



REPORT

Aggiornamenti Normazione 2021

Webinar
14 ottobre 2021

Programma di Formazione e Divulgazione Scientifica 2021

A CURA DI

dott. Tiziana Gambicorti
Responsabile Normazione SSIP

Aggiornamenti sullo sviluppo normativo dei metodi chimici

La disponibilità di metodi standardizzati per la determinazione delle sostanze chimiche indesiderate nella matrice cuoio o nei prodotti chimici per conceria, sia che siano regolate per legge, sia che siano all'interno dei capitolati dei clienti, è cruciale per una chiara comunicazione all'interno della supply chain. Infatti, un metodo standardizzato (ovvero approvato da organismi di normazione nazionali, europei o internazionali, è già validato ed assicura che tutti i laboratori che lo applicano utilizzino la stessa procedura. Per contro un metodo di prova interno è sviluppato oppure è adottato da un laboratorio sulla base di conoscenze disponibili in letteratura scientifica e/o dall'esperienza pratica. Il metodo interno può essere anche un metodo normalizzato o non normalizzato che è stato sostanzialmente modificato a seguito di particolari esigenze del laboratorio, lasciando quindi aperta la possibilità di disallineamenti tra i risultati ottenuti da laboratori che utilizzano metodi interni diversi per l'analisi degli stessi analiti.

Questo tipo di problematica è sempre stata molto sentita dal settore conciario: infatti, fin dagli inizi del secolo scorso, i chimici del cuoio di tutto il mondo si sono confrontati per mettere a punto metodi condivisi, che hanno poi generato la raccolta "Official methods of analysis" pubblicato della Society of Leather Technologists and Chemists nel 1951. Successivamente questo compito è stato avocato da IULTCS (International Union of Leather Technologists and Chemists Societies) con la pubblicazione dei metodi IUC, IUP e IUF. La nascita del comitato europeo di normazione ha fatto sì che attualmente la normazione nel settore cuoio sia il frutto della collaborazione tra la commissione tecnica europea CEN/TC 289 "Leather" e IULTCS (come comitato ISO): fino ad ora metodi pubblicati nell'area IUC e EN ISO sono circa 40.

Per quanto riguarda lo sviluppo e la revisione dei metodi chimici, il gruppo di lavoro è molto attivo, anche perché la spinta alla standardizzazione che proviene sia dall'ambito normativo vero e proprio (Reach, POP, CLP) che da quello privato (capitolati, sia nella forma di PRSL che MRSL) è sempre più intensa.

Questo si traduce, da un lato, nella necessità di revisione dei metodi già elaborati, aggiornandoli in modo da poter sfruttare adeguatamente le tecnologie di ultima generazione, o anche di risolvere problematiche emerse nell'utilizzo dei metodi, e dall'altro, quello di mettere a punto nuovi standard per la determinazione di sostanze di recente regolamentazione.

Nel corso del webinar sono stati brevemente presentati i metodi chimici nuovi o sottoposti a revisione pubblicati negli ultimi due anni.

In questo ambito, un focus particolare è stato dedicato al metodo UNI EN ISO 17226-1. Questo standard prevede la determinazione della formaldeide, libera o idrolizzabile, che il campione di pelle rilascia in una soluzione acquosa di detergente in cui viene mantenuto per un'ora a 40°C. L'eluato viene derivatizzato con la DNPH, e l'idrazone corrispondente viene determinato via HPLC.

La revisione ha interessato l'approccio teorico alla determinazione, e si è resa necessaria ad un tempo molto ravvicinato rispetto alla precedente al fine di risolvere i problemi analitici relativi alla quantificazione della formaldeide in presenza di matrici particolari: infatti era stato segnalato da tempo come il metodo fosse scarsamente riproducibile, soprattutto nel caso di elevato contenuto di formaldeide. Ciò, dal punto di vista analitico, è inusuale; infatti, normalmente l'incertezza percentuale è più elevata quanto più il valore misurato si avvicina al limite di determinazione.

