



**Stazione Sperimentale per l'Industria delle Pelli e
delle Materie Concianti**

Organismo di Ricerca delle Camere di Commercio di Napoli, Pisa e Vicenza

CARATTERIZZAZIONE ANALITICA DEL CUOIO: REQUISITI, METODI DI PROVA E LIMITI DI RILEVABILITÀ

Dott. G. Calvanese

16 Febbraio 2017, Solofra (AV)



In linea generale si possono distinguere le seguenti tipologie di requisito:

–**requisiti cogenti**: quelli derivanti da leggi e/o regolamenti emanati da autorità che hanno potere di legiferare (CE, Stati, Regioni) aventi applicabilità limitata ai confini geografici riconosciuti all'autorità stessa che li emana

–**requisiti derivanti da norme tecniche**: quelle norme, prodotte da apposite commissioni con l'obiettivo di stabilire i requisiti chimici e fisici minimi atti a fornire riferimenti utili per le Imprese e i consumatori.

–**requisiti da etichette ecologiche**: quelli definiti in specifici protocolli predeterminati cui un'Impresa può aderire per valorizzare gli aspetti di compatibilità eco- tossicologica dei propri prodotti.

–**capitolati di natura privata**: definiti autonomamente da un'Impresa o da un gruppo di imprese e posti come condizione contrattuale di acquisto di merci.



COMMISSIONI TECNICHE SUL CUIOIO



ISO/TC 120 "Leather"



CEN/TC 289 "Leather"



- WG 1 Prove Chimiche
- WG 2 Prove Fisiche e Meccaniche Prove
- WG 3 di Solidità del Colore
- WG 4 Specifiche Tecniche e Terminologia
- WG 5 Pelli Grezze

Metodi di Prova

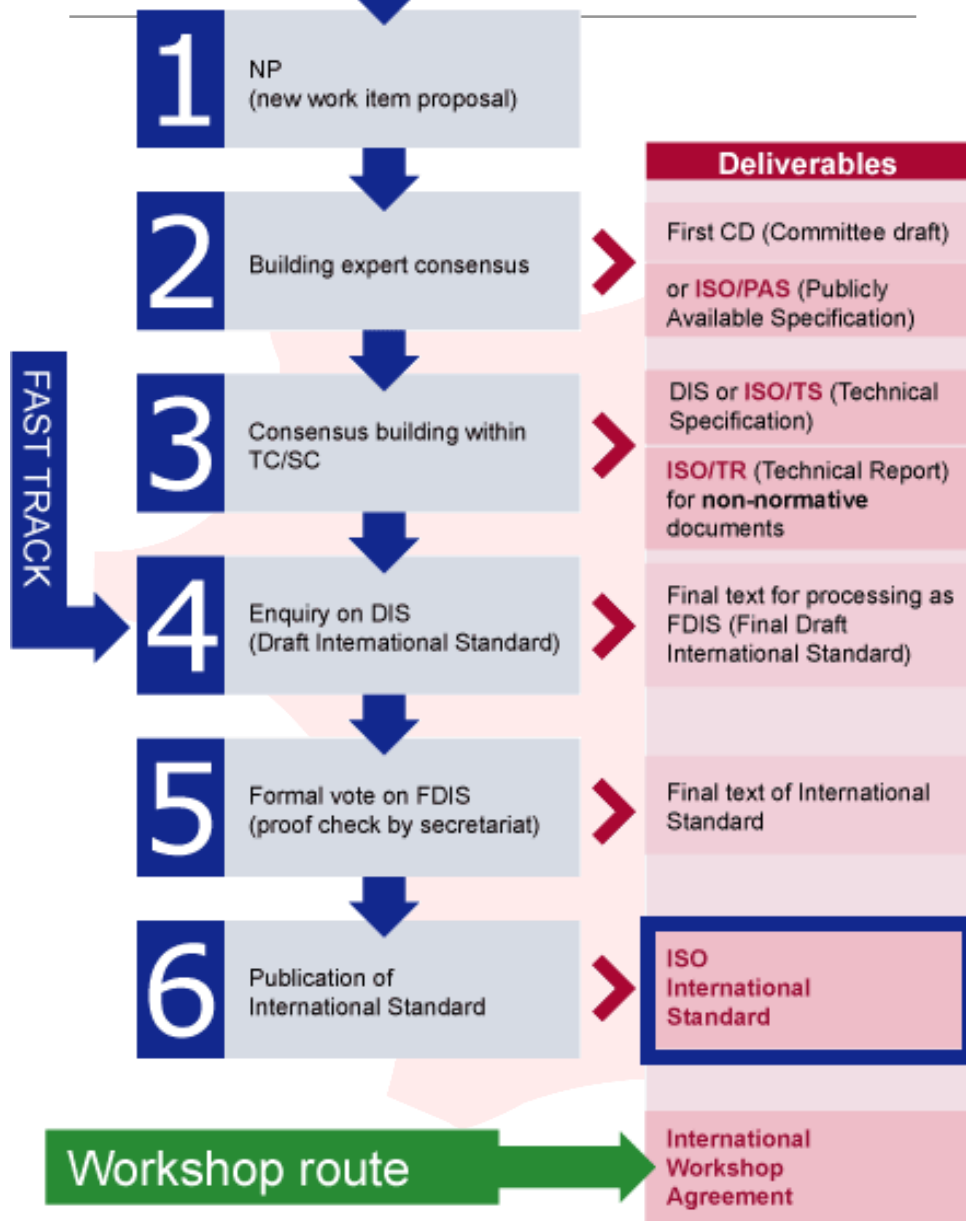
Definizione di Requisiti



UNI CT 13 "Cuoio, Pelli e Pelletteria"



TC/SC route



Metodi di Prova



FASE 1 - Nuovi documenti (New work items)

Derivano dall'aggiornamento dei requisiti normativi, anche locali, o dalle esigenze espresse dai Clienti o dal settore conciario e degli utilizzatori di cuoio.

