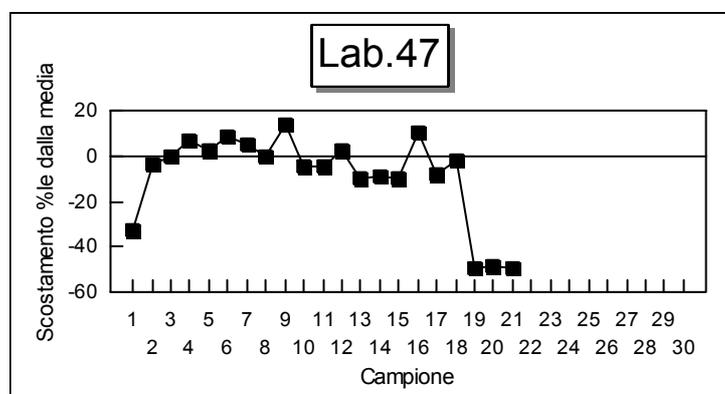
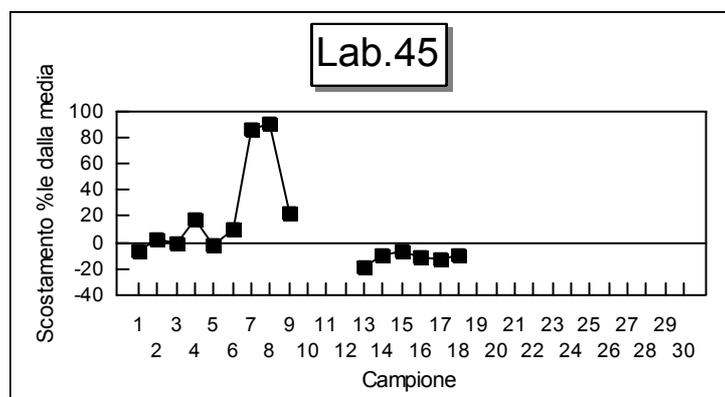
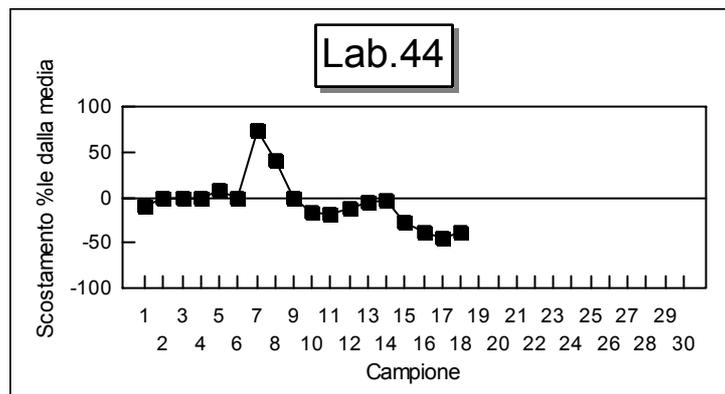
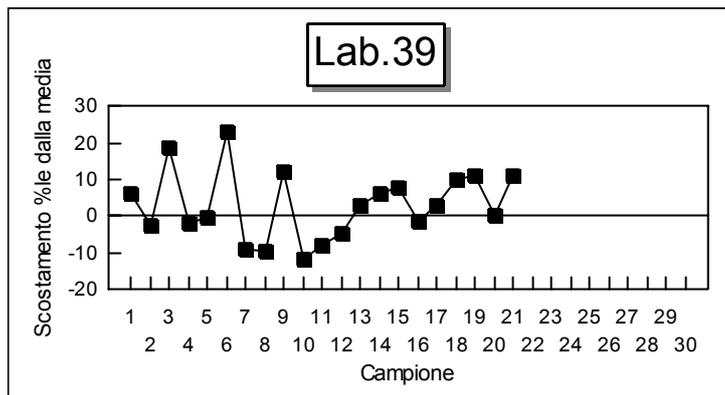


