



REPORT WEBINAR
25 SETTEMBRE 2024

**“Stato dell'arte e tecniche
innovative per l'estrazione
di analiti di interesse”**

*Dr. Leopoldo Esposito -
Responsabile laboratori SSIP*

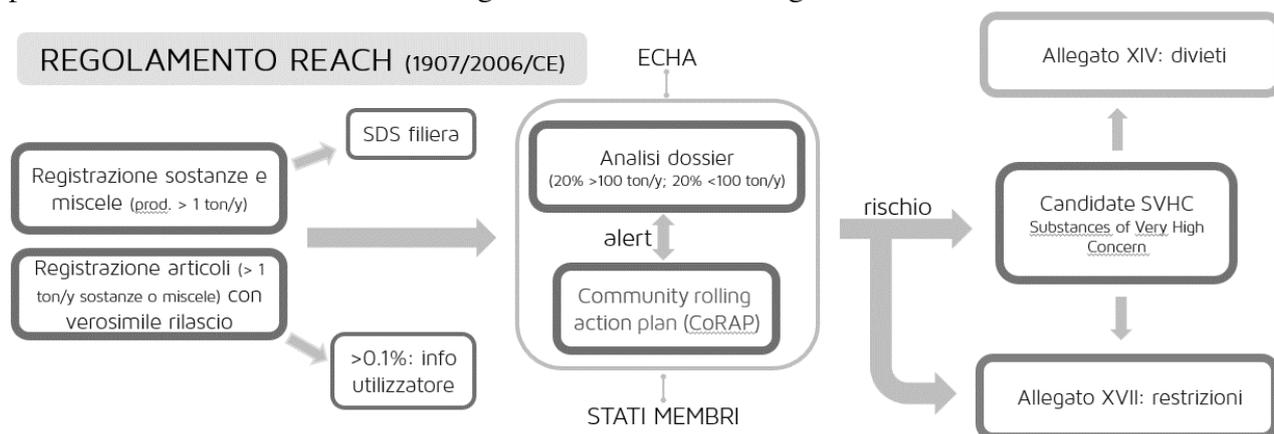
**Programma di formazione e
divulgazione scientifica 2024**



Il webinar ha previsto una disamina delle origini normative, tecniche e commerciali dei parametri chimico-fisici di interesse nel prodotto cuoio con le previsioni dei limiti massimi di sostanze chimiche tollerabili nel prodotto finito, i metodi di analisi ed esempi delle relative criticità e potenziali sviluppi.

La normativa cogente citata è rappresentata dai Regolamenti europei 1907/2006 sulle sostanze chimiche, 1021/2019 sugli inquinanti organici persistenti e 528/2012 che norma il settore dei biocidi.

È stato esaminato, in particolare, l'iter previsto dal Regolamento Europeo 1907/2006, cosiddetto regolamento Reach, che regola la registrazione, valutazione, autorizzazione e restrizione delle sostanze chimiche prodotte o importate nell'Unione Europea in quantità maggiori di una tonnellata per anno oltre che delle miscele e degli articoli che le contengono.



Delle sostanze di interesse nel settore conciario previste agli allegati XIV e XVII di tale regolamento è stato riportato un raggruppamento in classi omogenee utile ad una successiva identificazione delle metodiche analitiche idonee alla relativa determinazione.

Il discorso è proseguito analizzando il recepimento delle prescrizioni normative nella filiera cuoio fino ad arrivare ai requisiti di contenuto limite di sostanze chimiche adottato da associazioni di categoria e brands del settore.

Questo ambito ha riguardato le RSL, le liste di sostanze sottoposte a restrizione:

- P-RSL, che dettagliano le restrizioni chimiche applicabili ai prodotti finiti
- M-RSL, che elenca i limiti accettabili di sostanze chimiche utilizzate nei processi di produzione indipendentemente dal fatto che le sostanze rimangano sul prodotto finito o meno

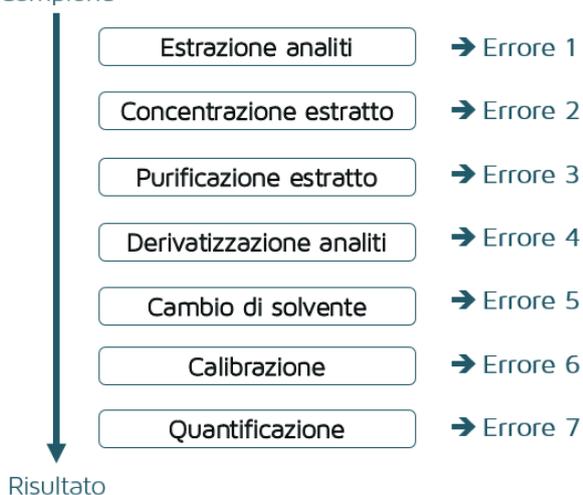
È stato proposto un confronto incrociato tra P-RSL di due enti del settore, Camera della Moda Italiana e Oeko-tex, due brand, anonimizzati nella presentazione, ed i limiti di rilevabilità dei metodi di analisi di alcune sostanze. Rilevante è il dato che vede alcuni limiti massimi di sostanze tollerabili nel prodotto finito coincidenti con i limiti di rilevabilità proposti.

