

Quali misure Quali centraline

Luigi Campanella

DIPARTIMENTO DI CHIMICA



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA



La qualità si trasmette

Qualità

Concetto ampio non solo da riferire ad assenza di difetti ma, in positivo, a caratteristiche che vengono richieste (dal mercato, dalla società, dal cliente)

Industria
Servizi
Agricoltura
Trasporti
Ambiente
Sanità
Beni Culturali
Fornitore ↔ Utente

Metrologia Chimica

nata negli anni '60

a) molte agenzie governative (es:NBS) applicano concetti metrologici all'analisi chimica di prodotti naturali

b) primi MR

c) istituzioni normative (EPA), spesso governative assumono il problema dei CMR ambientali (in relazione all'applicazione delle leggi e delle norme → limiti)

d) scarso valore commerciale (modesto uso) dei MR e CMR → bassi costi

anni '80

- a) Sistemi Qualità Totale, crescono e si sviluppano
- b) Schemi di accreditamento



boom dei MR e CMR (uso ed abuso)



Aumento di costi e dissidio fra produttori industriali e agenzie governative che pure hanno sponsorizzato la produzione

Mutual Recognition and Global Harmonization



Accordi commerciali fra Paesi o sistemi di Paesi per la verifica delle conformità secondo gli stessi tipi di prove indipendentemente dal verso in cui la merce si muove.

Gli Errori

Germania: costo 9 milioni di Euro

Italia: Min.ro Salute 320000 errori l'anno
(danno 10 milioni di Euro)
Min.ro Ambiente 300000 analisi
300000 errori

Regno Unito: 30000 laboratori
220000 analisi
1 miliardo di analisi → 30 al sec.
Pari a 8000000 di Euro
Errori 10-20 %

USA: 25 milioni di analisi
10 % errato

Alcuni fattori che influenzano il risultato analitico

- Metodologia di campionamento;
- Trasporto del campione;
- Preparazione del campione;
- Metodologia analitica;
- Strumentazione utilizzata;
- Materiali usati;
- Fattori ambientali
- Attività e capacità professionali e tecniche degli operatori.

Centraline

Metodo base

Tarature e calibrazione

Manutenzione

Posizionamento

- **Affidabilità del sistema**
- **Affidabilità delle misure**
- **Economia delle misure**
- **Indici monitorati**

Affidabilità del sistema

- **Campionamento (rappresentatività)**
- **Metodo analitico
(Taratura, Calibrazione) { MR**
- **Rappresentazione risultato**
- **Manutenzione**

Affidabilità della misura

Posizionamento centraline

Altezza (gas + 0 -
densi aria)

Sito (vicinanza edifici, intensità edificativa)

Manutenzione

Indici monitorati

Rappresentatività

Caratteri marker

Esigenza modellistica (terpeni)

Nuovi indici (radicali)

Qualità integrale (tossicità atmosferica
integrale, tossicità PM, ecopersistenza)

Modelli matematici per conoscere in anticipo le distribuzioni dei veleni nell'aria

Sistema di previsione basato su calcoli molto complessi:

circa 300 equazioni differenziali

una per ogni agente nocivo

Mutuato dai modelli meteorologici e

soprattutto dai modelli anni '50 applicati alla previsione dell'inquinamento da esperimenti