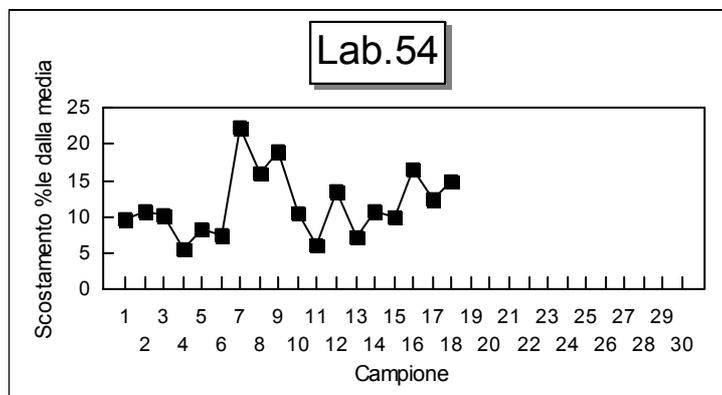
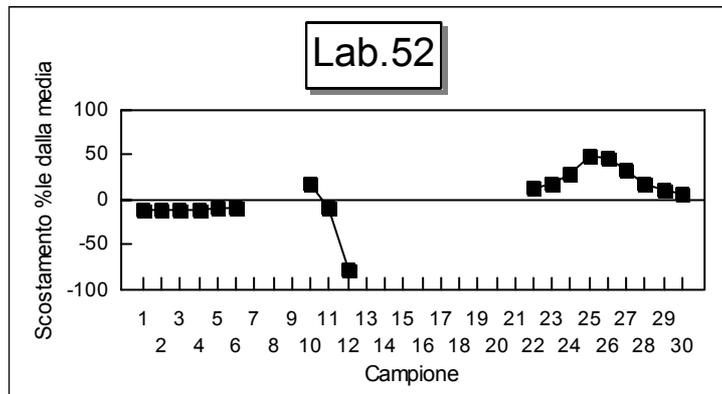
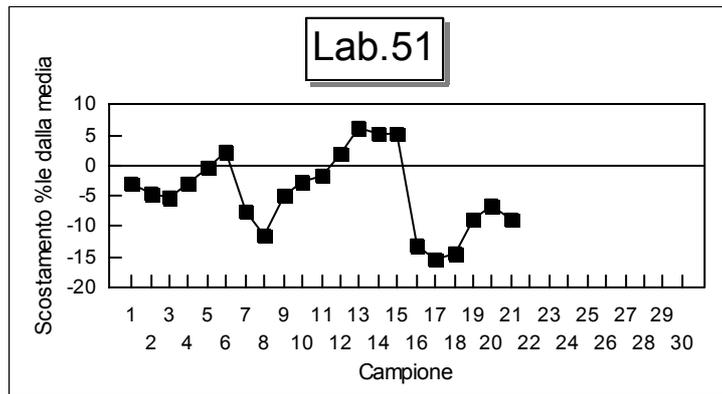
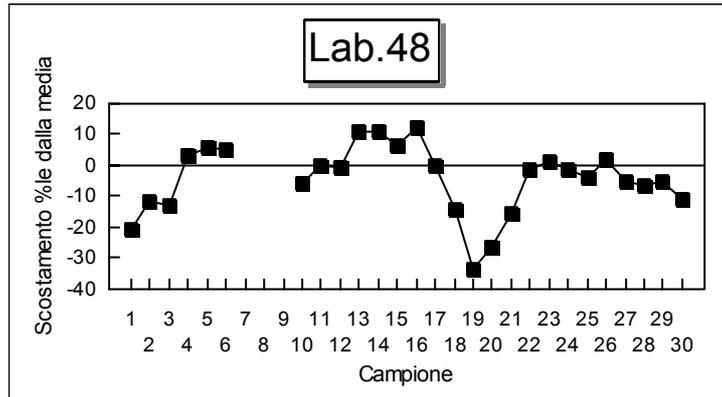