FASE 2 -3 - Discussione Tecnica (Preparazione del DIS)

Si basa sulla valutazione:

- dell'aggiornamento tecnologico e della disponibilità delle apparecchiature di prova
- dell'expertise già in essere nei componenti della Commissione
- delle prestazioni presumibili della procedura in termini di:
 - a) esattezza;
 - b) applicabilità (matrice e gamma di concentrazione);
 - c) limite di rilevabilità;**
 - d) limite di quantificazione;**
 - e) precisione; **ripetibilità intralaboratorio (nell'ambito di un laboratorio), riproducibilità interlaboratorio (in un laboratorio e tra laboratori) risultante da dati provenienti da prove condotte in collaborazione;**
 - f) recupero;
 - g) selettività;
 - h) sensibilità;
 - i) linearità;

FASE 4 - Inchiesta Pubblica (Enquiry)

- In fase DIS rivaluta le istanze di natura tecnica correlate al metodo

FASE 5 - Inchiesta Finale e Voto Formale

- Ad opera degli Enti di Normazione (per l'Italia UNI)
- In fase FDIS sono normalmente accettate unicamente correzioni di natura editoriale

FASE 6 - Pubblicazione

- Ogni fase di Inchiesta Pubblica dura 5-6 mesi, cui segue il periodo tecnico di redazione editoriale delle modifiche e relativo riesame delle stesse in Commissione



Genesi di un Metodo di Prova

Contents		Page
Foreword		iv
Introduction		v
1	Scope	1
2	Normative references	1
3	Principle	1
4	Apparatus and materials	1
5	Chemicals	2
6	Sampling	2
7	Sample preparation and analysis	2
7.1	Preparation of SCCP calibration solution (10 µg/ml)	2
7.2	Extraction of leather	2
7.3	Clean up	2
7.4	GC-MS Determination	3
8	Evaluation	3
9	Test report	3
Annex A (informative) Chromatographic analysis operating parameters		4
A.1	Suggested gas chromatography mass spectrometry (GC-ECNI-MS) conditions	4
A.2	Calibration and calculation	4



Attività recenti del CEN/TC 289

Norma	Anno	Titolo	Tecnica
ISO 4044	2017	Preparation of chemical test samples	NA
ISO 17075-1	2017	Determination of hexavalent chromium content – Part 1; Colorimetric method	Spettrofotometrica VIS
ISO 17075-2	2017	Determination of hexavalent chromium content – Part 2; Ion chromatographic method	Cromatografia Ionica
ISO 20137	2017	Leather - Guidelines for testing critical chemicals in leather	NA
ISO 20136	2017	Leather - Determination of degradability by micro-organisms	Titrimetria
ISO 19070	2016	Leather - Determination of N-methylpyrrolidone in leather	GC-MS
ISO 19071	2016	Leather - Determination of Cr(VI) and its reductive potential in leather chemicals	Spettrofotometrica VIS
ISO 17234-1	2015	Chemical tests for the determination of certain azo colorants in dyed leathers Part 1: Determination of certain aromatic amines derived from azo colorants	HPLC/DAD - GC/MS
ISO 17070	2015	Determination of tetrachlorophenol-, trichlorophenol-, dichlorophenol-, monochlorophenol-isomers and pentachlorophenol content	GC/ECD
ISO 18218-1	2015	Determination of ethoxylated alkylphenols in leather Part 1: Direct method	LC/MS
ISO 18218-2	2015	Determination of ethoxylated alkylphenols in leather Part 2: Indirect method	GC/MS
ISO 18219	2015	Determination of chlorinated hydrocarbons in leather - method for short-chain chlorinated paraffins (SCCP)	GC/ECNI/MS
ISO 17489	2013	Leather - Determination of tan content of synthetic tanning agents	Gravimetria
ISO/TS 16179	2012	Determination of organo-tin compounds in leather by GC/MS method	GC/MS
ISO 14088	2012	Quantitative analysis of tanning agents by filter method	Gravimetria
ISO 17226-3	2011	Determination of formaldehyde content in leather Part 3: Formaldehyde emissions from leather	HPLC/DAD
ISO 17234-2	2011	Chemical tests for the determination of certain azo colorants in dyed leathers Part 2: Determination of 4-aminoazobenzene derived from azo colorants	GC/MS
ISO 17072-1	2011	Chemical determination of metal content. – Part 1: Extractable metals	AA-ICP/OES/MS
ISO 17072-2	2011	Chemical determination of metal content. – Part 2: Total metal content	AA-ICP/OES/MS
ISO 13365	2011	Determination of preservative content (TCMTB-OPP- CMK-OIT) in leather	HPLC/DAD



Sito IULTCS

[http://www.iultcs.org/pdf/IULTCS-ISO-
EN Leather test methods.pdf](http://www.iultcs.org/pdf/IULTCS-ISO-EN_Leather_test_methods.pdf)

Catalogo UNI

Indicando la Commissione Cuoio, Pelli e Pelletteria

Banche Dati

Stazione Sperimentale delle Pelli e delle Materie
Concianti

normazione@ssip.it



REGOLAMENTI EUROPEI REACH

Regolamento REACH -1907/2006/CE

Secondo la definizione del regolamento REACH i prodotti intermedi del cuoio (wet-blue), il cuoio e gli articoli in cuoio, sono considerati “articoli”:

–Sostanze SVHC (Substances of Very High Concern) di cui all'Allegato XIV

–Sostanze sottoposte a restrizione di cui all' Allegato XVII

Regolamento (CE) n. 850/2004 relativo agli inquinanti organici persistenti

LEGISLAZIONE USA

Consumer Product Safety Commission Improvement Act (CPSIA), del 14 agosto 2008.

Interessati prodotti trattati con vernici contenenti cadmio, piombo, o contenenti rivestimenti con ftalati.



LEGISLAZIONE CINESE

GB 20400-2006 pubblicato dalla Repubblica Popolare della Cina come un requisito obbligatorio dal 1 Dicembre 2007

–Restrizioni per le Ammine aromatiche e per la Formaldeide

–Errato utilizzo come riferimento della norma GB 18401 che si applica ai tessuti

ALTRI

Legge tedesca sui beni di consumo (LBGV) relativamente ai limiti sul Cromo esavalente , sul Pentaclorofenolo e sul Tetraclorofenolo

Legge Giapponese n. 112 a cui spesso si adeguano i requisiti relativi alla Formaldeide

• Sostanze SVHC

– Obblighi di notifica ed informazione (**non divieto di commercializzazione!!**), se e solo se :

- La sostanza SVHC è contenuta nell'articolo in quantità superiori a 1 t / anno
- È contenuta in tali articoli in concentrazione > 0,1 %, equivalenti a **1.000 mg/kg**

• Sostanze sottoposte a restrizione

– L'Allegato XVII contiene limiti specifici per sostanze per specifici Usi.