atomici e da centrali nucleari

Indici monitorati **e quindi disponibili al modello**

Direzione velocità del vento

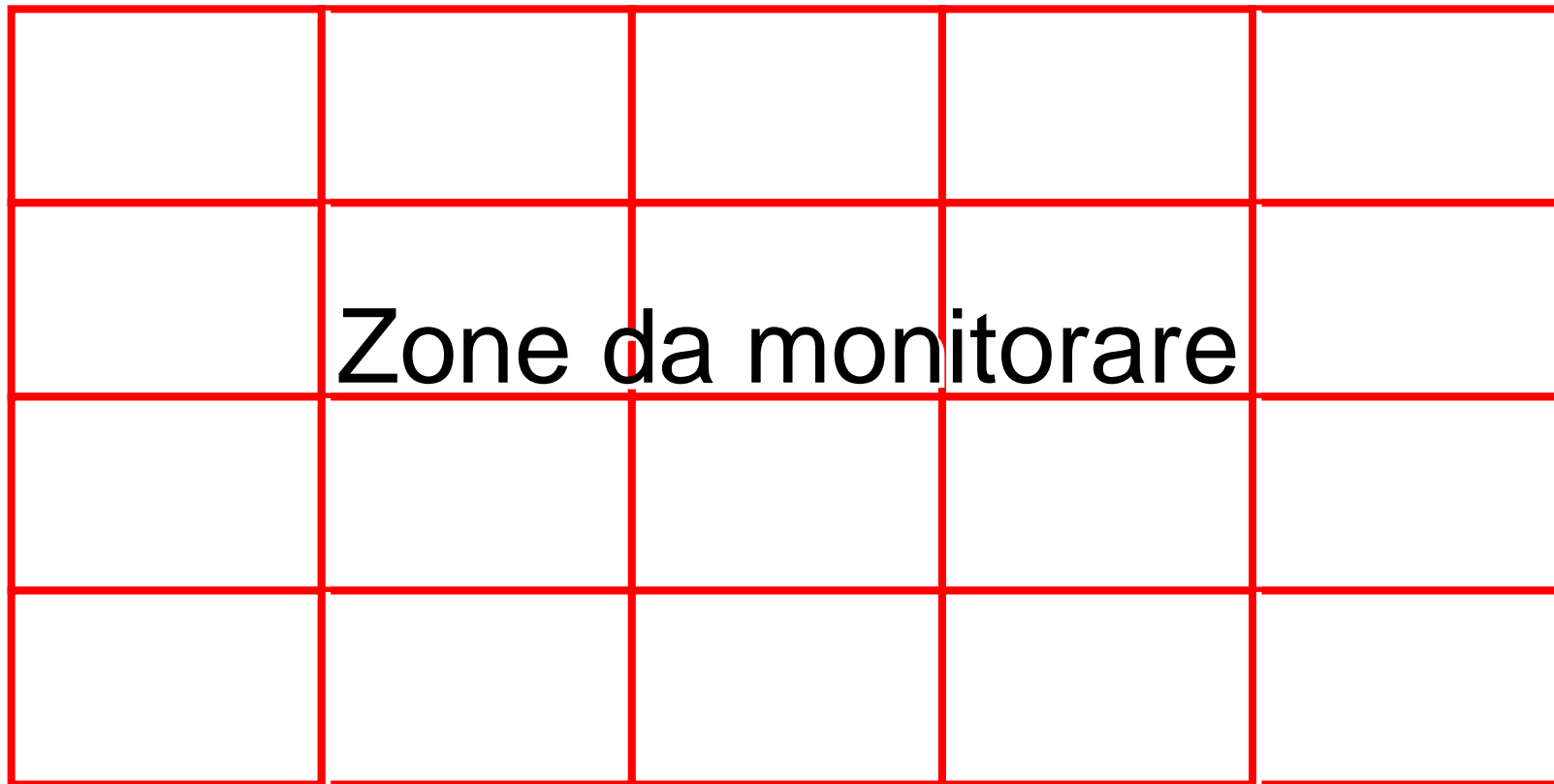
Intensità e frequenza turbolenze

Temperatura, pressione, Umidità, Piovosità

Emissione nell'aria degli inquinanti più
significativi e dannosi

Dati sul territorio (colline, montagne, intensità
edificativa)

Quadrati di 1 Km di lato



E le centraline dove e come si collocano?

Solo Piemonte, Lombardia, Emilia Romagna ne tengono conto

Indici carenti ai fini dell'applicazione del metodo

- terpeni vegetali
 - radicali

Rappresentazione dato

Espressione risultati (significatività)

Numero cifre significative)
(vs limite di legge)

Incertezza misure

Limite di rivelabilità vs limiti legislativi

Contemperare automatizzabilità del metodo
con costi e qualità analitiche

Economia della Misura

Innovazione metodologica

ottimizzazione

Numero centraline

Numero indici

Frequenza misure nella giornata
(nella settimana, nel mese)

- Ottimizzazione dei costi

Esempio:

Roma ultimi 2 anni (730 giorni):

