

CHIMICA ANALITICA II

CON LABORATORIO

(AA 2018-19)

8 C.F.U. - Laurea triennale in Chimica

TIROCINI

<http://dscf.units.it/it/node/7964>

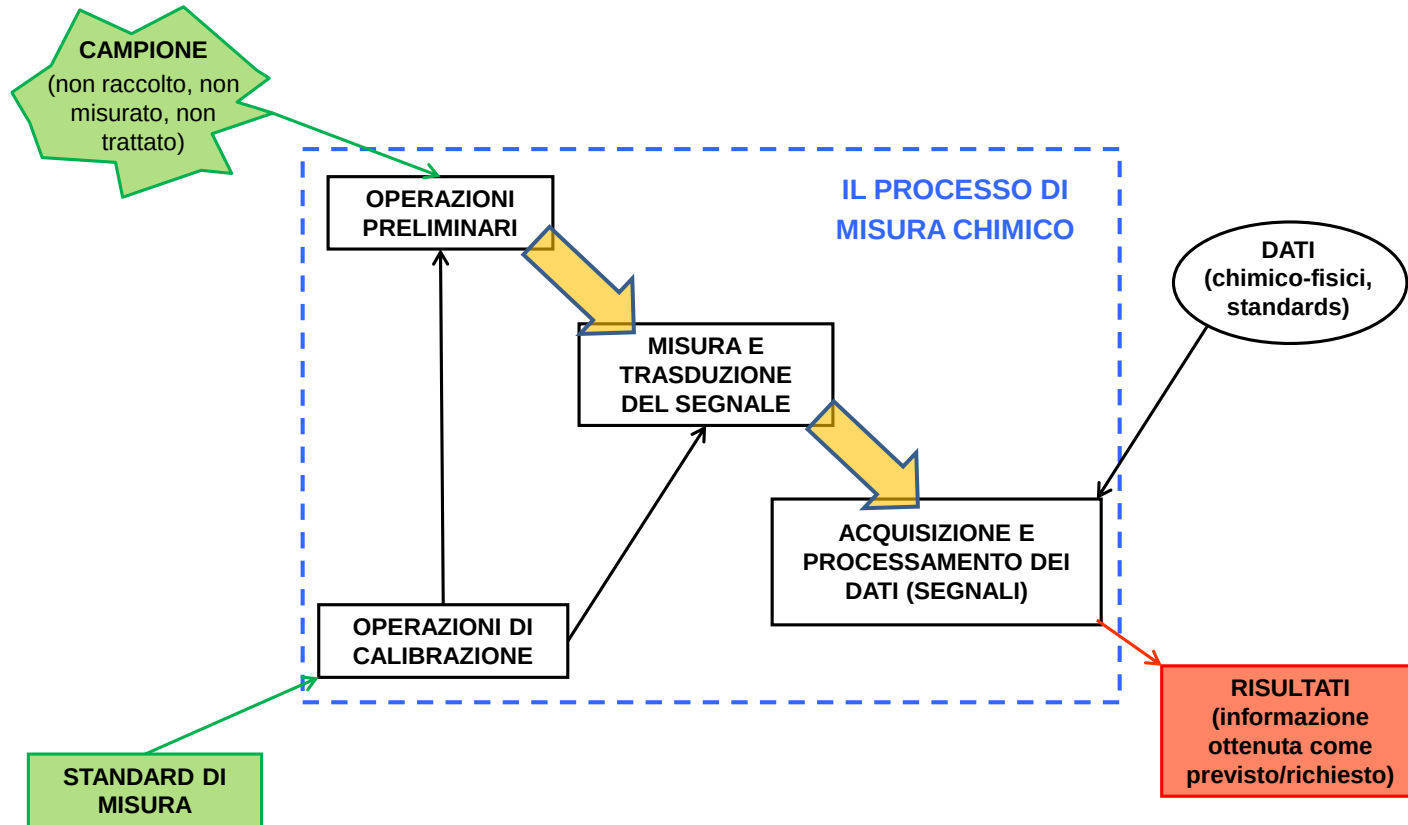
Modalità

Convenzioni esistenti e come attivarne nuove

Campionamento

INTRODUZIONE

Torniamo allo schema del processo di misura chimico, o processo analitico:



Il CAMPIONAMENTO può essere considerato come il primo stadio delle **OPERAZIONI PRELIMINARI** che, assieme alla **preparazione del campione**, consentono di rendere il campione adatto alla misurazione.

➤ Obiettivi di campionamento

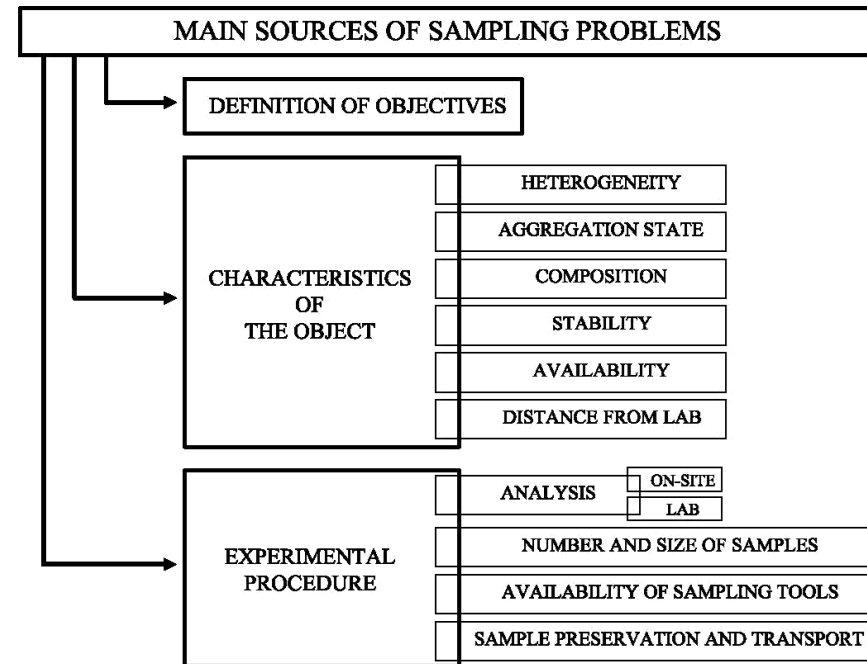
Il campionamento può essere definito in diversi modi, complementari tra di loro:

- la **procedura pratica** utilizzata per selezionare uno a più porzioni (aliquote) del materiale oggetto di studio;
- la linea di collegamento tra l'oggetto e gli altri passaggi della procedura analitica;
- il modo in cui si ottiene la **RAPPRESENTATIVITÀ** del risultato analitico rispetto ad una serie specifica di caratteristiche del materiale oggetto di studio, considerando sia le caratteristiche del materiale che le informazioni che si intende ricavare da esso.

Ottenere un campione rappresentativo del materiale oggetto di indagine non è una operazione semplice, bisogna valutare diversi fattori, ad es.:

- orizzonte spaziale;
- orizzonte temporale;
- stabilità del campione nel tempo;
- quantità di materiale disponibile.

Inoltre le **caratteristiche proprie del materiale e della procedura sperimentale** che si vuole utilizzare per l'analisi condizionano la **procedura di campionamento**.



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Kellner / Analytical Chemistry
ISBN: 3-527-30590-4 Fig. 04-04

Problema generale (spesso indicato/posto da non specialista)

Definizione degli obiettivi («Scoping») e procedure

Pianificazione raccolta dati/campionamento

(Modello concettuale dell'oggetto / sistema / fenomeno da descrivere)

Campionamento e produzione **dati**/misure

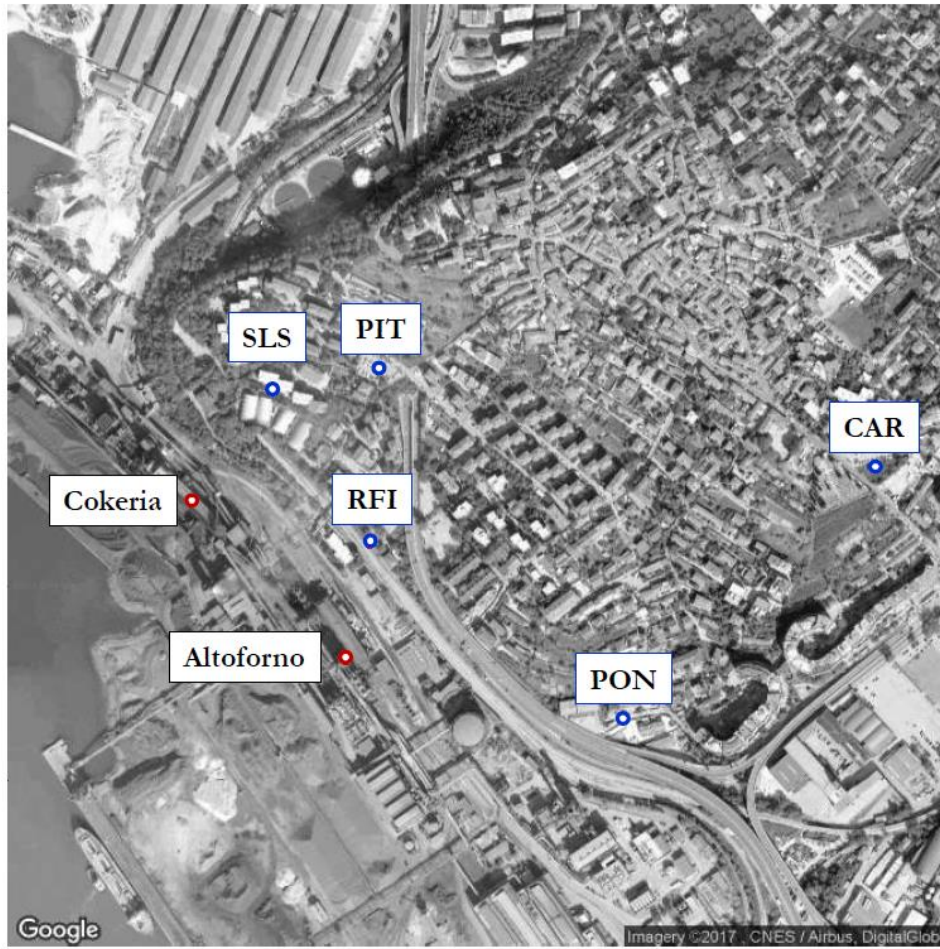
Razionalizzazione/*elaborazione* dati misurati e raccolta dati «ancillari», con produzione di **informazione** (es. concentrazione di X più alta del «normale», qui invece che là, al tempo t_3 invece che al t_7 , associata a concentrazioni basse di Y, che si verificano dopo 40 minuti dall'evento E)