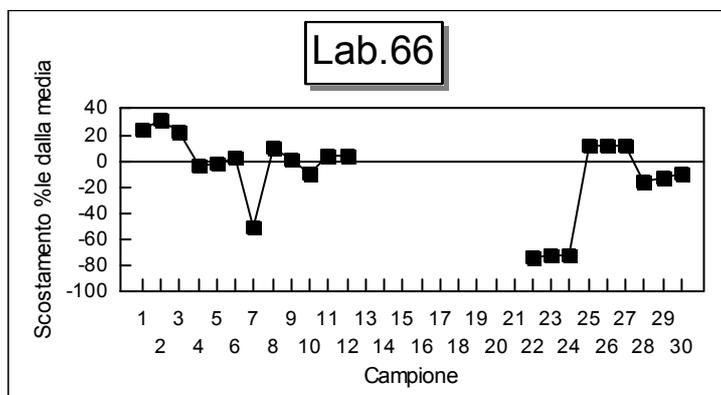
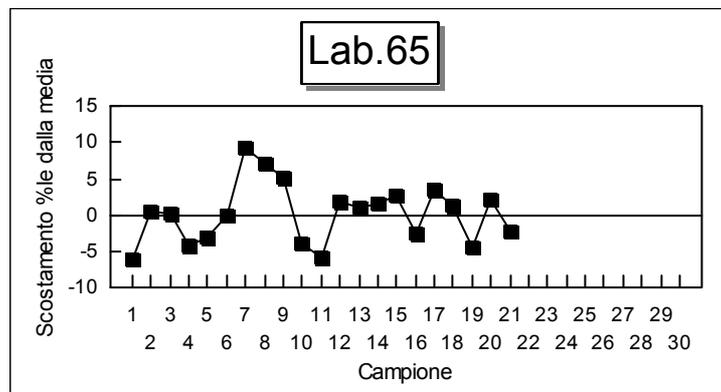
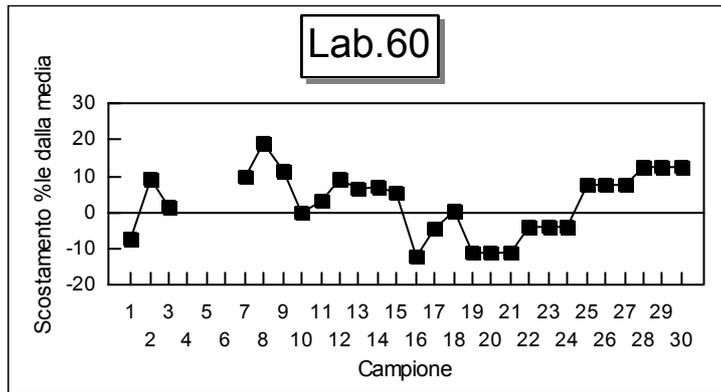
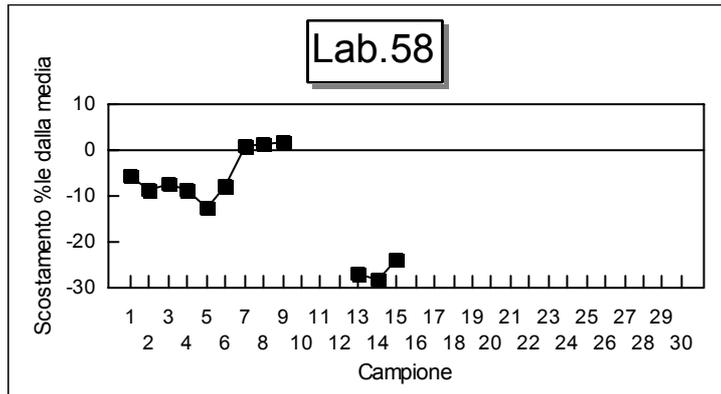