– Restrizioni derivanti dalla Dir. 76/769/CE e successive modifiche e integrazioni (es. ammine aromatiche)

- **Sostanze sottoposte a restrizione (Allegato XVII del REACH)**
 - **43. Coloranti azoici.** I coloranti azoici che, per scissione di uno o più gruppi azoici, possono rilasciare una o più delle ammine aromatiche elencate nell'appendice 8 **in concentrazioni rivelabili, cioè superiori a 30 mg/kg (0,003 % in peso)** negli articoli o nelle parti colorate degli stessi, secondo i metodi di prova riportati nell'appendice 10, non vanno utilizzati in articoli tessili e di cuoio che potrebbero entrare in contatto diretto e prolungato con la pelle o la cavità orale umana.

Appendice 10

Voce 43 — Coloranti azoici — Elenco dei metodi di prova

Elenco dei metodi di prova

Organismo europeo di normalizzazione	Riferimento e titolo della norma armonizzata	Riferimento della norma dichiarata obsoleta
CEN	EN ISO 17234-1:2010 Cuoio — Analisi chimiche per la determinazione di alcuni coloranti azoici nei cuoi tinti — Parte 1: Determinazione di alcune ammine aromatiche derivate dai coloranti azoici	CEN ISO/TS 17234:2003
CEN	EN ISO 17234-2:2011 Cuoio — Analisi chimiche per la determinazione di alcuni coloranti azoici nei cuoi tinti — Parte 2: Determinazione del 4-amminoazobenzene	CEN ISO/TS 17234:2003

- **47. Composti del Cromo VI.** Gli articoli in cuoio (o gli articoli con parti in cuoio) che vengono a contatto con la cute non possono essere immessi sul mercato se contengono Cromo VI in concentrazioni pari o superiori a 3 mg/kg (0,0003 % in peso) sul peso totale secco del cuoio.
- Il Regolamento N. 301/2014 della Commissione premette che:
 - **Il metodo di riferimento EN ISO 17075 è l'unico metodo di analisi attualmente disponibile e riconosciuto a livello internazionale in grado di rilevare la presenza di Cromo VI nel cuoio**, compreso quello contenuto in articoli in cuoio.
 - **Il limite di determinazione del metodo di riferimento EN ISO 17075 è pari a 3 mg/kg** (0,0003 % in peso) di cromo VI sul peso totale secco del cuoio. A fini di monitoraggio e attuazione è quindi giustificato fissare tale soglia per la restrizione dell'immissione sul mercato degli articoli in cuoio o di quelli con parti in cuoio è quindi giustificato ai fini di verificabilità e attuabilità.

- **20. Composti organostannici**
- Trisostituiti: i composti organostannici trisostituiti come i composti di tributilstagno (TBT) e trifenilstagno (TPT)
- Composti di dibutilstagno (DBT)
- Composti di dioctilstagno (DOT)
- non possono essere utilizzati in articoli **se la concentrazione nell'articolo**, o in una sua parte, è superiore **all'equivalente dello 0,1 %, in peso (1.000 mg/Kg), dello stagno**

REQUISITI “INDIRETTI”

- **46. Nonilfenolo e Nonilfenoli etossilati**

Non sono ammessi l'immissione sul mercato o l'uso di sostanze o miscele con concentrazioni pari o superiori allo 0,1 % in peso per i seguenti scopi:

- *3. trattamento tessile e di pellame, tranne:*
 - *trattamento senza rilascio in acque di scarico,*
 - *sistemi con trattamento speciale in cui l'acqua di lavorazione viene pretrattata per eliminare completamente le frazioni organiche prima del rilascio nelle acque di scarico biologiche (sgrassatura di pelli ovine);*
- **Non vi è limitazione sul prodotto cuoio**

REQUISITI “INDIRETTI”

- **61. Dimetilfumarato (DMF).** Non può essere utilizzato in articoli o loro parti in concentrazioni superiori a 0,1 mg/kg. Non possono essere commercializzati articoli o loro parti contenenti DMF in concentrazioni superiori 0,1 mg/kg.
- **Il caso che ha comportato la restrizione da un divano in pelle, ma l'origine del prodotto era da ricercare nelle bustine di deessiccante in cui il DMF aveva sostituito il Gel di Silice.**

- La conformità al Regolamento REACH può essere documentata attraverso diverse modalità:

- 1. Dichiarazioni dei fornitori circa le sostanze SVHC;**
- 2. Schede dati di sicurezza sulle materie prime conformi al Regolamento CLP;**
- 3. Calcoli che dimostrano che le concentrazioni negli articoli rimangono uguali o inferiori ai limiti previsti dal Regolamento;**
- 4. Eventuali Certificati d'analisi;**

- **Alcani, C10-C13, cloro (Paraffine clorurate a catena corta) (SCCP).**
 - Sono autorizzate la produzione, l'immissione sul mercato e l'utilizzazione di sostanze o preparati contenenti SCCP in concentrazioni inferiori all'1 % in peso
 - **Acido perfluorottano sulfonato e suoi derivati (PFOS)**
 - la deroga si applica ai PFOS presenti in prodotti semifiniti o in articoli, o parti dei medesimi, **se la concentrazione di PFOS è inferiore allo 0,1 % in peso** calcolata con riferimento alla massa delle parti strutturalmente o microstrutturalmente distinte che contengono PFOS o, **per i tessili o altri materiali rivestiti, se la quantità di PFOS è inferiore a 1 µg/m² del materiale rivestito**

DEFINIZIONE DI NORMA

(Direttiva Europea 98/34/CE del 22 giugno 1998)

"norma" è la specifica tecnica approvata da un organismo riconosciuto a svolgere attività normativa per applicazione ripetuta o continua, la cui osservanza non sia obbligatoria

Le norme sono documenti che definiscono le caratteristiche (dimensionali, prestazionali, ambientali, di sicurezza, di organizzazione ecc.) di un prodotto secondo lo stato dell'arte e sono il risultato del lavoro di decine di migliaia di esperti in Italia e nel mondo.

