

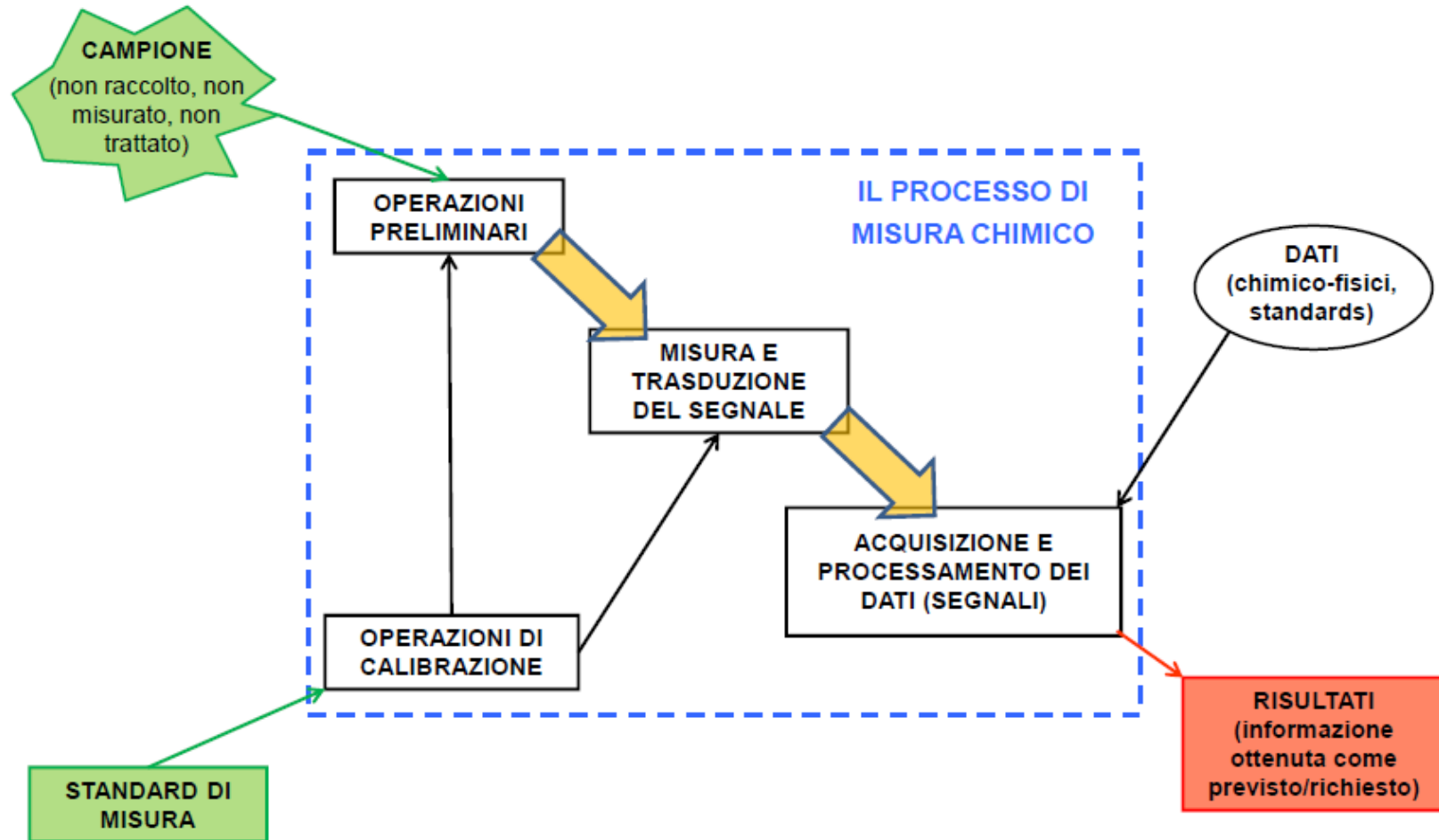
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TERAMO