Contestualizzazione dell'informazione chimica prodotta, integrazione di informazioni «non chimico-fisiche» e interpretazione del fenomeno oggetto di studio: produzione di **conoscenza**, utile come *supporto alle decisioni*

Esempio: CARATTERIZZAZIONE DELLA QUALITA' DELL'ARIA

Scoping: Criteri generali minimi (DLgs 155/2010) vs contesto specifico

POSITIONING THE MONITORING STATIONS IN THE RIGHT (Relevant) PLACE



Before 2016:

CAR, the only station under public control, official node of the public AQ monitoring network

RFI, just for industrial performance assessment (not AQ)

PIT, under private control

In 2016:

PON starts to monitor (in Summer 2016)

In 2017:

Continuous noise monitoring close to SLS

SLS starts to monitor, initially for initiative of the Prosecutor's Office of the Court of Trieste

In 2018: SLS under control of ARPA



DLgs 155/2010

Allegato V

(art. 7, commi 1, 2 e 3, e art. 12, comma 2)

Numero minimo delle stazioni di misurazione per biossido di zolfo, biossido di azoto, ossidi di azoto, particolato (PM10 e PM2,5), piombo, benzene, monossido di carbonio, arsenico, cadmio, nichel e benzo(a)pirene.

1. Numero minimo di stazioni di misurazione per la valutazione della qualità dell'aria ambiente in relazione ai valori limite previsti per la protezione della salute umana ed alle soglie di allarme nelle zone e negli agglomerati in cui le misurazioni in siti fissi costituiscono l'unica fonte di informazioni.

1. Per le fonti diffuse si applicano le seguenti tabelle:

Tabella 1

Popolazione dell'agglomerato o della zona (in migliaia di abitanti)	Se la concentrazione massima supera la soglia di valutazione superiore (1) (2)		Se la concentrazione massima è compresa tra la soglia di valutazione superiore e quella inferiore	
	Per inquinanti diversi dal PM	Per il PM (3) (somma delle stazioni di PM10 e PM2,5)	Per inquinanti diversi dal PM	Per il PM (3) (somma delle stazioni di PM10 e PM2,5)
0-249	1	2	1	1
250-499	2	3	1	2
500-749	2	3	1	2
750-999	3	4	1	2
1000-1499	4	6	2	3
1500-1999	5	7	2	3
2000-2749	6	8	3	4
2750-3749	7	10	3	4
3750-4749	8	11	3	6
4750-5999	9	13	4	6
≥6000	10	15	4	7

Allegato IX

(art. 8, commi 3, 4 e 5 e art. 19 commi 8, 12, 13)

Numero minimo di stazioni di misurazione per l'ozono

1. Numero minimo di stazioni di misurazione nelle zone e negli agglomerati in cui le misurazioni in siti fissi costituiscono l'unica fonte di informazioni.

Popolazione (< 1 000)	Agglomerati (stazioni in siti urbani e suburbani) ⁽¹⁾⁽²⁾	Altre zone (stazioni siti suburbani e rurali) ⁽¹⁾
< 250		1 ⁽¹⁾
< 500	1 ⁽¹⁾	2 ⁽¹⁾
< 1 000	2 ⁽¹⁾	2 ⁽¹⁾
< 1 500	3	3
< 2 000	3	4
< 2 750	4	5
< 3 750	5	6
> 3 750	1 stazione supplementare per 2 milioni di abitanti	1 stazione supplementare per 2 milioni di abitanti

(1) Deve essere prevista almeno una stazione di misurazione nei siti suburbani, dove può verificarsi la maggiore esposizione della popolazione.

(2) Negli agglomerati per i quali sono previste due o più stazioni di misurazione, almeno il 50% delle stazioni di misurazione deve essere inserito nei siti suburbani.

(3) Nei casi previsti dal paragrafo 4, punto 4 le stazioni di misurazione possono essere assenti alle condizioni ivi previste.



Figura 10 – fotografia satellitare dell'area di Servola vicino alla ferriera, con indicazione delle tre aree a cui viene fatto riferimento nel corso dello studio

SERVOLA - ZONA I (via san Lorenzo in Selva, via Pitacco)



INDIRIZZO	NUMERO	Tot-Residenti	Numero-Famiglie	ZONA
PITACCO GIORGIO via 2	14	7	1	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 3	10	5	1	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 4	12	8	1	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 6	14	10	1	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 7	9	8	1	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 8	11	7	1	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 9	8	6	1	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 11	18	9	1	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 11/1	16	8	1	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 11/2	15	7	1	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 11/3	15	8	1	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 11/4	16	11	1	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 11/5	12	9	1	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 11/6	16	8	1	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 13	13	8	1	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 15	12	6	1	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 17	13	7	1	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 19	8	6	1	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 21	10	8	1	1-SELVA
PITACCO GIORGIO via 23	14	7	1	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 21	21	10	1	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 23	5	2	1	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 25	3	2	1	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 25/1	14	8	1	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 25/2	32	14	1	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 25/3	21	12	1	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 25/4	14	8	1	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 27	7	3	1	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 146	15	8	1	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 148	12	11	1	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 150	18	8	1	1-SELVA
SAN LORENZO IN SELVA via 154	8	5	1	1-SELVA



COMUNE DI TRIESTE

Trieste

SERVOLA - ZONA 3 (via Carpineto, via dei Vigneti, Ratto della Pileria)



INDIRIZZO	NUMERO	Tot-Residenti	Numero-Famiglie	ZONA
dei VIGNETI via 46	5	2	1	3-CARPINETO
dei VIGNETI via 48	4	1	1	3-CARPINETO
dei VIGNETI via 50	3	1	1	3-CARPINETO
dei VIGNETI via 56	2	1	1	3-CARPINETO
dei VIGNETI via 58	3	2	1	3-CARPINETO
dei VIGNETI via 58/1	5	1	1	3-CARPINETO
dei VIGNETI via 60	2	1	1	3-CARPINETO
dei VIGNETI via 62	2	2	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 18	31	18	3	3-CARPINETO
del CARPINETO via 20	21	11	3	3-CARPINETO
del CARPINETO via 20/1	29	15	3	3-CARPINETO
del CARPINETO via 21	1	1	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 21/1	2	1	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 22	3	1	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 23	5	3	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 24	2	1	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 24/1	6	4	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 25	1	1	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 26	5	5	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 26/1	2	2	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 26/3	3	1	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 27	9	7	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 27/1	16	7	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 28	5	2	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 29	15	9	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 30	1	1	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 31	6	4	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 33	1	1	1	3-CARPINETO
del CARPINETO via 36	1	1	1	3-CARPINETO
della PILERIA ratto 12	2	1	1	3-CARPINETO
della PILERIA ratto 21/1	4	1	1	3-CARPINETO
della PILERIA ratto 4	5	2	1	3-CARPINETO
della PILERIA ratto 6	4	1	1	3-CARPINETO
della PILERIA ratto 8	3	2	1	3-CARPINETO
della PILERIA ratto 10	4	2	1	3-CARPINETO
della PILERIA ratto 12	3	2	1	3-CARPINETO
VALERIO FESTO via 1	3	3	1	3-CARPINETO
VALERIO FESTO via 3	2	1	1	3-CARPINETO
VALERIO FESTO via 5	2	2	1	3-CARPINETO
VALERIO FESTO via 7	1	1	1	3-CARPINETO
VALERIO FESTO via 9	3	1	1	3-CARPINETO



COMUNE DI TRIESTE

Trieste

(1) **Detecting and characterising sources of persistent organic pollutants (PAHs and PCBs) in surface sediments of an industrialized area (harbour of Trieste, northern Adriatic Sea)**



Gianpiero Adami,^a Pierluigi Barbieri,^a Stefano Piselli,^a Sergio Predonzani^b and Edoardo Reisenhofer^a

^aDepartment of Chemical Sciences, University of Trieste, Via Giorgieri 1, 34127 Trieste, Italy

^bLaboratory of Marine Biology, Via Piccard 54, 34010 Trieste, Italy

Received 7th February 2000, Accepted 30th March 2000

Published on the Web 3rd May 2000

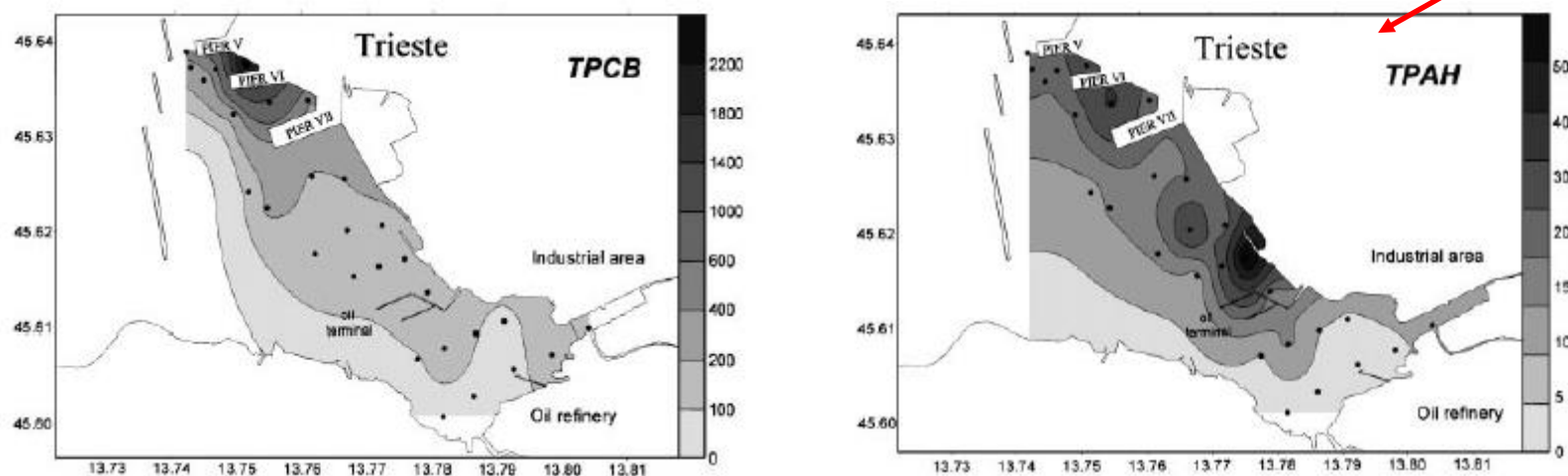
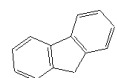


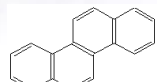
Fig. 4 Iso-concentration curves for (a) TPCB (ng g^{-1} dry sediment) and (b) TPAH ($\mu\text{g g}^{-1}$ dry sediment).