CARATTERISTICHE DELLE NORME TECNICHE

- ✓ **CONSENSUALITÀ:** deve essere approvata con il consenso di coloro che hanno partecipato ai lavori;
- ✓ **DEMOCRATICITÀ:** tutte le parti economico/sociali interessate possono partecipare ai lavori e, soprattutto, chiunque è messo in grado di formulare osservazioni nell'iter che precede l'approvazione finale;
- ✓ **TRASPARENZA:** UNI segnala le tappe fondamentali dell'iter di approvazione di un progetto di norma, tenendo il progetto stesso a disposizione degli interessati;
- ✓ **VOLONTARIETÀ:** le norme sono un riferimento che le parti interessate si impongono spontaneamente.



NORMAZIONE

L'attività di normazione consiste nell'elaborare documenti tecnici che, pur essendo di applicazione volontaria, forniscano **riferimenti certi** agli operatori e possano pertanto avere una chiara **rilevanza contrattuale**.

Gli argomenti delle norme hanno un impatto così determinante che spesso le Pubbliche Amministrazioni fanno riferimento ad esse richiamandole nei documenti legislativi e trasformandole, quindi, in documenti cogenti.



SPECIFICHE TECNICHE E METODI DI PROVA

Le norme definiscono i metodi di analisi sui cuoi e le specifiche tecniche nelle quali sono indicati i requisiti minimi di accettabilità dei pellami in funzione della destinazione d'uso.

Le Specifiche Tecniche sono diventate documenti essenziali per:

- gestire la qualità del prodotto,
- regolare le controversie (contestazioni).

In caso di **contestazione** di una fornitura, i legislatori fanno riferimento ai requisiti prestazionali dei pellami indicati nelle specifiche tecniche pubblicate dagli enti di normazione ufficiali nazionali ed internazionali (UNI, CEN, ISO).



SPECIFICHE TECNICHE SUL CUIOIO

NORME UNI

- UNI 10594:2010** Caratteristiche e requisiti dei cuoi destinati all'industria calzaturiera
- UNI 10740:2008** Scamosciato per asciugatura – Caratteristiche e requisiti
- UNI 10826:2012** Caratteristiche e requisiti dei cuoi destinati all'industria della pelletteria e degli accessori
- UNI 10885:2012** Pelle conciata al vegetale – Definizione, caratteristiche e requisiti
- UNI 10886:2012** Caratteristiche e requisiti dei cuoi destinati alla manifattura di guanti
- UNI/TS 11268** Caratteristiche e requisiti dei cuoi per selleria



CLASSIFICAZIONE DEI REQUISITI

NORME UNI

Caratteristiche essenziali: Caratteristiche soddisfatte da ogni tipo di cuoio che forniscono indicazioni di non tossicità.

Caratteristiche fondamentali: Caratteristiche di idoneità all'uso valide per la specifica destinazione d'uso del cuoio.

Caratteristiche complementari: Caratteristiche di idoneità all'uso da contrattarsi tra le parti.

NORME EN ISO

Nessuna Classificazione

Caratteristiche tossicologiche essenziali dei cuoi per pelletteria

Comuni a tutti gli articoli

- | | |
|---------------------------------------|--------------------|
| 1) Pentaclorofenolo, Tetraclorofenolo | UNI EN ISO 17070 |
| 2) Formaldeide libera | UNI EN ISO 17226-1 |
| 3) Cromo esavalente | UNI EN ISO 17075 |
| 4) Coloranti azoici | UNI EN ISO 17234 |
| 5) pH ed indice differenziale | UNI EN ISO 4045 |



CRITERI TOSSICOLOGICI PREVISTI NELL'AMBITO DELLE NORME UNI DI SETTORE

Caratteristica	Linee guida		Requisito
Pentaclorofenolo Tetraclorofenolo	UNI 10826:2012	Pelletteria	$\leq 1,0$ mg/Kg
	UNI 10594:2010	Calzature	
	UNI 10885:2012	Vegetale	
Formaldeide (non applicabile ai cuoi conciati al vegetale)	UNI 10826:2012	Pelletteria	≤ 150 mg/Kg ≤ 75 mg/Kg nel caso di cuoi al vegetale o impiegati nei cinturini per orologi
	UNI 10594:2010	Calzature	
	UNI 10885:2012	Vegetale	
Cromo esavalente	UNI 10826:2012	Pelletteria	$\leq 3,0$ mg/Kg
	UNI 10594:2010	Calzature	
	UNI 10885:2012	Vegetale	
Coloranti azoici	UNI 10826:2012	Pelletteria	< 30 mg/Kg
	UNI 10594:2010	Calzature	
	UNI 10885:2012	Vegetale	

PELLE CONCIATA AL VEGETALE – DEFINIZIONE, CARATTERISTICHE E REQUISITI

Definizione di pelle conciata al vegetale: concia con almeno il 90% di tannini naturali

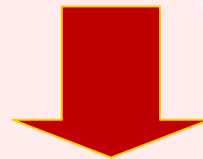
Caratteristiche e requisiti relativi alla concia vegetale

- 1) Contenuto totale di Cr, Ti, Al e Zr
- 2) Formaldeide
- 3) Grado di concia

Caratteristiche e requisiti chimici generali

- | | |
|---|--------------------|
| 1) Cromo esavalente | UNI EN ISO 17075 |
| 2) Coloranti azoici | UNI EN ISO 17234 |
| 3) pH e Δ pH | UNI EN ISO 4045 |
| 4) Pentaclorofenolo e tetraclorofenolo | UNI EN ISO 17070 |
| 5) Coloranti azoici | UNI EN ISO 17234 |
| 6) Metalli estratti con sudore artificiale
(Cadmio, Cobalto, Nichel, Piombo) | UNI EN ISO 17072-1 |