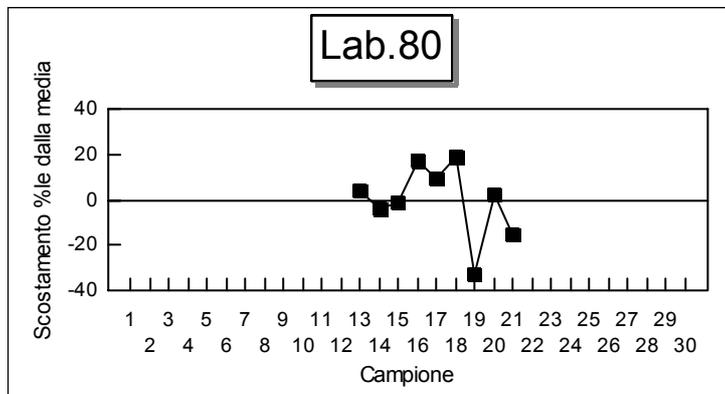
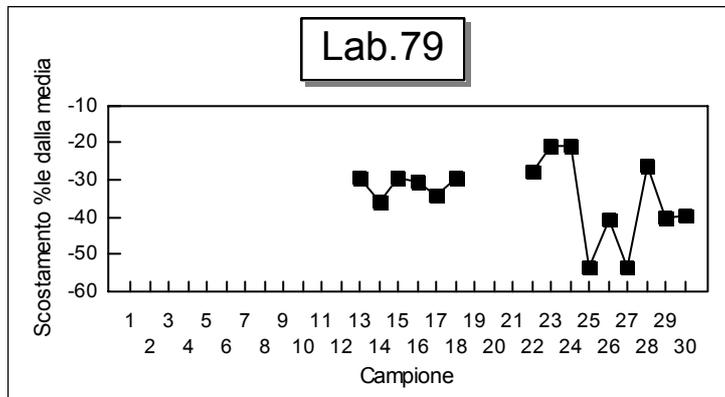
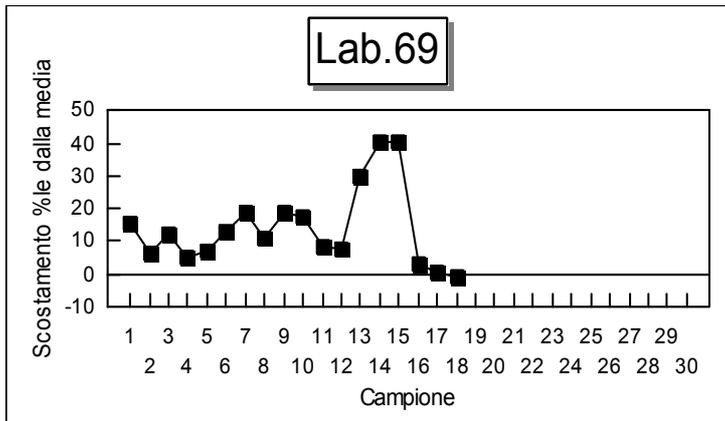
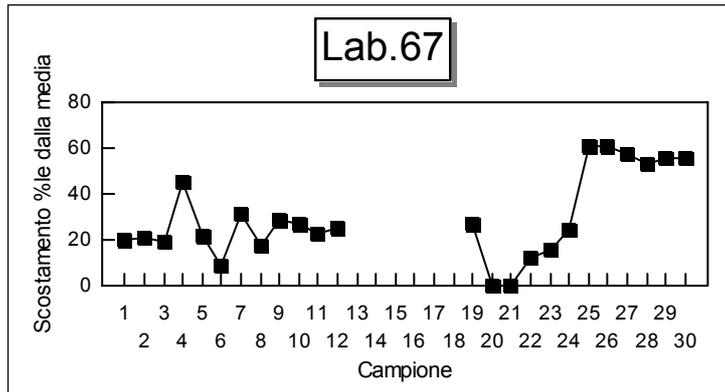












*Presidente dell'Istituto Superiore di Sanità
e Direttore responsabile: Enrico Garaci*

*Coordinamento redazionale:
Paola De Castro e Sandra Salinetti*

*Stampato dal Servizio per le Attività Editoriali
dell'Istituto Superiore di Sanità, Viale Regina Elena, 299 - 00161 ROMA*

*La riproduzione parziale o totale dei Rapporti e Congressi ISTISAN
deve essere preventivamente autorizzata.*

Reg. Stampa - Tribunale di Roma n. 131/88 del 1° marzo 1988

Roma, settembre 2002 (n. 3) 6° Suppl.

*La responsabilità dei dati scientifici e tecnici
pubblicati nei Rapporti e Congressi ISTISAN è dei singoli autori*