Andamento IPA

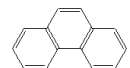
Mytilus galloprovincialis



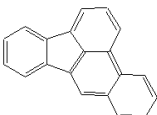
fluorene



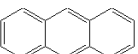
crisene



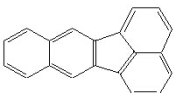
fenantrene



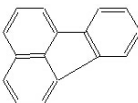
benzo[b]fluorantene



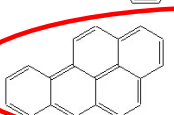
antracene



benzo[k]fluorantene

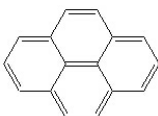


fluorantene

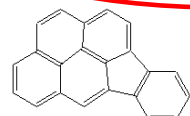


benzo[a]pirene

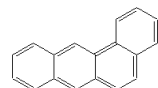
10 ppb -
Regolamento
Europeo
1881/2006



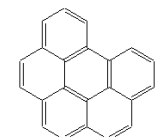
pirene



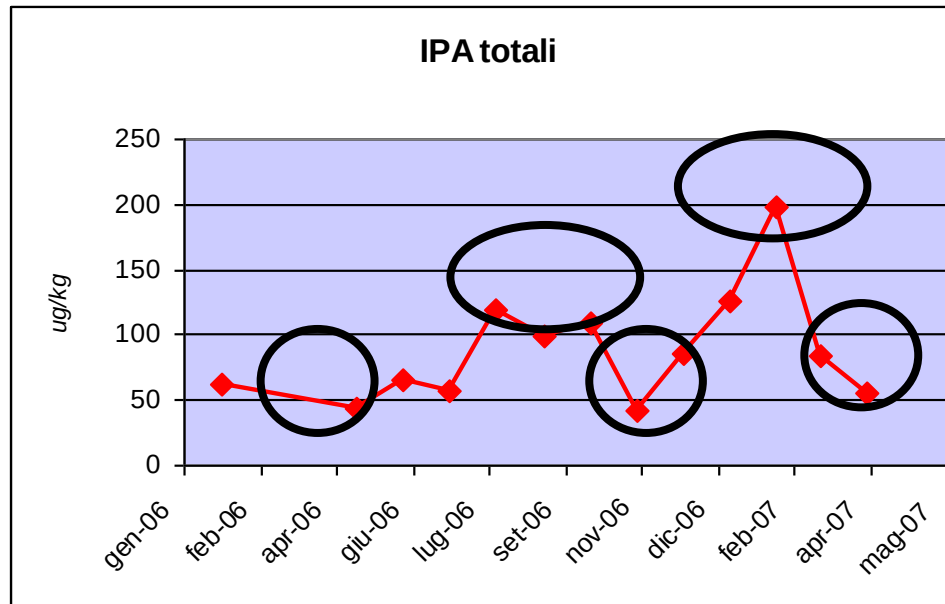
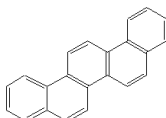
indeno(1,2,3-cd)pirene



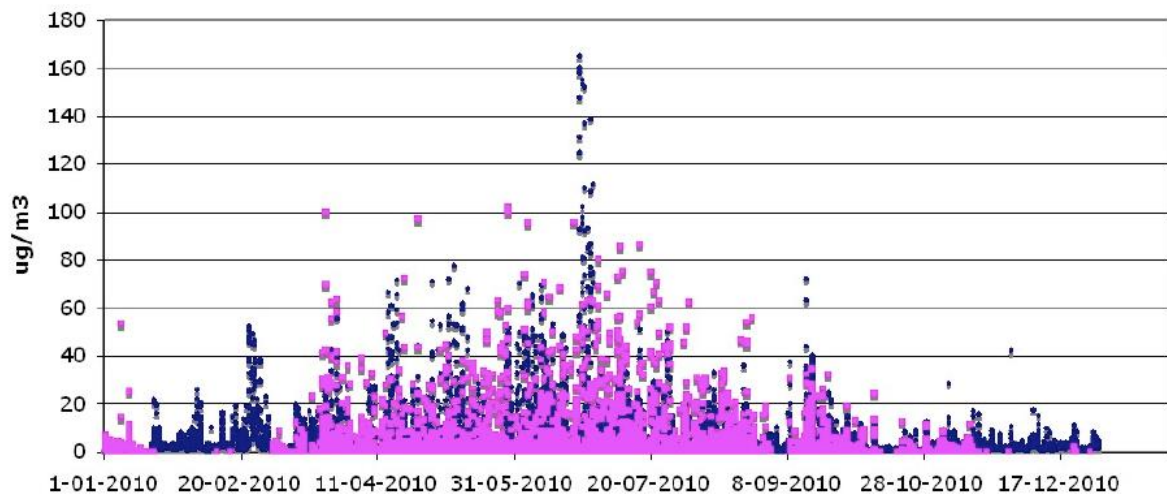
benzo[a]antracene



benzo[g,h,i]perilene



Concentrazioni orarie nel 2010



VALORE DI
RIFERIMENTO
per il benzene nell'aria
ambiente, MEDIA
ANNUA 5 ug/m³

Figura 3: Rilevazioni orarie del benzene

I pallini blu e fucsia indicano
dati orari per due siti diversi

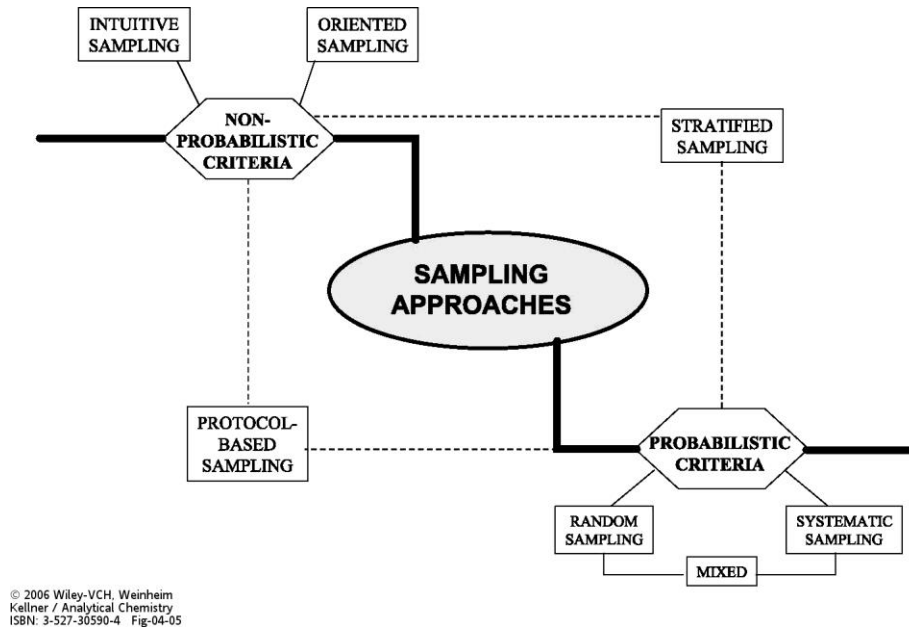


Figura 10: Direzioni da cui provengono i venti nei casi in cui le concentrazioni di benzene sono maggiori di 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, nelle stazioni di via Pitacco, RFI e San Sabba (dall'alto al basso) per il 2010; il raggio del settore circolare è proporzionale alla percentuale di valori maggiori di 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ che provengono dalla direzione considerata

➤ Procedura di campionamento

La procedura di campionamento deve essere costruita rispondendo alle seguenti domande:

- Dove?
- Quando?
- Quanti?
- Che quantità?
- Come?



Gli approcci della procedura di campionamento possono essere diversi:

- **basati su criteri probabilistici:** si considerano dei metodi statistici per stabilire delle regole per campionare parti del materiale (oggetto), es. campionamento di un terreno;
- **basati su criteri non-probabilistici:** in questo caso si assume che ci sia probabilità zero di poter prelevare alcune o molte parti del materiale, es. campionamento di un corso d'acqua

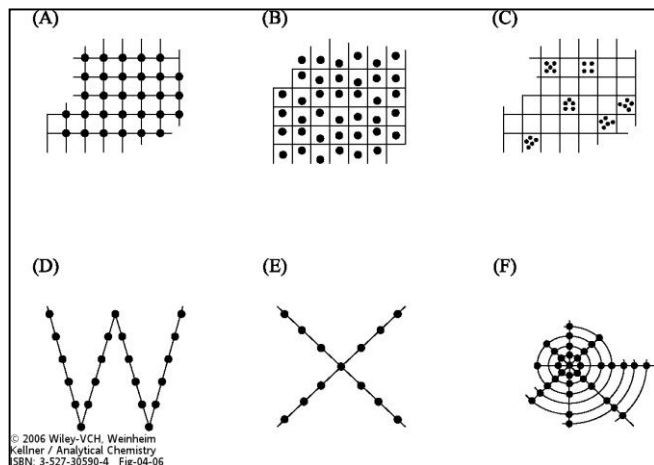
segue →

❖ Criteri probabilistici

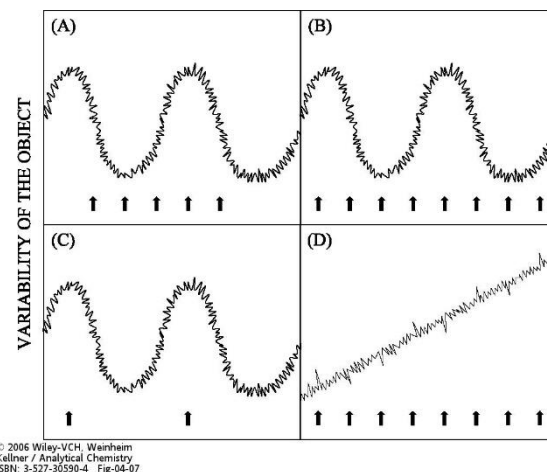
Ci sono tre tipi di criteri probabilistici applicabili:

- a) **random**: viene condotto in modo che tutte le parti del materiale (detto "lotto") hanno la stessa probabilità di essere campionate. Ciò di solito comporta la raccolta di un grande numero di campioni;
- b₁) **sistematico nello spazio**: i campioni vengono raccolti secondo specifici schemi spaziali scelti a seconda delle caratteristiche del materiale e delle informazioni che si vogliono ricavare. Questo è il metodo più applicato;
- b₂) **sistematico nel tempo**: quando l'oggetto dell'indagine è di natura dinamica (cioè la sua composizione cambia in maniera ciclica o meno nel tempo) si possono scegliere diversi intervalli temporali a seconda degli scopi;
- c) **misto**: per sistemi molto complessi si possono applicare approcci misti.