- **Problematiche**
- Diverse e/o cattiva interpretazioni delle Leggi e dei Regolamenti
- Cattivo uso di Norme o Etichette volontarie che sono innalzate a rango di Legge
- Difficoltà di comunicazione



- **Limiti più restrittivi per le Concerie**
- **Esigenza di un elevato numero di analisi di natura ecotossicologica**
- **Scarsa attenzione alla definizione dei requisiti di natura merceologica (solidità del colore, resistenza meccanica)**



Capitolati Interni che richiedono la conformità al REACH con l'ASSENZA da certificarsi analiticamente

Azocoloranti

Formaldeide libera

Cromo esavalente

Fenoli clorurati (PCP, TeCP, **TCP**)

Metalli pesanti (totali ed estraibili)

Ftalati (DBP, BBP, DEHP, DNOP, DINP, DIDP)

Dimetilfumarato (DMF)

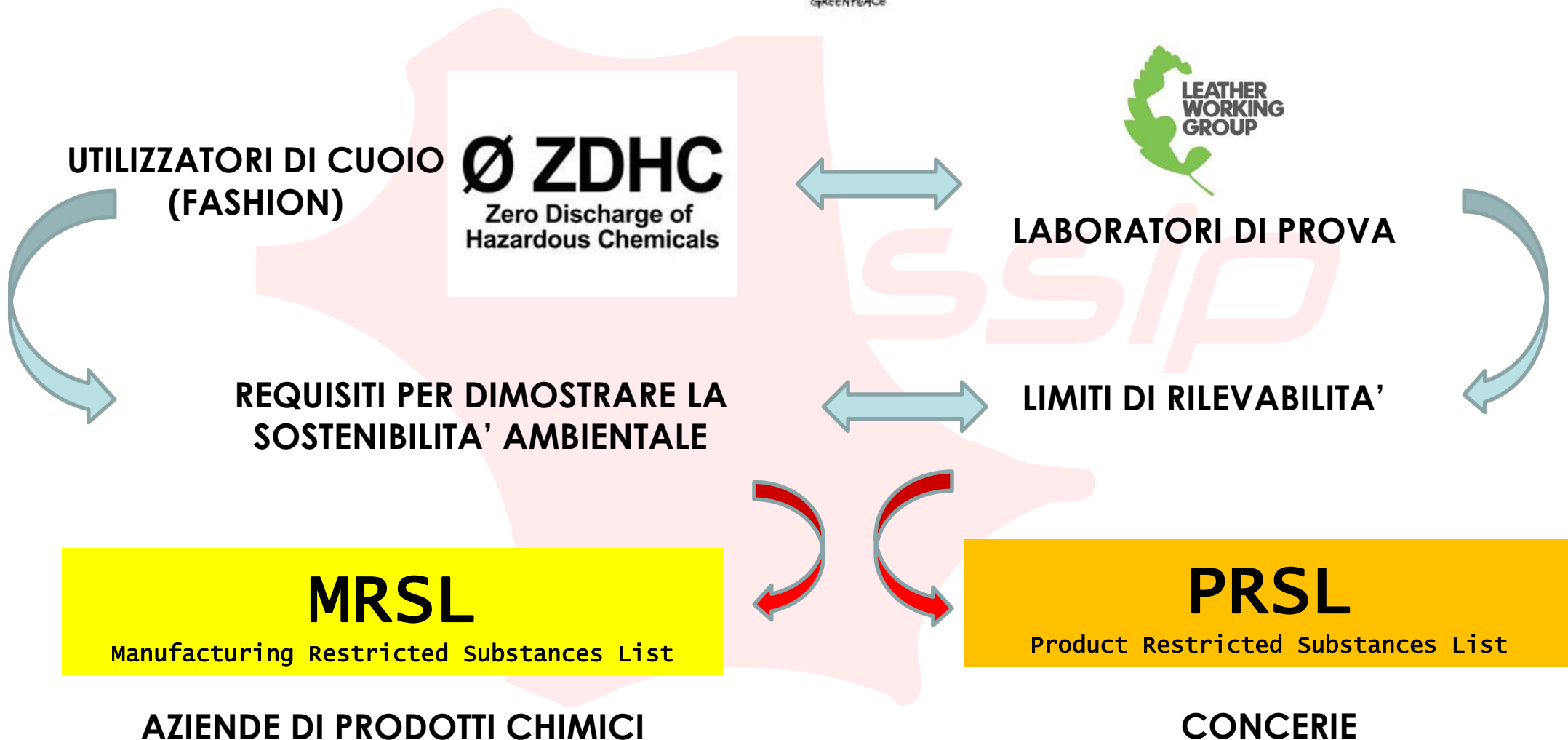
Alchilfenolietossilati (APEO)

Composti organostannici (DBT, TBT)

Paraffine clorurate (C10 – C13)

Perfluorooottanosolfonati (PFOS e PFOA) **Ritardanti di fiamma (PBB, HBCDD, TEPA) OPP e TCMTB (Biocidi non regolamentati)**

pH (?!?)

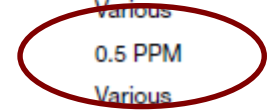
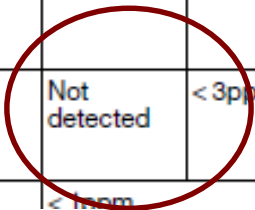




Capitolati Tecnici

Restricted Substances		Limits			Test Methods		DoV Fea
		Infant (<36 months)	Kid (36 months – 14 Years)	Adult		Textile	
Heavy Metal Extractable*	Arsenic	Heavy Metals Analyte			TEXTILE: DIN EN ISO		
	Antimony	Arsenic					
	Cadmium	Antimony					
		Cadmium					
	Chromium III	Chromium III					
		Chromium VI					
	Chromium III	Cobalt					
	Chromium VI	Not Detected			16711-2 : 2016-02 LEATHER: ISO 17072-1		
	Chromium III	Banned from use	N/A		TEXTILE: DIN EN ISO 16711-2 : 2016-02 LEATHER: ISO 17072-1		Chrome Tanned Leather
	Chromium VI	Banned from use	< 3ppm		DIN EN ISO 17075- Modified		Chrome Tanned Leather