6 allarmi per NO_x , nessun allarme
per SO_2 , CO

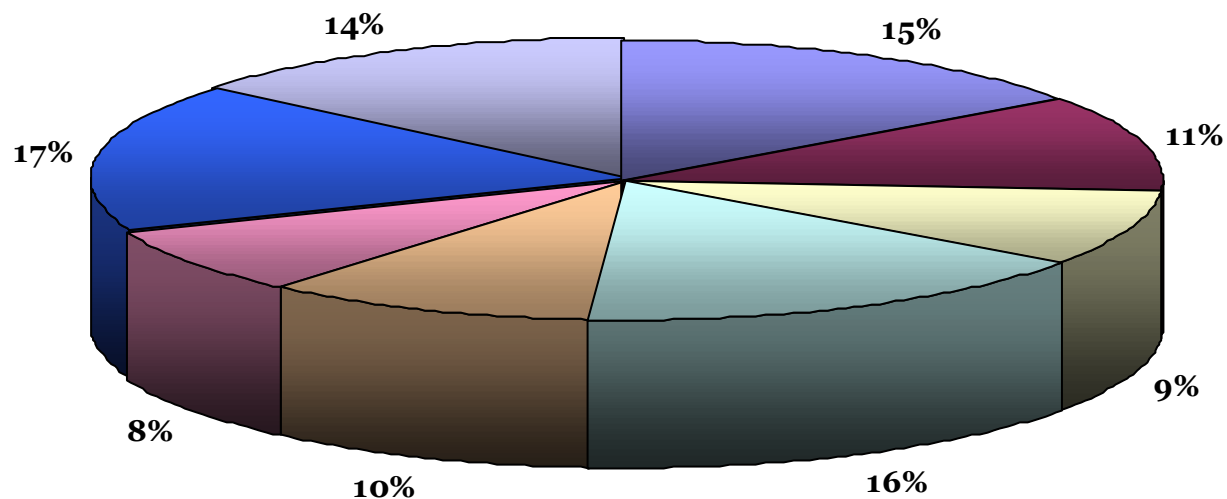
- Interventi ripetuti per PM e benzene

Nuovi indici

- Valori integrali di tossicità
(per tenere conto di effetti sinergici)
- Potere antiox e conc. radicalica
- Impronta ambientale e di ecopersistenza

Misura degli effetti oltre
che delle concentrazioni

Il caso dell'inquinamento
elettromagnetico



- 15% Chemicals and pharmaceuticals industry
- 11% Food, drink, tobacco
- 9% Energy (coal, gas, oil, nuclear) and Water
- 16% Medical/health service
- 10% Education
- 8% Central & local government, defence
- 17% Engineering, manufacturing, transport
- 14% Miscellaneous other industries/services

Invecchiamento Cellulosa

Carbossilazione

Metilazione



Datazione

normalizzando rispetto al
peso del campione ed alla
percentuale della cellulosa
contenuta

Incertezza 0.05 ppm O₂

legno 2 anni (m = 1g)

carta 15 anni (m = 100mg)

150 anni (m = 10mg)