Approccio
sistematico
nello spazio



Approccio
sistematico
nel tempo



segue →

❖ *Criteri non-probabilistici*

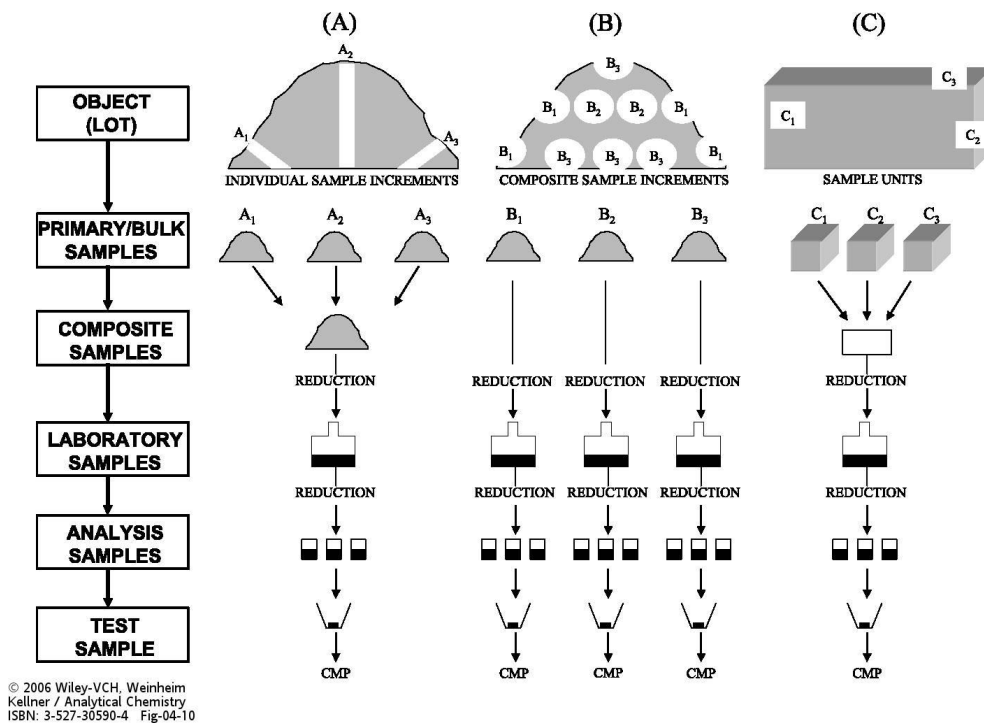
Ci sono due tipi di criteri non-probabilistici applicabili:

- a) **intuitivo**: l'analista, in base alla sua personale esperienza, sceglie le porzioni di materiale da analizzare, ad es. quando visivamente c'è una parte del materiale alterata di cui si vogliono determinare le caratteristiche;
- b) **orientato**: è la scelta migliore quando il problema analitico richiede informazioni molto specifiche e ben definite, ad es. la concentrazione di metalli in particelle sospese di una determinata dimensione in acque naturali.

➤ Tipi di campione

- ✓ Un **campione** è definito come: una **porzione** (cioè una parte singola, discreta, ben definita) prelevata dal materiale oggetto di indagine in accordo con la procedura di campionamento utilizzata;
- ✓ Il **materiale** (oggetto) può essere definito tramite il termine statistico **popolazione** (cioè un insieme finito o infinito di parti che differiscono da parti di popolazioni diverse);
- ✓ Un **lotto** è un materiale (oggetto) di cui si assume che tutte le parti appartengano alla **stessa popolazione**.

- ✓ Un **campione** può anche essere definito in base alla procedura con cui è stato prelevato (vedi slides precedenti), oppure in base alla sua **dimensione** e "**distanza**" (in termini di passaggi intermedi di riduzione di dimensione) dal materiale oggetto di indagine.



(CMP = Chemical Measurement Process)

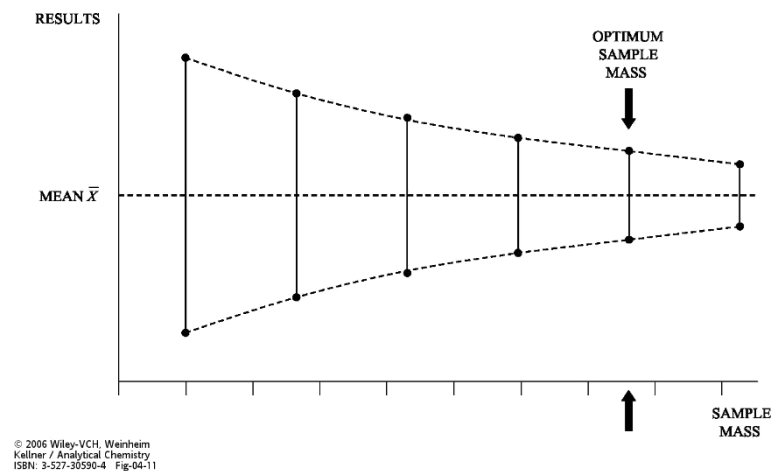
Sintesi su campionamento matrici alimentari <https://people.umass.edu/~mcclemen/581Sampling.html>

➤ Errori di campionamento

- **Errori sistematici:** sono dovuti a **difetti** della procedura di campionamento, ad es.
 - apparecchiature inappropriate,
 - conservazione del campione inadeguata,
 - aumento o diminuzione di massa dovuta ad interazioni con il contenitore di trasporto,
 - reattività con agenti atmosferici (H_2O , CO_2 , O_2 , metabolismo di microorganismi).

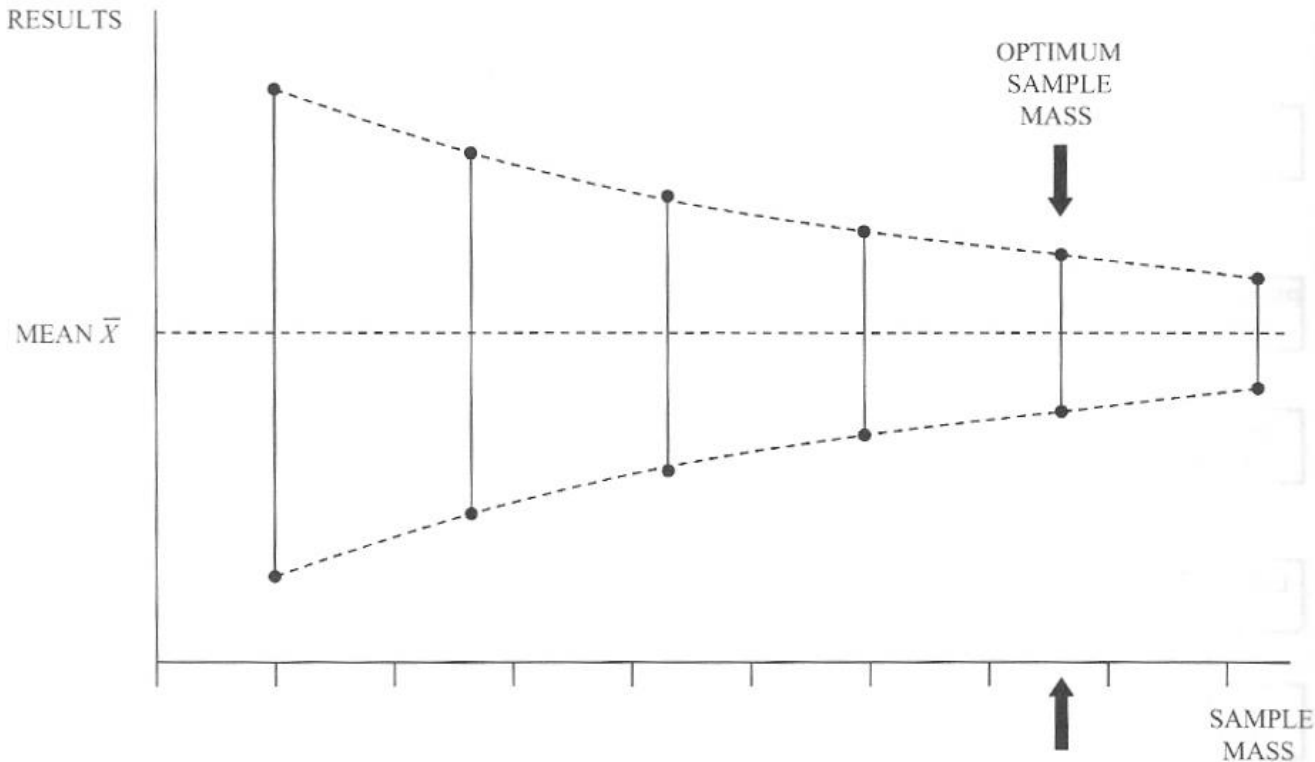
Possono avere segno positivo o negativo, e sono, in linea di principio, eliminabili poiché identificabili.

- **Errori casuali/random:** derivano dalla **variabilità** inerente la procedura di campionamento ed, in particolare, la mancaanza di omogeneità del materiale (oggetto). In genere diminuiscono con l'aumentare della quantità di campione e con il numero dei campioni. Assumendo che l'eterogeneità del materiale abbia una distribuzione gaussiana, questi errori possono essere quantificati attraverso la **deviazione standard**.