CL in BIOTECNOLOGIE

*Anno Accademico 2022/2023*

# CHIMICA ANALITICA

## Campionamento



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

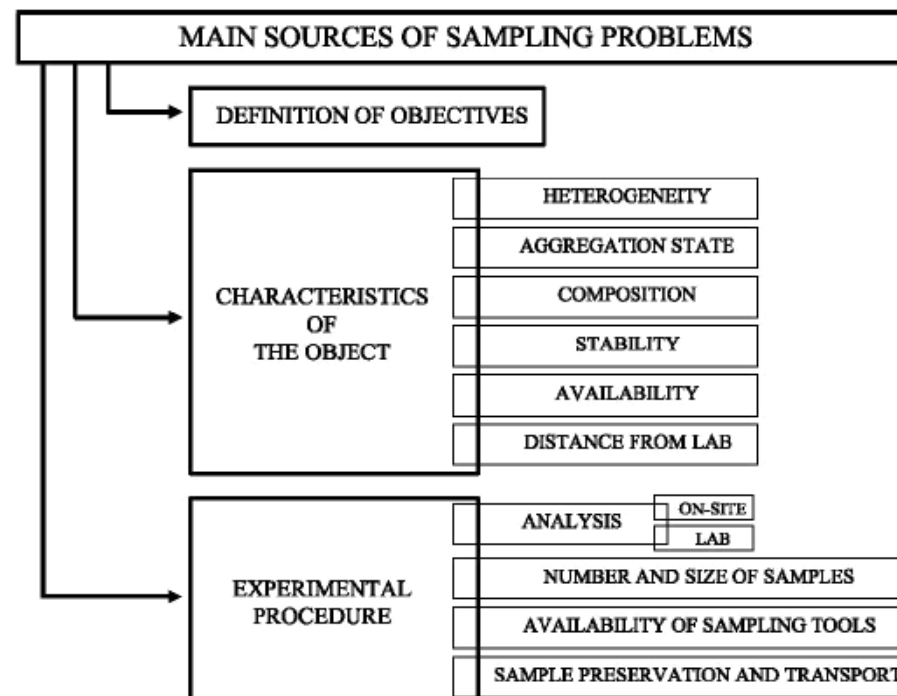
Il campionamento può essere definito in diversi modi, complementari tra di loro:

- 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.

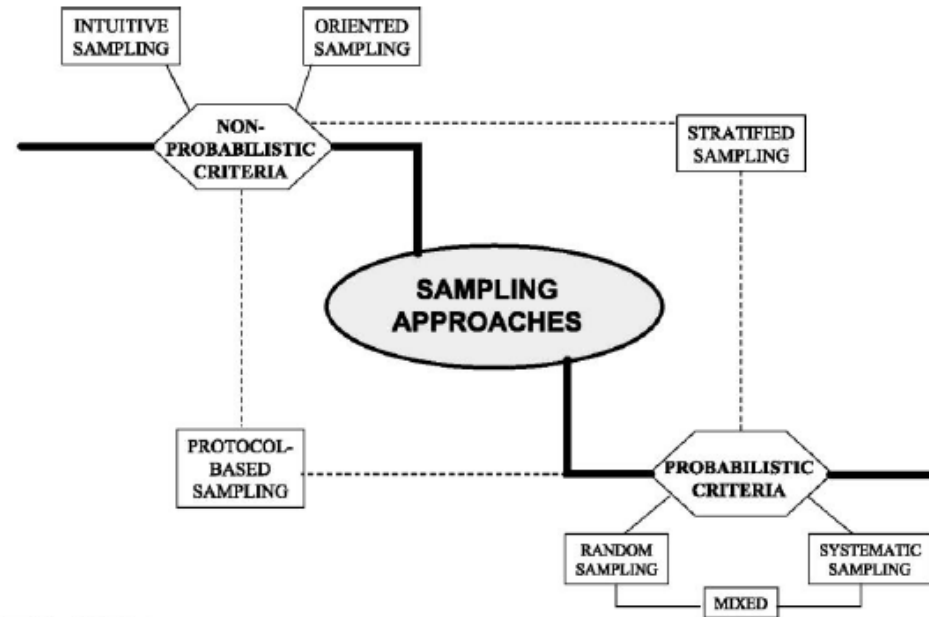
Inoltre **le caratteristiche proprie del materiale e della procedura sperimentale** che si vuole utilizzare per l'analisi condizionano la **procedura di campionamento**.