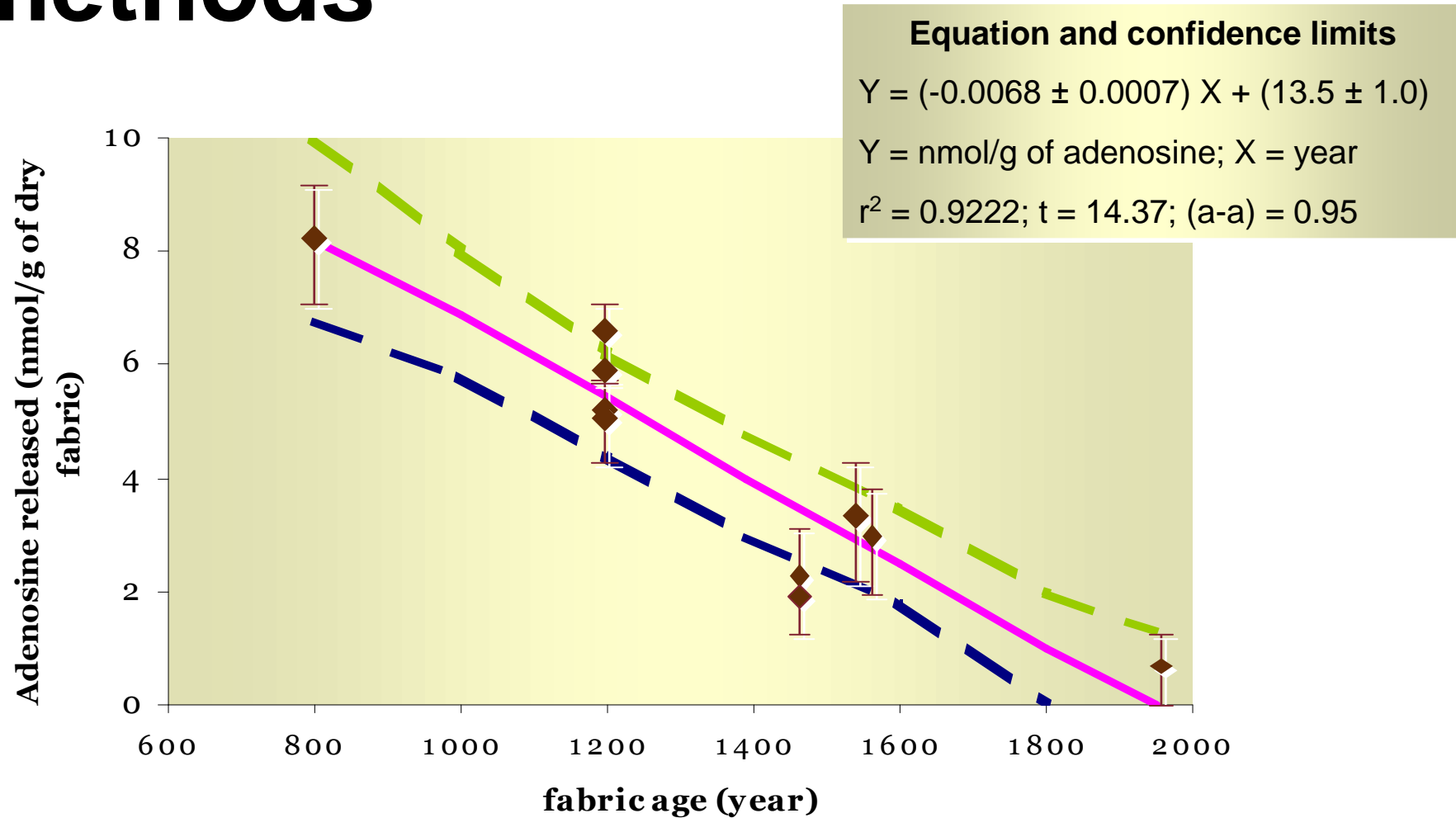
Metodo

Come già detto, il tessuto antico presenta un numero di gruppi metilici tanto maggiore, quanto più è vecchio; in presenza dell'enzima SAMT e in determinate condizioni di reazione (presenza del THFA (acido tetraidrofolico), un cofattore che formando un complesso THFA-CH₃, favorisce la successiva demetilazione della cellulosa), il campione viene demetilato, cioè l'equilibrio $SAM \rightleftharpoons SAH$ si sposta verso il SAH (S-adenosilomocisteina) che successivamente si scinde in adenosina e omocisteina.

Materiale celluloso metilato $\xrightarrow{SAMT + SAM + THFA}$ materiale celluloso demetilato + adenosina + omocisteina.

Results with SAMT

methods



1 g

1 nmole corrisponde a 147 anni \pm 11 anni (HPLC)

135 \pm 4 (TLC -UV)

1/2g

1 nmole corrisponde a 294 anni \pm (HPLC)

270 \pm 8 (TLC - UV)

100mg

1 nmole corrisponde a 1470 anni \pm 103 anni (HPLC)

1350 \pm 40 (TLC - UV)

Quanto più il manufatto è giovane quanto più il campione per l'analisi deve pesare (con un campione di 1 secolo disponendo di 100 mg vengono prodotte soltanto 0.06 nmoli di adenosina).

Limite inferiore del peso del campione 25 mg

1 nmole corrisponde a 5880 anni \pm 411 (HPLC)

5400 anni \pm 160 (TLC - UV) \longrightarrow

~ (300 anni \pm 30 corrispondono a 0.050 nmoli \pm 0.005)

Metodo Analitico

Applicando la HPLC - MS a campioni di 25 mg la quantità determinabile di adenosina diviene

0.010 nmoli \pm 0.001

Cosicché si possono apprezzare (60 \pm 6) anni, corrispondenti a tale quantità di adenosina prodotta.

Al di sotto di certi valori di età non è possibile apprezzarla per l'impossibilità di valutare l'adenosina prodotta in modo accurato. Se assumiamo l'incertezza come dovuta al rumore di fondo, nei 2 metodi si può considerare fra 15 e 33 anni, a seconda del metodo analitico scelto, il limite minimo valutabile disponendo di 1 g di campione. Tali valori divengono dell'ordine dei 150-300 anni se si dispone soltanto di 100 mg di campione.

Conclusioni

Tenere conto delle dimensioni del campione necessarie ai fini della salvaguardia del manufatto e della attendibilità del risultato basandosi su due seguenti principi:

- il peso relativo al campione deve essere in funzione dell'età del campione stesso; quanto più questa è elevata, quanto minore può essere il peso del campione prelevato.

Questo è un vantaggio nel caso dell'applicazione alla individuazione di falsi.

- in caso di campioni giovani si può ricorrere a metodi analitici più sensibili; ad esempio misurando l'adenosina con l'HPLC/massa (100 volte più sensibile del metodo TLC-UV)

0.01 nmoli corrispondono a (60 ± 6) anni per un campione del peso di 25 mg e si possono apprezzare fino a 20-30 anni di differenza