Analyte	CAS number	Required Detection Limit
Arsenic	7440-38-2	Various
Antimony	7440-36-0	Various
Cadmium	7440-43-9	Various
Chromium III	7440-47-3	Various
Chromium VI	18540-29-9	0.5 PPM
Cobalt	7440-48-4	Various





Capitolati Tecnici

Restricted Substances	Limits			Test Methods		
	Infant (<36 months)	Kid (36 months – 14 Years)	Adult		Textile	Leather
N- nitrosamine*	Not Detected			GB/25036-2010/GB 25038-2010GB/T 24153		
Organotin Compounds*	Sum of all < 0.5ppm	< 1ppm		ISO TS 16179		
Other Volatile Content*	Sum of all < 20ppm			By Headspace – GCMS		
	Benzene < 5ppm					
Perfluorinated Long and Short	Banned from use			LCMS and GCMS		Coating**



Capitolati Tecnici

Organotin Compounds

Analyte	CAS number	Required Detection Limit
Dibutyltin (DBT)	Multiple	0.025 PPM
Dimethyltin (DMT)	Multiple	0.025 PPM
Monobutyltin (MBT)	Multiple	0.025 PPM
Monooctyltin (MOT)	Multiple	0.025 PPM
Dioctyltin (DOT)	Multiple	0.025 PPM
Tricyclohexyltin (TCyHT)	Multiple	0.025 PPM
Trioctyltin (TOT)	Multiple	0.025 PPM
Tripropyltin (TPT)	Multiple	0.025 PPM
Trimethyltin (TMT)	Multiple	0.025 PPM
Triphenyltin (TPHT)	Multiple	0.025 PPM
Tetrabutyltin (TebT)	1461-25-2	0.025 PPM
Tributyltin (TBT)	Multiple	0.025 PPM
Monomethyltin (MMT)	Multiple	0.025 PPM
Monophenyltin (MPT)	Multiple	0.025 PPM
Diphenyltin (DPT)	Multiple	0.025 PPM

Dyes- Azo*	Banned from use Not Detected	TEXTILE: EN 14362-1:2015 P-Aminoazobenzene: EN 14362-3:2015		
	Recycled Content Maximum Contamination Limit SUM= 20mg/kg	LEATHER: ISO 17234-1:2015 p-Aminoazobenzene ISO 17234-2:2011		

Dyes- Azo

Analyte

CAS number

Required Detection Limit

Analyte	CAS number	Required Detection Limit
4,4'-methylene-bis-(2-chloro-aniline)	101-14-4	5 PPM
4,4'-methylenedianiline / 4,4'-diaminodiphenylmethane	101-77-9	5 PPM
4,4'-oxydianiline	101-80-4	5 PPM
4-chloroaniline / p-Chloraniline	106-47-8	5 PPM
3,3'-dimethoxybenzidine	119-90-4	5 PPM
3,3'dimethylbenzidine	119-93-7	5 PPM
6-methoxy-m-toluidine / p-Cresidine	120-71-8	5 PPM
2,4,5'trimethylaniline	137-17-7	5 PPM
4,4'-thiodianiline	139-65-1	5 PPM
4- aminoazobenzene / p- Aminoazobenzene	60-09-3	5 PPM
4- methoxy-m-phenylenediamine / 2,4- Diaminoanisol	615-05-4	5 PPM
4,4'methylenedi-o-toluidine / 3,3'-dimethyl-4,4'diamino-diphenyl-methane	838-88-0	5 PPM
2,6-xylydine	87-62-7	5 PPM
o-anisidine / 2-methoxyaniline	90-04-0	5 PPM
2-naphthylamine	91-59-8	5 PPM
3,3'-dichlorobenzidine	91-94-1	5 PPM

- E' una delle **caratteristiche (di performance) di una procedura di prova**
- Ha diverse definizioni in ragione dell'approccio:
 - la minima concentrazione di sostanza che può essere misurata e riportata con livello di confidenza del 99% che la concentrazione di analita sia maggiore di zero - **EPA**
 - il valore minimo delle grandezze da misurare (quantità o concentrazione) che dà luogo ad un risultato che ha una certa probabilità (generalmente il 95%) di essere valutato statisticamente maggiore del risultato che si sarebbe ottenuto se in quello stesso campione la grandezza avesse avuto valore zero (bianco, fondo) – **ARPA**
 - la quantità di analita che produce un segnale uguale a tre volte la deviazione standard del fondo s_B , considerando una distribuzione normale e un livello di confidenza del 99.87%. - **IUPAC**

- Diverse definizioni diversi modi di calcolarlo:
 - **rapporto segnale/rumore**
 - **la misura della variabilità della linea di base**
 - **l'uso di bianchi, ossia di materiali privi dell'analita**
 - **Il trattamento statistico della curva di taratura**
- **Vista la varietà (e spesso l'ambiguità) delle definizioni e dei metodi di calcolo, sarebbe importante, quando si riporta un limite di rivelabilità, indicare in che modo è stato calcolato**

- L'approccio più moderno, negli "Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters", distingue varie tipologie di limite di rivelabilità:
 - **limite di rivelabilità strumentale** (IDL): la concentrazione di analita che produce un segnale maggiore di 3 volte la deviazione standard del rumore medio o quella di uno standard che produce un segnale pari a 5 volte il rapporto segnale-rumore. Uno strumento produce un segnale (rumore) anche in assenza di campione o quando si analizza un bianco. Poiché ogni programma di controllo di qualità richiede frequenti analisi del bianco, il suo valore medio e la sua deviazione standard diventano ben note;
 - **limite inferiore di rivelabilità** (LLD o LOD): la concentrazione del costituente addizionato in matrice che per il 99% delle misure dia un segnale rivelabile. Si determina con misure ripetute di un campione a concentrazione molto bassa, non maggiore di 5 volte l'IDL. Il LLD è pari a $2 \times 1,645 \times s$, dove s è la deviazione standard di tale campione;