L'origine che questo comportamento anomalo è stato giustificato con la presenza all'interno del pellame, e quindi della soluzione estratta da esso nel corso dell'analisi, di composti idrosolubili utilizzati nel processo di concia, ed in particolare di polimeri di condensazione che prevedono l'uso della formaldeide nella sintesi (tannini sintetici, resine melamminiche, resine diciandiammidiche). Nella fase di derivatizzazione, le condizioni di pH estremamente basso (reattivo disciolto in soluzione acquosa fortemente acida) che erano previste nella versione precedente della norma erano tali che venisse quantificata come formaldeide non solo quella libera o idrolizzabile nelle condizioni d'uso, che è lo scopo del metodo, ma anche quella derivante dall'attacco del derivatizzante alle catene polimeriche dei sintani e resine presenti nella soluzione, dando quindi origine ad una quota di formaldeide artefatta. Mentre la formaldeide libera od idrolizzabile reagisce con il derivatizzante quasi immediatamente la quota artefatta aumenta invece proporzionalmente al tempo trascorso, portando alla conseguenza che valori misurati in tempi diversi dall'aggiunta del reattivo misuravano quantitativi diversi di formaldeide, ovvero la stessa quota di formaldeide libera o idrolizzabile, ma quantità via via maggiori di formaldeide artefatta.

Nell'Annex A della nuova versione del metodo vengono riportati i risultati di affidabilità del metodo: i dati statistici raccolti da trial collaborativi dimostrano un netto miglioramento dei valori di ripetibilità e riproducibilità rispetto alla versione (e condizioni) precedente.

Un settore della filiera per cui c'è una grande penuria di metodi normati quello dei chemicals per conceria: per coprire questa lacuna la delegazione italiana nell'ambito della commissione CEN/TC 289 ha richiesto, lo scorso anno, la creazione di un Working Group dedicato ai metodi analitici per i prodotti chimici per conceria. L'assemblea plenaria ha deliberato invece la creazione di un Ad Hoc Group, con una durata di un anno, con il compito di verificare le condizioni e creare i presupposti per un gruppo permanente su questo topic. Specificatamente, i compiti affidati ufficialmente all'AHG furono:

- Arruolare nuovi esperti sui chemicals
- Definire la connessione con IULTCS, che utilizzi in Vienna Agreement, nel caso un nuovo WG venga creato
- Definire uno scopo distinto, responsabilità ed un programma di lavoro di messa a punto dei metodi analitici per i prodotti chimici per conceria

L'attività del gruppo Ad Hoc, nel corso del 2021 si è quindi concentrata sul compito affidato cercando innanzi tutto di coinvolgere nuovi esperti dal settore dei produttori di chemicals e successivamente di elaborare le proposte relative alle altre richieste. L'aspetto della connessione con IULTCS, per cui l'AHG ha predisposto una proposta, è un punto nodale del successo di un nuovo gruppo, perché il poter sfruttare il Vienna Agreement significa che il rango delle norme pubblicate sia il più alto possibile, ovvero ISO (quindi internazionale), e non solo EN, che è di rango inferiore (solo europeo).

L'Ah Hoc Group ha poi proposto la definizione dello scopo del gruppo, ovvero definire i metodi analitici per i prodotti chimici per conceria, le modalità dell'attività e la lista dei metodi da mettere a punto prioritariamente, tenendo comunque conto della fluidità sia delle richieste di regolamentazione che quelle di controllo delle MRSL.

Nella recente riunione plenaria del 6 ottobre 2021, il lavoro svolto dall'AHG è stato valutato positivamente ed è quindi stato deciso di creare un nuovo Working Group (06) sui metodi analitici per i chemicals per conceria, con Tiziana Gambicorti come Convenor designato.

Il primo obiettivo che si pone il nascente WG6 è di coinvolgere stabilmente esperti dei chemicals per conceria in modo da creare un gruppo equilibrato che abbia competenze sia sulle tecniche analitiche, che gli esperti già presenti e provenienti dal circuito analitico possiedono, sia sulle caratteristiche intrinseche delle matrici da analizzare. Da questo skill sinergico ci si aspetta una accelerazione virtuosa del processo di standardizzazione dei metodi di determinazione dei prodotti chimici per conceria.