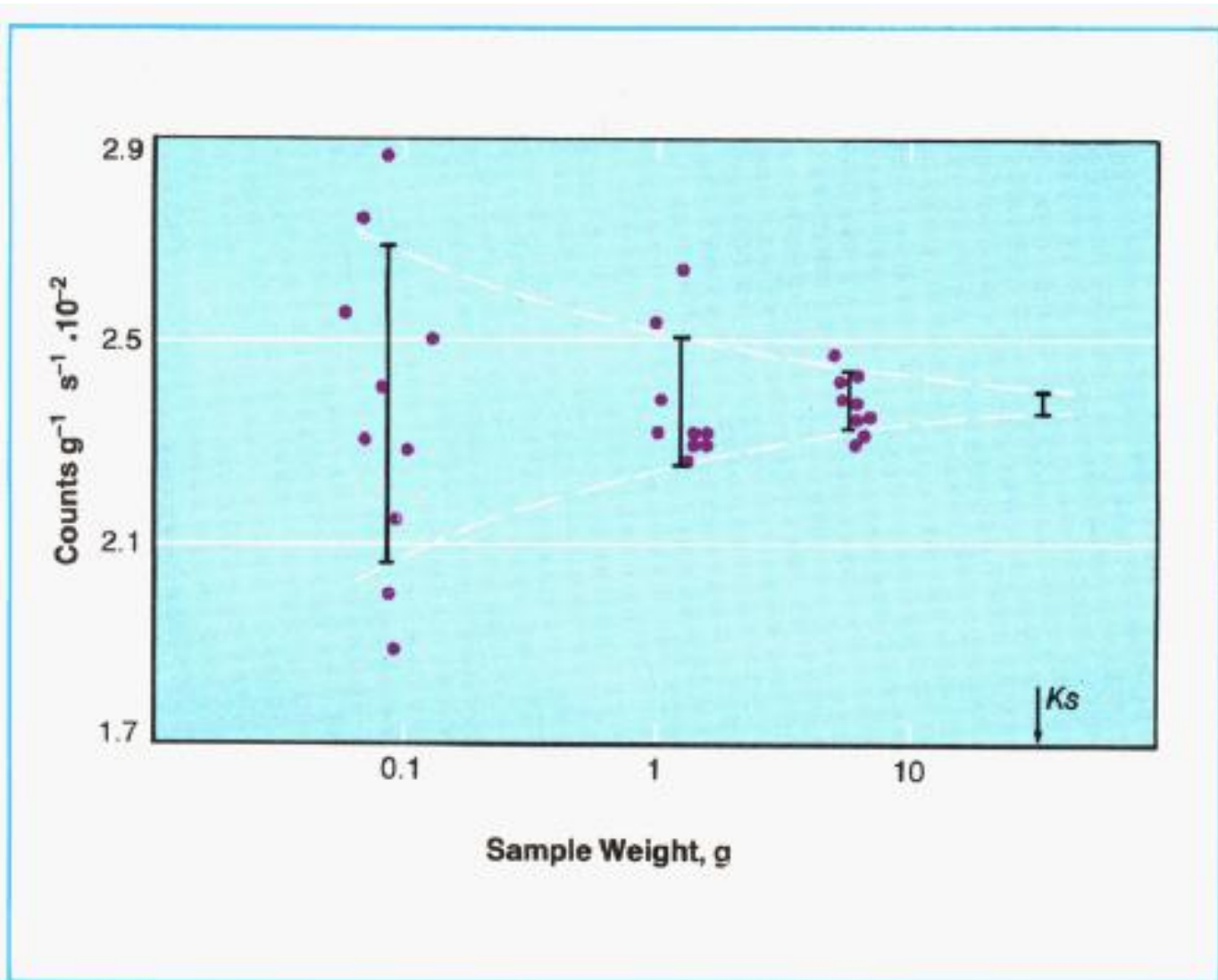


Errore relativo in relazione alla massa di campione

Figure 4.11. Random sampling errors (represented by interval of results around the mean value (•—•) as a function of sample mass



“Ingamells has shown that the relation $WR^2 = K_s$ is valid in many situations. W represents the weight of sample analyzed, R is the relative standard deviation (in percent) of sample composition, and K_s is the sampling constant, corresponding to the weight of sample required to limit the sampling uncertainty to 1% with 68% confidence. The magnitude of K_s may be determined by estimating s_s from a series of measurements of samples of weight W ”
Kratohvil, *An.Chem.* 1981 <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac00231a001>



IL SITO ACQUARIO

1998



2007

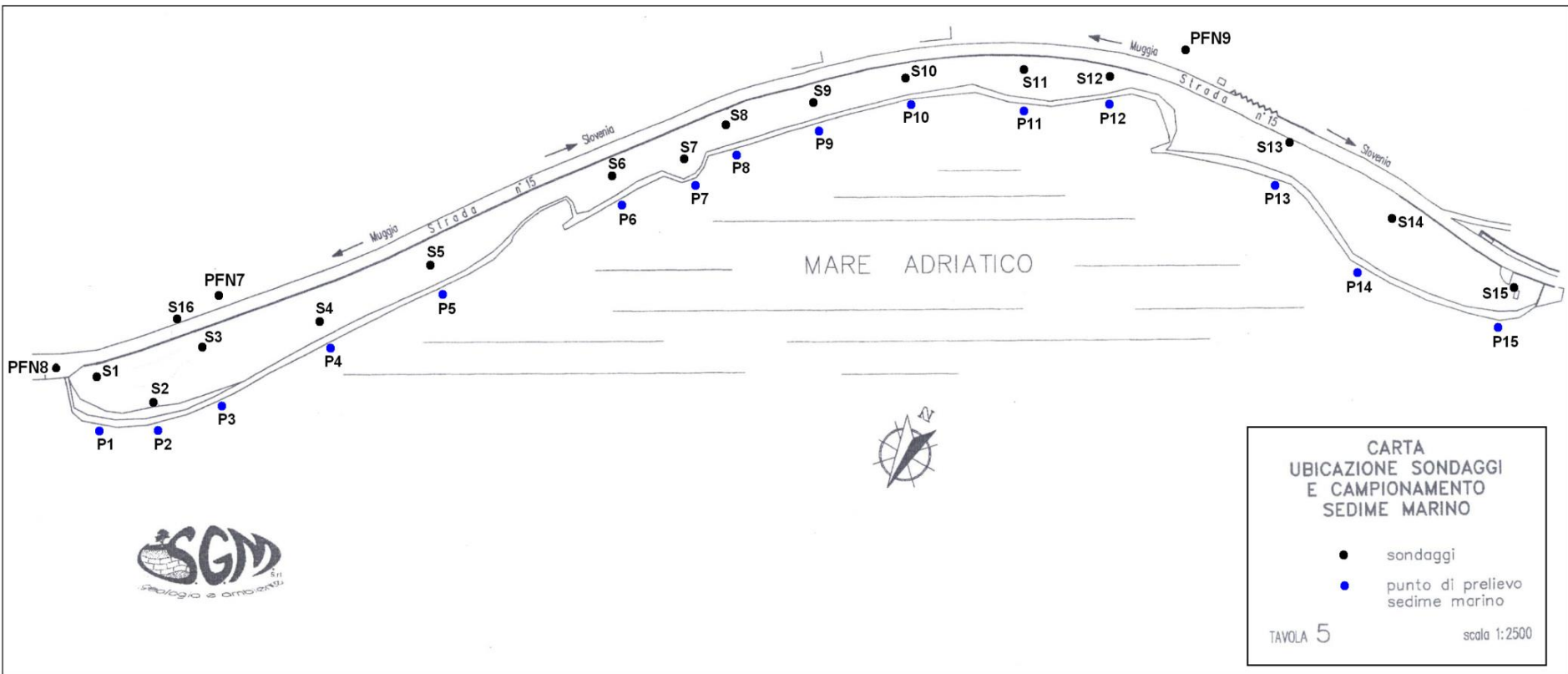


Terrapieno di colmata (fascia a mare a valle della strada Provinciale n.14 Muggia-Lazzaretto).

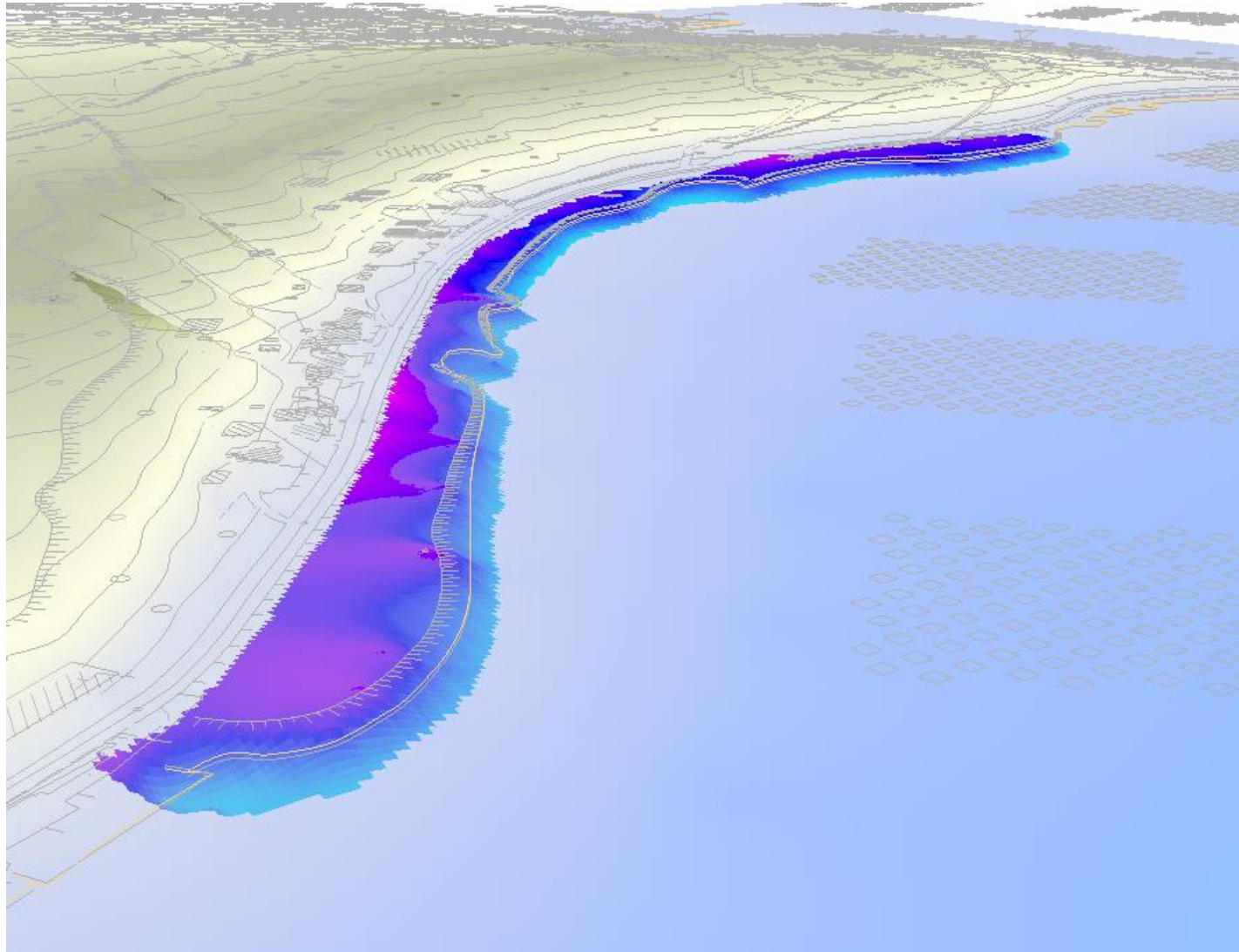
Superficie $28.094 \text{ m}^2 = 24.583 \text{ m}^2$ di terrapieno + 3.511 m^2 di scogliera.