## ➤ *Procedura di campionamento*

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

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



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim  
Kellner / Analytical Chemistry  
ISBN: 3-527-30590-4 Fig. 04-05

Gli approcci della procedura di campionamento possono essere diversi:

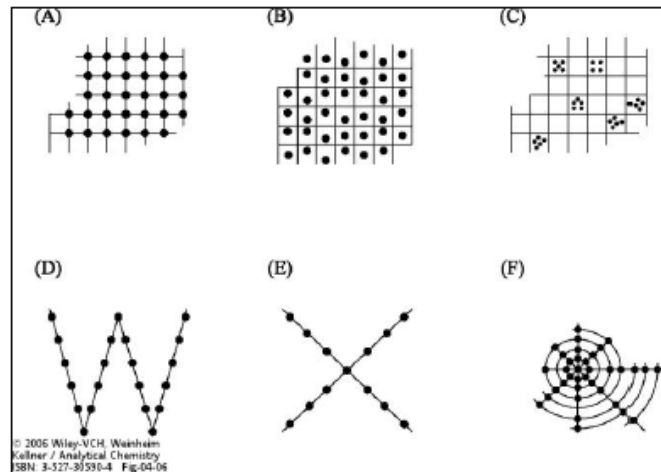
- **basati su criteri probabilistici:** si considerano dei metodi statistici per stabilire delle regole per campionare parti del materiale (oggetto), es. campionamento di un terreno;
- **basati su criteri non-probabilistici:** in questo caso si assume che ci sia probabilità zero di poter prelevare alcune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

## ❖ Criteri probabilistici

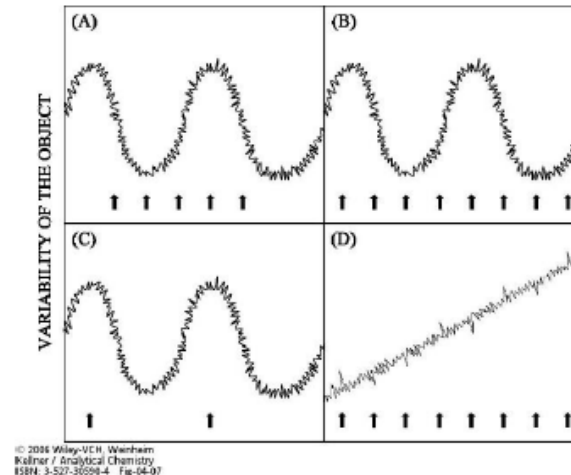
Ci sono tre tipi di criteri probabilistici applicabili:

- 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;
- b<sub>1</sub>) **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;
- b<sub>2</sub>) **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*

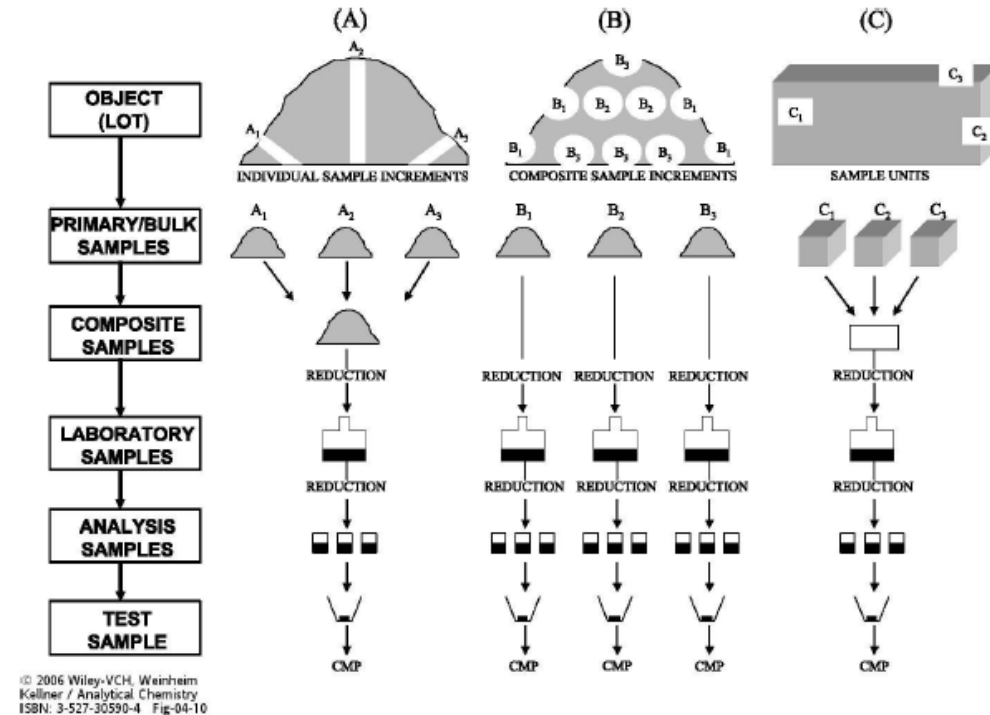
Ci sono due tipi di criteri non-probabilistici applicabili:

- 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)

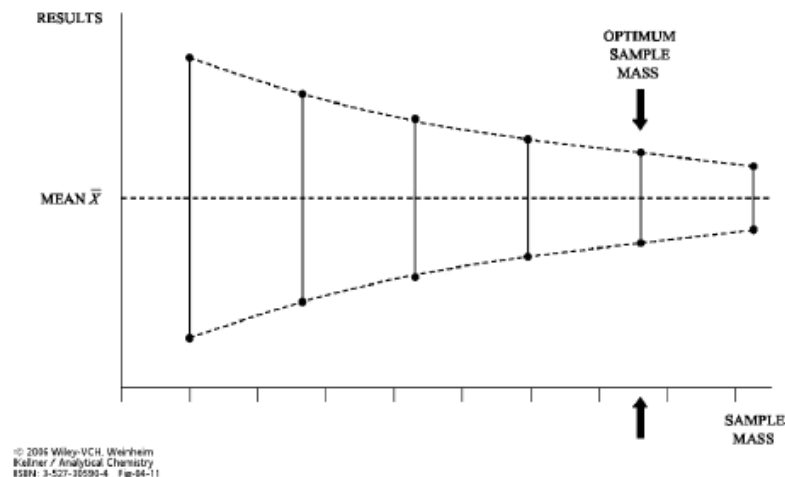


## ➤ Errori di campionamento

- **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 manca 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**.