Questo dato fa emergere la tendenza ad abbassare sempre più la quantità residua tollerata delle sostanze e di conseguenza la necessità tecnica di riuscire a rilevare quantità esigue di sostanza. Risulta, allora, evidente, a tal fine, la necessità di avere disponibili metodi di analisi performanti oltre che riconosciuti e adottati nella maniera più ampia possibile. È stata, perciò, fatta un'analisi del processo di normazione tecnica e degli stakeholders coinvolti, a partire dall'ente italiano di unificazione, UNI, per arrivare, attraverso la EN europea, fino ad arrivare a quello riconosciuto a livello internazionale, la ISO.

È stata posta attenzione sugli elementi minimi richiesti in un metodo di prova, in particolare la sequenza dei principali passaggi procedurali di laboratorio e come l'inevitabile errore associato ad ogni step contribuisca ad aumentare l'incertezza di misura. Ciò aumenta la difficoltà di attestare

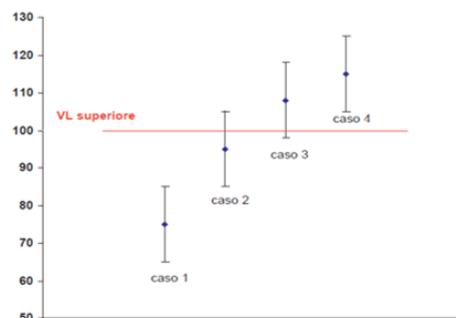
oltre ogni ragionevole dubbio la conformità di un risultato rispetto ad un valore limite superiore richiesto.

Campione



INCERTEZZA DI MISURA

Importanza dell'incertezza di misura nella valutazione della conformità di un risultato a fronte di un limite di conformità



In ottica di un miglioramento continuo, fondamento dei sistemi di gestione della qualità in ogni settore, si è proceduto allora all'identificazione, all'interno di procedure analitiche previste in norme tecniche applicabili al cuoio, di alcuni fattori critici che necessitano di approfondimento per una possibile ottimizzazione delle performance analitiche ottenibili.

In primis è stata analizzata la variabilità dell'estrazione degli analiti dovuta alla solubilità applicata alla norma UNI EN ISO 13365-1 relativa alla determinazione dei preservanti (TCMTB, PCMC, OPP, IOT) nel cuoio.

Dalla comparazione dell'estrazione effettuata impiegando un set di diversi solventi su tre cuoi fortificati con biocidi a concentrazione nota, si evidenzia una possibilità di miglioramento delle rese di estrazione utilizzando metanolo, ad esempio, rispetto a quella effettuata con acetonitrile, come previsto dalla norma.

Una seconda valutazione è stata fatta sulla norma UNI EN ISO 17070-2 per la determinazione del contenuto di clorofenoli nel cuoio, la quale prevede una procedura di estrazione laboriosa e con resa non uniforme per tutta la classe di composti da analizzare. Sulla scorta di dati riscontrati sulla letteratura tecnica internazionale, che saranno oggetto di verifica anche in SSIP, si nota che impiegando l'estrazione con ultrasuoni in metanolo, purificando successivamente l'estratto con florisil e procedendo alla rilevazione con HPLC-DAD come da norma, si ottiene un recupero nel range 90-105% per praticamente tutti gli analiti di interesse, con un miglioramento anche del limite di rilevabilità e del range di linearità.

E' stata poi analizzata l'applicazione della estrazione in fase solida dispersa (dSPE, altrimenti chiamata QuEChERS) alla determinazione di alcune ammine aromatiche derivate da azo-coloranti secondo la norma UNI EN ISO 17234-1 che mostra un miglioramento della resa di estrazione rispetto alla procedura prevista da norma che risulta più complessa ed espone alla possibilità di interferenze.

Sono stati, infine, esaminati dei dati riportati in letteratura, relativi alla determinazione di composti non volatili fluorurati via LC-MS/MS secondo la norma UNI EN ISO 23702-1 ottenuti, a differenza di quanto previsto dalla procedura standard, utilizzando tarature in matrice piuttosto che in solvente puro e costruendo le rette di taratura utilizzando il metodo dei minimi quadrati pesati piuttosto che l'interpolazione semplice come prevista dalla norma. I risultati mostrano un recupero ottimizzato, prossimo al 100 %, esteso a classi di composti caratterizzate da un chimismo molto vario che può essere verosimilmente spiegato da una riduzione della soppressione ionica nella fase di ionizzazione in ingresso al rivelatore da filtro di massa.