Estensione lungo-costa di circa 1.000 m - larghezza media di circa 30 m .
Considerando uno spessore medio del terreno di riporto di circa 4 m , il volume totale del terrapieno risulta di circa 100.000 m^3 .

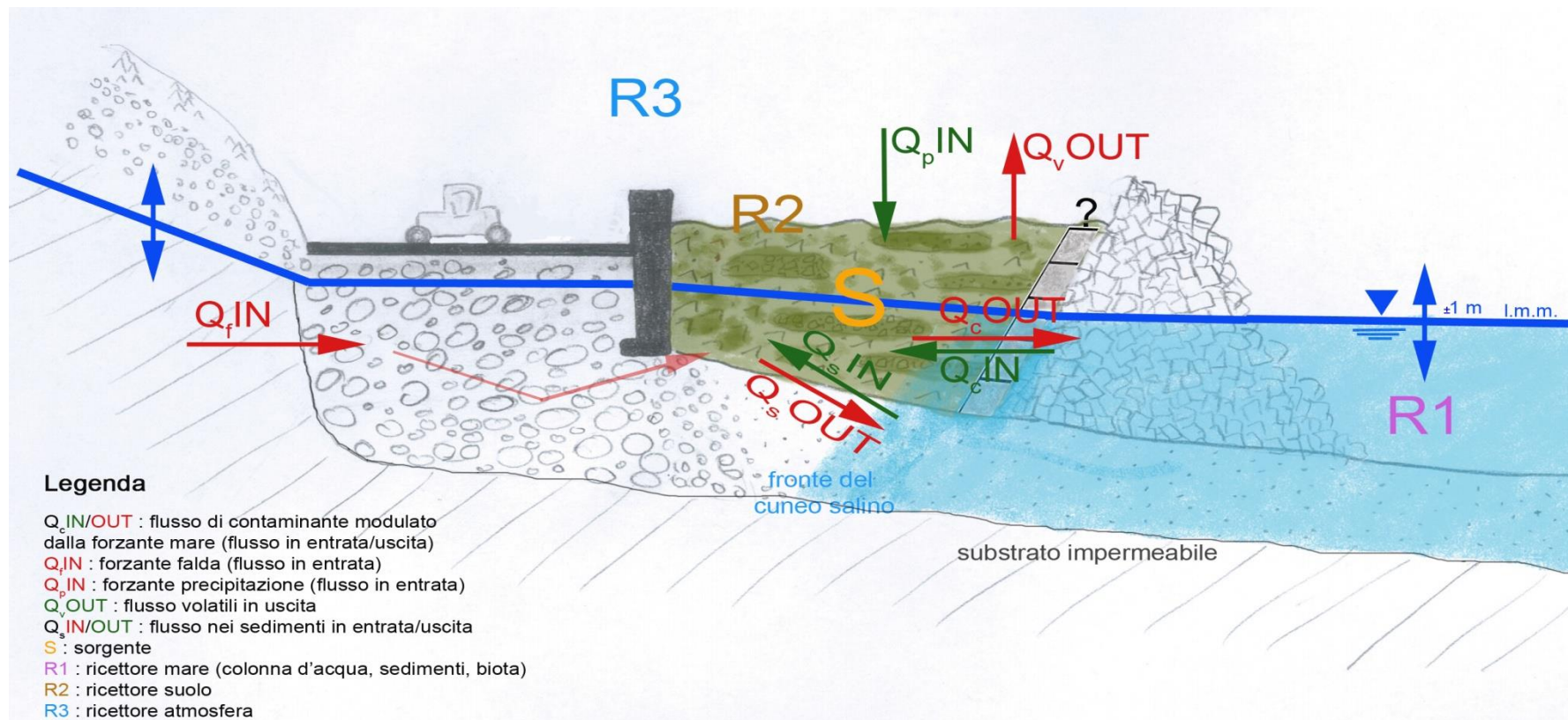
Ubicazione sondaggi e sedime marino



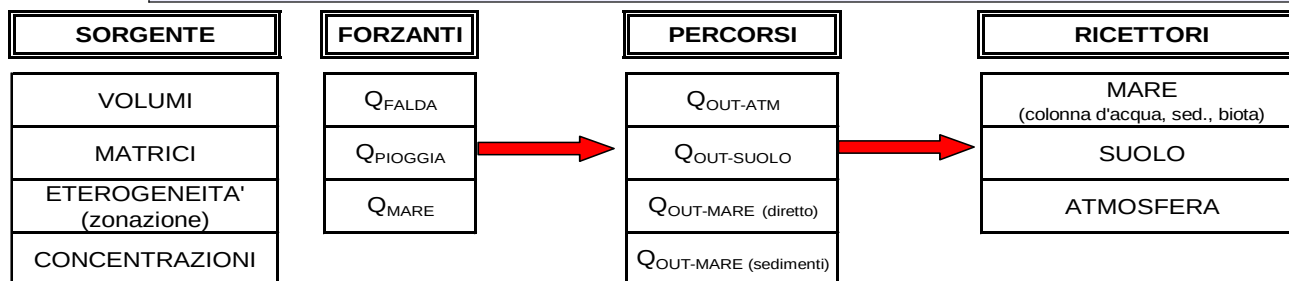
DATABASE PER ANALISI DATI E PIANIFICAZIONE INTERVENTI



Nuovo MODELLO CONCETTUALE PRELIMINARE



SORGENTE $\Rightarrow$ TRASPORTO $\Rightarrow$ BERSAGLI





ANALISI CHIMICHE su suoli e acque

- UNITS - DISGAM (Referente Covelli) granulometria, Umidità, Carbonio Organico, Mercurio
- UNITS - DSCh (Referente Barbieri) IPA, PCB, OT
- UNITS - DSCh (Referente Adami) Metalli
- EnviroLab d.o.o.(referente Addobbati) Amianto e C>12
- Ambiente Analisi srl (referente Sancandi) speciazione C>12 per analisi di rischio, IPA (HPLC-FD)