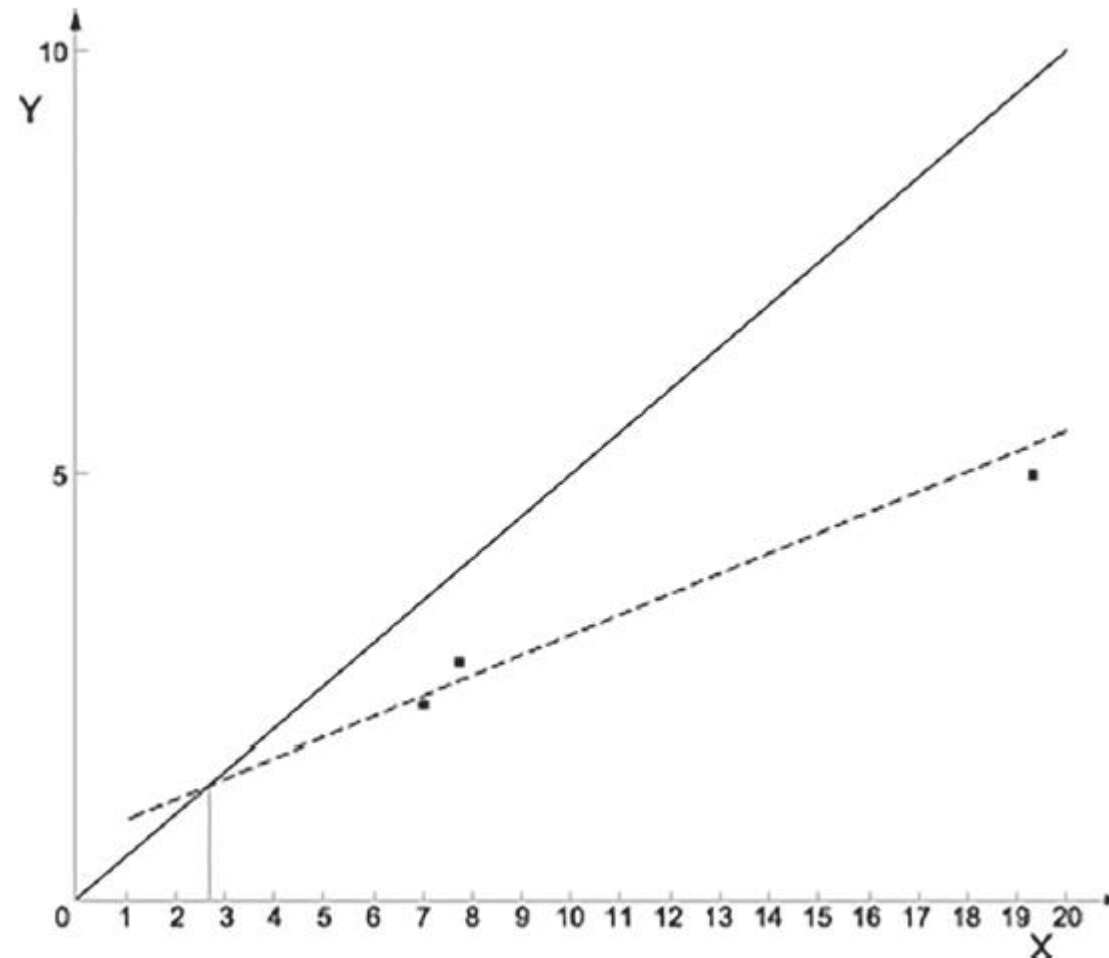
- **limite di rivelabilità del metodo** (MDL): la concentrazione di costituente che, trattata secondo l'intero metodo di analisi, produce un segnale con il 99% di probabilità di essere diverso dal bianco. Per determinare l'MDL si aggiunge il costituente alla matrice di interesse, a concentrazione vicina all'MDL stimato. L'MDL può variare a seconda della matrice in gioco. Esso differisce dall'LLD perché i campioni sono sottoposti all'intero procedimento analitico;
- **limite di quantificazione** (LOQ): la concentrazione di costituente che produce un segnale sufficientemente maggiore del bianco in modo da poter essere rilevato **da un laboratorio** in condizioni di routine. Tipicamente è la concentrazione che produce un segnale $10 \times s$ volte superiore al segnale del bianco in acqua;

- **limite pratico di quantificazione (PQL): il più basso livello ottenibile in più laboratori in condizioni di routine. Il PQL è significativo perché laboratori diversi produrranno MDL diversi anche usando la stessa procedura.** Mentre l'LOQ è utile all'interno di un laboratorio, il PQL rappresenta un limite pratico e ottenibile di routine in laboratori diversi con una certezza relativamente elevata che ogni valore riportato sia affidabile. Il PQL è circa pari a 5 volte l'MDL.

La relazione tra i vari limiti di rivelabilità è approssimativamente
IDL:LOD:MDL:LOQ:PQL = 1:2:4:10:20

Il D.Lgs 152/06 nell'Allegato 2 del Titolo V alla parte IV relativamente ai siti contaminati, caratterizzazione chimica dei suoli e delle acque sotterranee recita: "Le analisi chimiche saranno condotte adottando metodologie ufficialmente riconosciute, **tali da garantire l'ottenimento di valori 10 volte inferiori rispetto ai valori di concentrazione limite**".

ISO/DIS 17075-1:2015(E)
IULTCS/IUC 18-1:2015(E)



Key

- X mean values of the interlaboratory tests (2003 to 2005)
- Y measurements uncertainties associated to the mean value

ISO 17234-1:2015(E)
IULTCS/IUC 20-1:2015(E)

Annex B (informative)