Dipartimento di Trieste



1. Messa a punto di metodiche per la determinazione di composti organostannici in ambiente marino

Composti organostannici



Processi di distribuzione nell'ambiente marino

R = alchile, arile

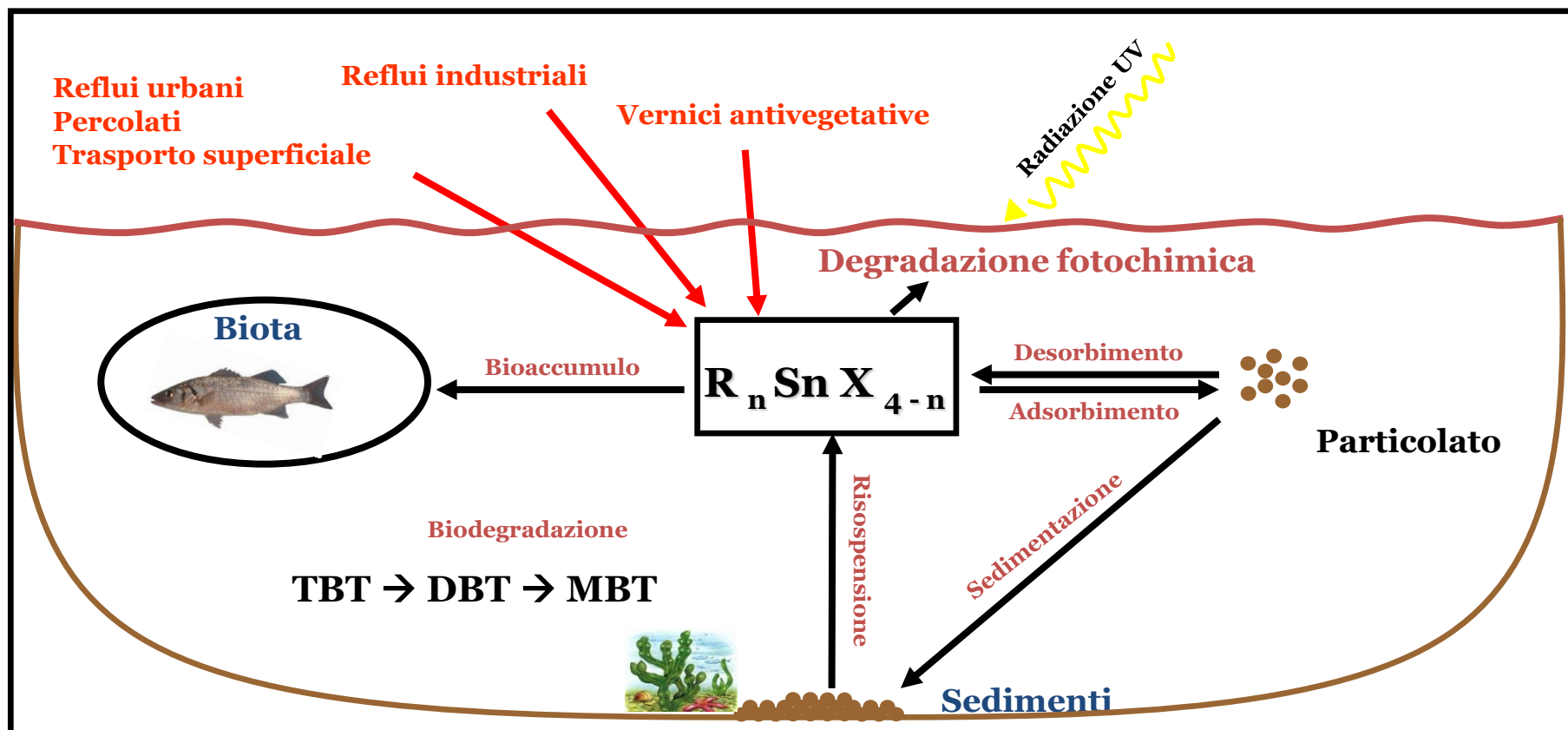
X = Cl⁻, Br⁻, OH⁻



Composti organostannici



Processi di distribuzione nell'ambiente marino



Modificato da: Hoch, M., 2001. Appl. Geochem. 16, 719-743

Composti organostannici



Rilevanza ambientale

- *Crassostrea gigas* → Allevamenti di ostriche di Arcachon Bay:

- diminuzione della riproduzione
- anomalie nella calcificazione delle conchiglie

<http://www.vliz.be/imisdocs/publications/63431.pdf>

- Gasteropodi marini → *imposex*

- Molluschi (*Mytilus galloprovincialis*) → Azione su *stress protein*

Non esistono biomarker specifici per il TBT. La quantificazione chimica risulta, al momento, l'unico metodo certo per la sua individuazione e quantificazione.

Composti organostannici



Legislazione

- Francia, 1982: proibito su imbarcazioni di lunghezza <25 metri
- Provvedimenti analoghi in Italia, Regno Unito, Stati Uniti, Svizzera, Germania e Giappone
- 2001 **IMO (Organizzazione Marittima Internazionale)**:
 - Gennaio 2003: bandito l'utilizzo delle vernici contenenti TBT
 - Gennaio 2008: rimozione completa delle vernici contenenti stagno dagli scafi delle navi

Composti organostannici



Legislazione

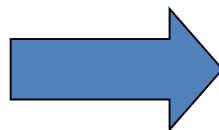
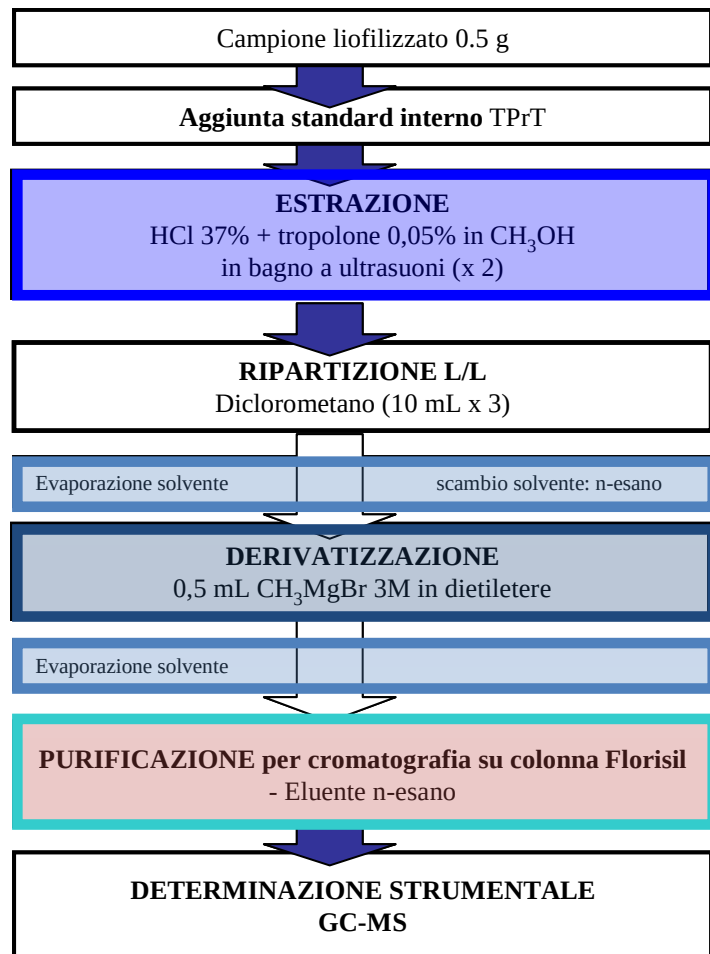
- **D.M. 367/2003**: TBT e DBT vengono identificati come sostanze prioritarie pericolose.
- Limiti per il raggiungimento standard di qualità per la matrice acquosa e per i sedimenti delle acque marino-costiere, lagunari e degli stagni costieri:

	Standard di qualità delle acque ($\mu\text{g/l}$)		Standard di qualità sedimenti ($\mu\text{g/kg s.s.}$)
	2008	2015	
DBT catione	0,01	0,001	
TBT catione	0,001	0,0001	5

Composti organostannici



Metodiche tradizionali



SPME
(Solid Phase Microextraction)



Automatizzazione

Composti organostannici



Obiettivi

- **Messa a punto di metodiche** per la determinazione di organostannici in:

Acqua – Sedimenti – Biota

→ Veloci, sensibili e precise

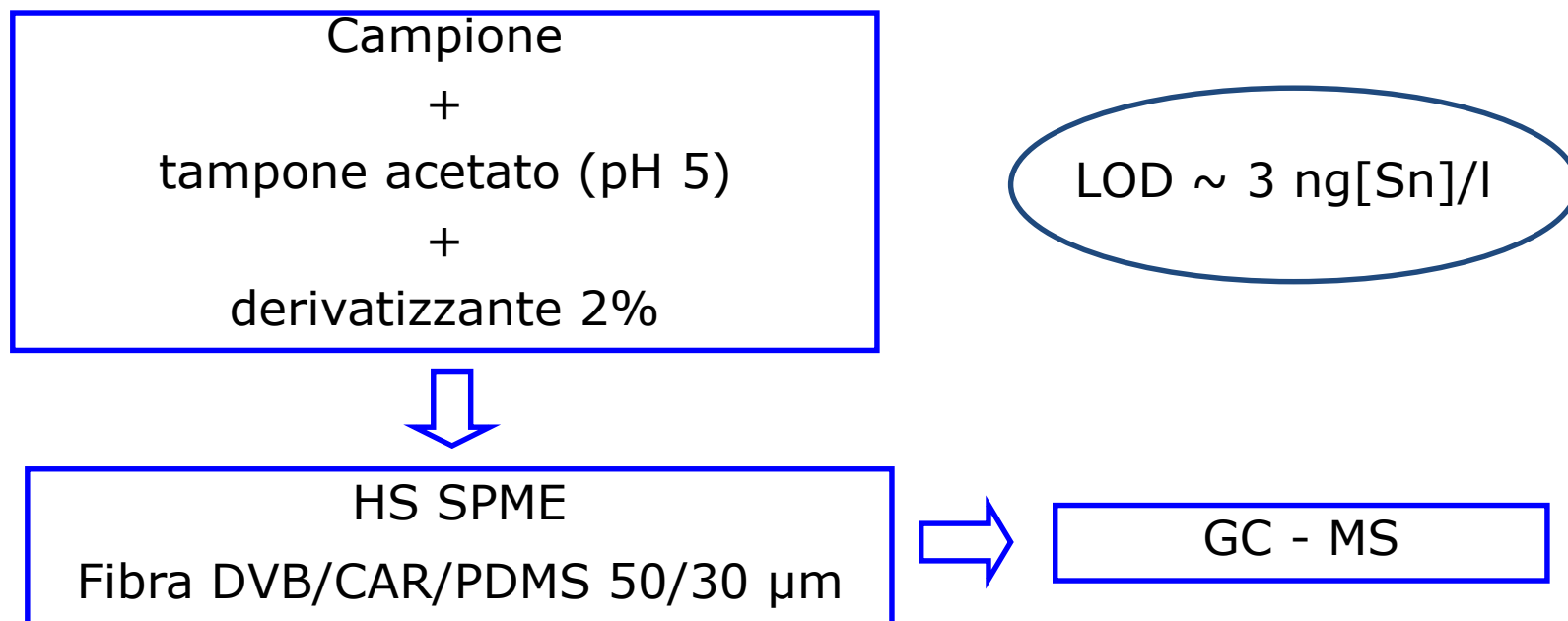
- **Ottimizzazione**
- **Validazione:** LOD, sensibilità, precisione accuratezza
- Utilizzo di **Materiali di Riferimento Certificati**
- **Circuiti di Calibrazione Interlaboratorio**
- Applicazione: studio di **bioaccumulo** su *Mytilus galloprovincialis*

Composti organostannici



Messa a punto analitica

Acqua dolce – acqua marina



Composti organostannici



Messa a punto analitica

Sedimento

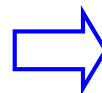
Estrazione HCl 20%/MeOH 1:1 ; 2 h sonicazione

Estratto metanolico
+
tampone acetato (pH 4.3)
+
derivatizzante 2%

LOD < 1 $\mu\text{g}[\text{Sn}]/\text{kg s.s.}$



HS SPME
Fibra DVB/CAR/PDMS 50/30 μm



GC - MS

Validazione: CRM BCR 462 (*coastal sediment*)

Composti organostannici



Messa a punto analitica

Biota

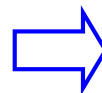
KOH in MeOH 25% ; 2 h sonicazione

Estratto metanolico
+
tampone acetato (pH 4.3)
+
derivatizzante 2%

LOD < 10 µg[Sn]/kg s.s.