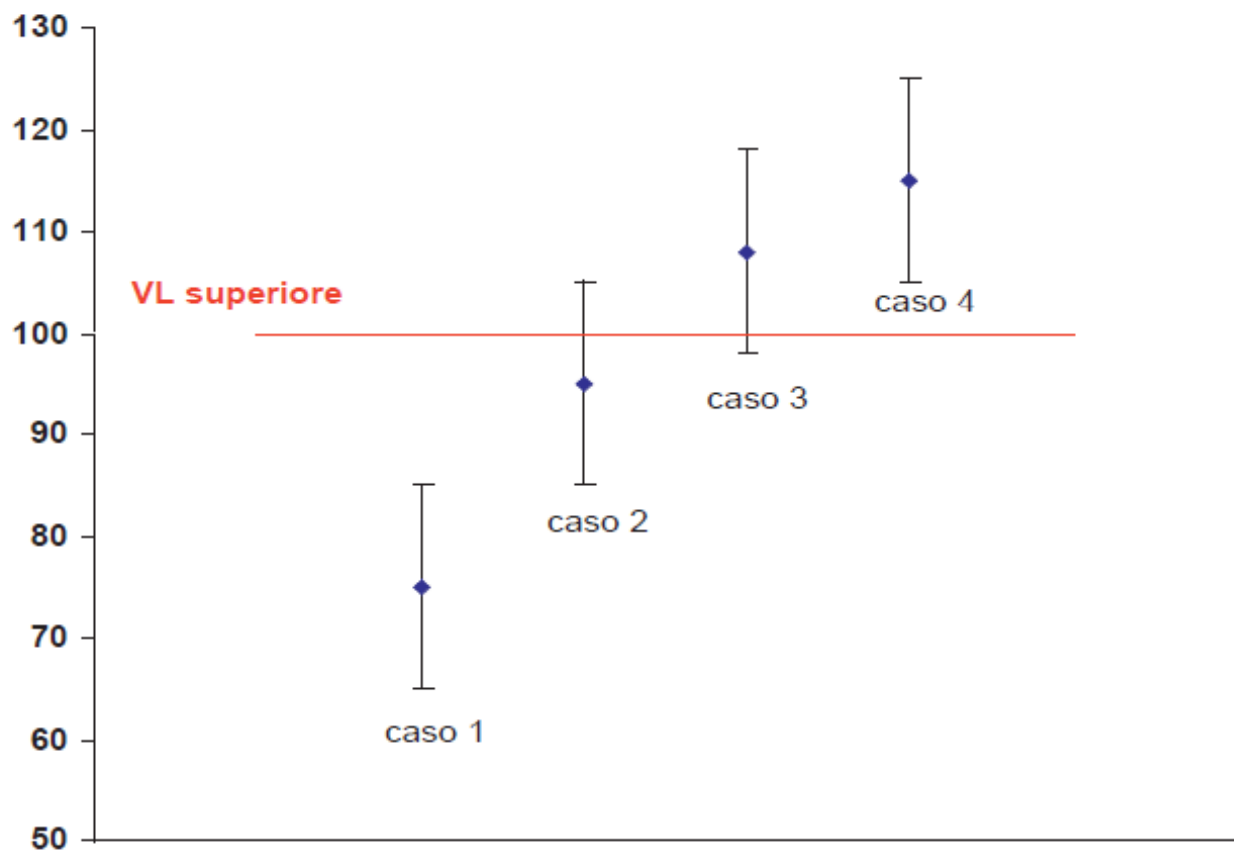
Reliability of the method

The data indicated in [Table B.1](#) were obtained in an interlaboratory collaborative trial on different kinds of leathers. The data were obtained by using HPLC with DAD. The samples were ground according to ISO 4044. For liquid-liquid extraction Merck columns, type EXTrelut NT201) Part No. 11737, were used.

Table B.1 — Interlaboratory trial — Precision data

Leather sample	Detected amines	Mean mg/kg	Repeatability mg/kg <i>r</i>	Reproducibility mg/kg <i>R</i>
A	Benzidine	13,5	5,4	8,4
	3,3'-Dimethoxybenzidine	15,4	4,4	6,4
	3,3'-Dimethylbenzidine	20,5	7,1	9,5
B	Benzidine	12,9	3,8	8,9
	2-Toluidine	37,5	15,4	38,5
C	3,3'-Dimethylbenzidine	25,6	8,0	17,0
	2-Toluidine	50,1	20,2	42,1
D	Benzidine	16,5	3,0	7,1

- Per valutare la conformità, bisogna tener conto dell'incertezza di misura
- L'incertezza di misura aumenta con il diminuire della concentrazione rilevata
- Al LOD l'incertezza di misura sarà (in termini percentuali) massima



Guida ILAC G8:03/2009

Conformità a requisiti legislativi

Caso 1: Pass

Caso 2: Pass

Caso 4: Fail

Il caso 3 necessita invece del calcolo di una guard band (g), collegata all'incertezza di misura. solo se $R-g > VL$ **potrà essere stabilita la non conformità "oltre ogni ragionevole dubbio"**

ISTISAN 52/2009

- Esempio del Nichel secondo la norma EN 1811:2011;

Valore di rilascio Ni	Limite secondo nuova EN1811:2011	Risultato
($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{sett.}$)	($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{sett.}$)	(Con un'incertezza del 46%)
<0,11	0,2 (per	Conforme
0,11 ÷ 0,35	oggetti inseriti su parti	Non conclusivo
>0,35	perforate del corpo)	Non conforme
<0,28	0,5	Conforme
0,28 ÷ 0,88		Non conclusivo
>0,88		Non conforme

Nei casi di dubbio gli Organi di Controllo propendono per definire il prodotto **NON Non Conforme**, permettendone la circolazione come «Nickel Free».

- L'uso del limite di rilevabilità di un metodo come riferimento per la definizione di requisiti contrattuali è da considerare con estrema attenzione;
- Il limite di rilevabilità, secondo le comuni definizioni, può essere indicativo delle performance di un metodo/laboratorio;
- L'effetto di matrici complesse quali il cuoio, che possono interagire con gli analiti, rende complicato il confronto interlaboratorio, avendo un effetto diretto sulla riproducibilità del metodo;
- E' necessario che le commissioni di normazione facciano sforzi affinché si possano determinare i **limiti pratici di quantificazione** (PQL) dei metodi di riferimento collegati ai requisiti richiesti dalle case di moda, fin dalle fasi di sviluppo del metodo;
- Nell'ambito della definizione contrattuale Concerie ed Utilizzatori di Cuoio dovrebbero stabilire **criteri condivisi**:
 - **per la definizione di limiti/requisiti praticabili a testimoniare lo sforzo comune verso la sostenibilità del prodotto;**
 - **per la valutazione della conformità, considerando le norme tecniche di riferimento**



Grazie per la vostra attenzione

Dott. G. Calvanese

**Stazione Sperimentale per l'Industria delle Pelli e delle
Materie Concianti**

g.calvanese@ssip.it

Tel. 081/5979161