HS SPME
Fibra DVB/CAR/PDMS 50/30 µm



GC - MS

Validazione: CRM BCR 477 (*Mytilus edulis* freeze-dried mussel tissue)

Composti organostannici



Messa a punto analitica

Disegno sperimentale

- Individuare i parametri più influenti sull'estrazione SPME
- Ottimizzare l'estrazione
- Aumentare la risposta cromatografica

Scelta dei fattori:	Temperatura di estrazione	30 – 50 °C
	Tempo di incubazione	5 – 15 min
	Tempo di estrazione	10 – 40 min

Scelta delle risposte: aree cromatografiche degli analiti

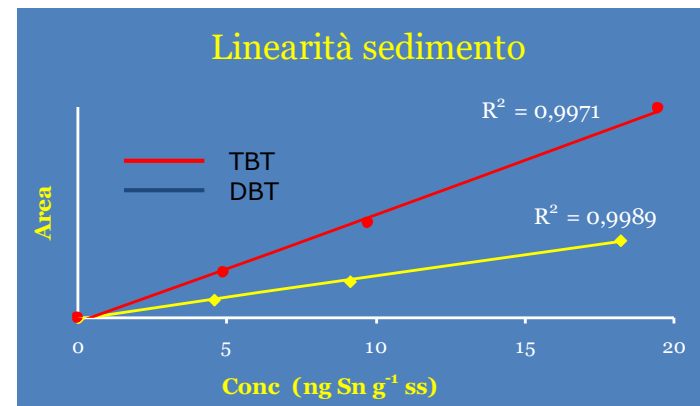
Composti organostannici



Validazione (1)

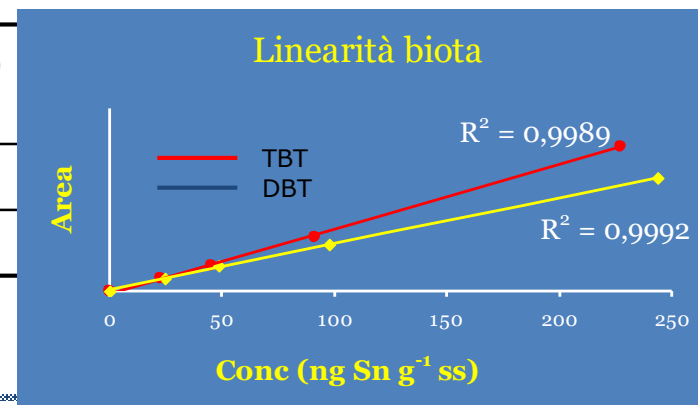
Analisi del materiale certificato **BCR CRM 462** (*freeze-dried coastal sediment*)

	Valore certificato ($\mu\text{g}[\text{Sn}]/\text{kg s.s.}$)	Valore determinato ($\mu\text{g}[\text{Sn}]/\text{kg s.s.}$)
TBT	22 ± 6	25 ± 4
DBT	34 ± 6	35 ± 3



Analisi del materiale certificato **BCR CRM 477** (*Mytilus edulis – freeze dried mussel tissue*)

	Valore certificato ($\mu\text{g}[\text{Sn}]/\text{kg s.s.}$)	Valore determinato ($\mu\text{g}[\text{Sn}]/\text{kg s.s.}$)
TBT	898 ± 78	922 ± 119
DBT	782 ± 61	701 ± 49



Composti organostannici



Validazione (2)

- Partecipazione a circuiti interlaboratorio (QualityConsult) progetto "TBT Impacts", finanziato dalla Commissione Europea (Contract EC INCO-CT-2005-510658).
- Acqua di mare; *blind solution*
- Sedimento liofilizzato
- *Mytilus galloprovincialis* (mussel tissue liofilizzato)

Composti organostannici



Validazione (2)

$$Z\text{-score} = (X_{\text{LAB}} - X) / \sigma$$

$|Z| \leq 2$: *soddisfacente*

$2 < |Z| \leq 3$: *dubbia*

$|Z| > 3$: *insoddisfacente*

Z-score:

	Acqua di mare	Sedimento	Biota
MBT	N.D.	0.3	0.0
DBT	0.7	0.0	0.0
TBT	1.1	- 0.7	0.2

Composti organostannici



Biomonitoraggio

- Valutazione del bioaccumulo su *Mytilus galloprovincialis*



Composti organostannici

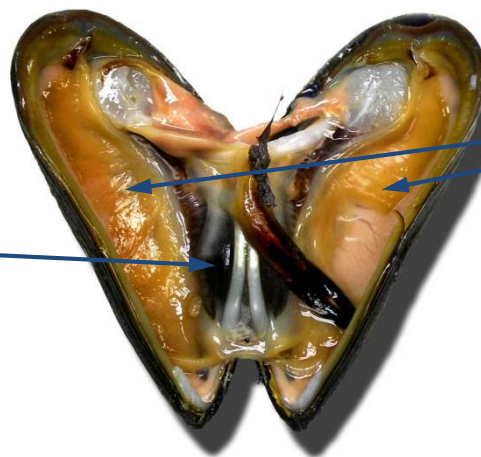


Biomonitoraggio



epatopancreas

resto del corpo



branchie

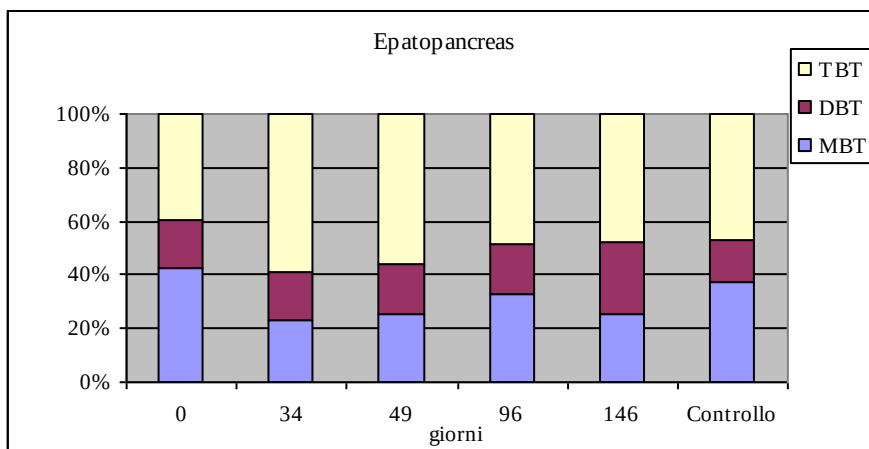
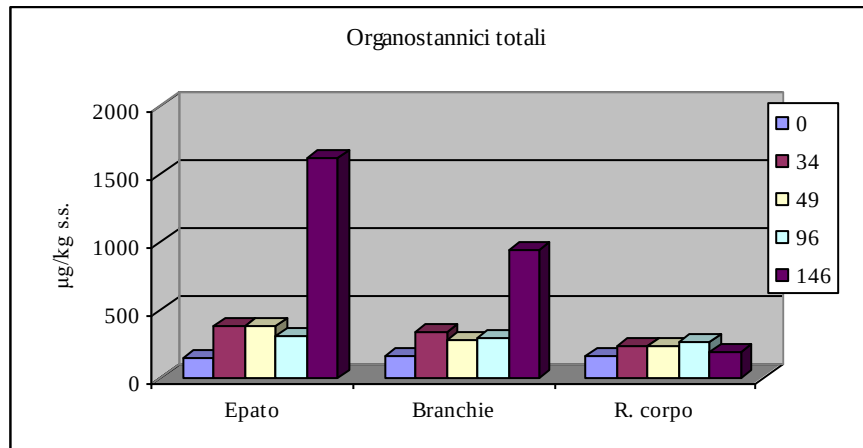
Composti organostannici



Biomonitoraggio

Campionamenti:

0 – 34 – 49 – 96 – 146 giorni



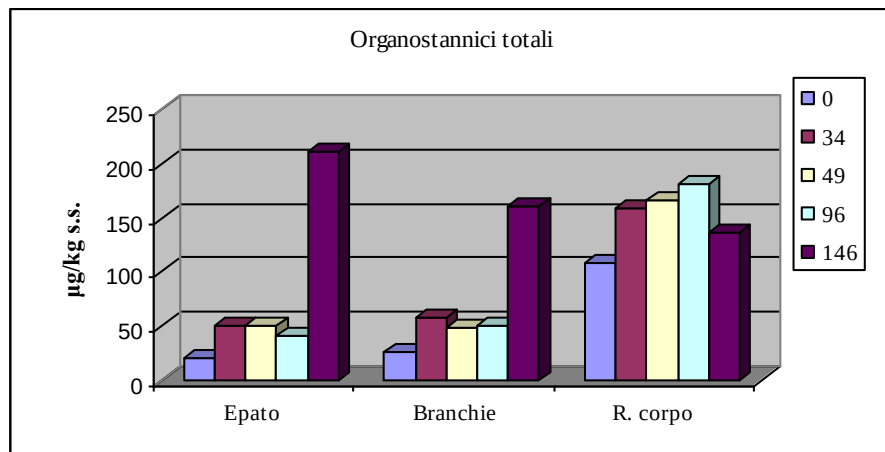
Composti organostannici



Biomonitoraggio

Branchie: 17%

Resto del corpo: 70%



Epatopancreas: 13%

Branchie: 17%

Resto del corpo: 70%

Composti organostannici



Conclusioni (1)

- Le metodiche messe a punto con l'utilizzo della SPME sono veloci e sensibili e presentano caratteristiche molto soddisfacenti per:
 - LOD
 - Linearità
 - Ripetibilità
 - Accuratezza
- Validazione attraverso utilizzo di materiali di riferimento certificati e partecipazione a circuiti di calibrazione interlaboratorio.
- Determinazione multianalita (anche metil-mercurio!)

Composti organostannici



Conclusioni (2)

- La metodica sul biota è stata impiegata per uno studio di bioaccumulo su *Mytilus galloprovincialis*:
 - aumento immediato delle concentrazioni negli organi analizzati, in particolare nell'epatopancreas
 - aumento drammatico in corrispondenza del campionamento a 146 giorni
 - fattori legati al ciclo vitale dei mitili?
 - risospensione del sedimento?
 - utilizzo di vernici contenenti TBT?
- Difficoltà di controllo sull'utilizzo di vernici contenenti TBT