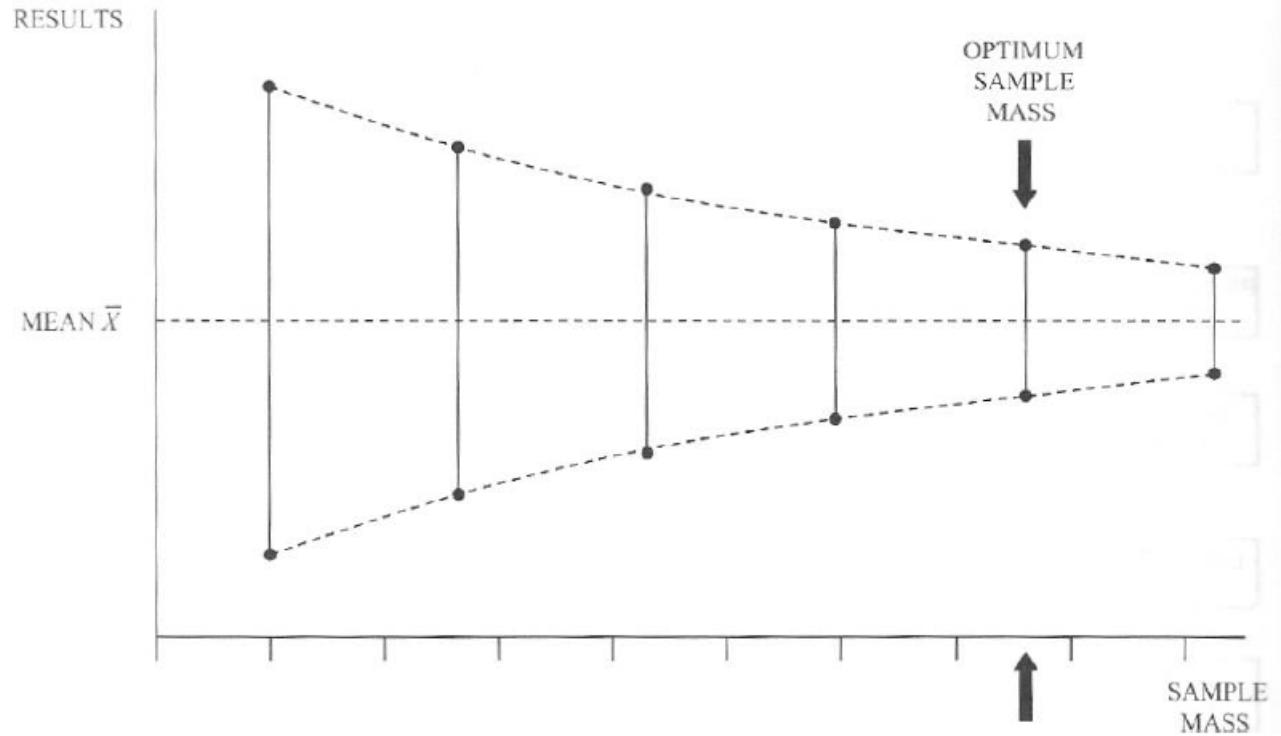




## Il campionamento (errori)

### 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  $W$ ”  
*Kratochvil, An.Chem. 1981 <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac00231a001>*

Raramente in uno studio è possibile esaminare ogni singolo elemento dell'intera popolazione per i seguenti motivi:

- ⇒ **limitate risorse** disponibili (economiche, di personale, di laboratori ecc.)
- ⇒ l'intera popolazione da studiare **non è fisicamente raggiungibile** o addirittura **non è del tutto nota**
- ⇒ il numero di individui che compongono la popolazione da studiare **molto elevato**



Esame di un NUMERO RIDOTTO di OSSERVAZIONI

**Campione: SOTTOINSIEME RAPPRESENTATIVO dell'intera popolazione da studiare**

Scegliere un campione da una popolazione significa effettuare un campionamento

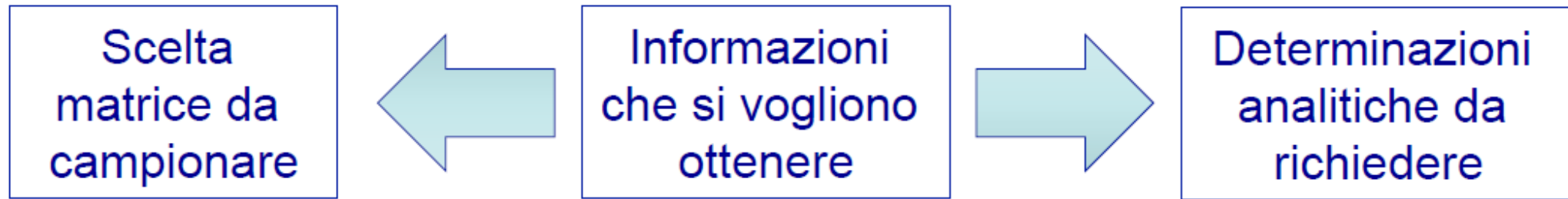


**Il principale obiettivo di un campionamento efficace è raccogliere dati che consentano di generalizzare all'intera popolazione i risultati ottenuti dal campione (inferenza)**

### Fonti di errore

- Basso numero di campioni
- Scarsa rappresentatività dei punti di campionamento
- Errata grandezza del campione "globale"

## Prima di procedere al campionamento



### Esempi:

**Listeria Monocytogenes (encefalite, meningite):** carni e preparazioni di carne; latte e derivati; prodotti ittici freschi e congelati; preparazioni gastronomiche vegetali

**Salmonella (batteri anaerobi facoltativi, fermentano glucosio, degradano proteine producendo H<sub>2</sub>S, riducono i nitrati – febbre e setticemia):** uova e ovoprodotti; carni e preparazioni di carne; prodotti di salumeria freschi e stagionati; prodotti ittici freschi e congelati; latte e derivati del latte; preparazioni gastronomiche vegetali

**Metalli pesanti (intossicazione cronica o acuta):** cereali, legumi, ortaggi a foglia, a stelo e a radice, funghi coltivati, frutta, succhi di frutta, oli e grassi



# CAMPIONAMENTO E ANALISI ALIMENTI

## Obiettivi

- ◇ Verificare la conformità dell'alimento alla normativa vigente onde prevenire rischi per la salute pubblica (tossinfezioni o intossicazioni per presenza di patogeni, tossine o sostanze tossiche);
- ◇ Proteggere gli interessi dei consumatori
- ◇ Tutelare la commercializzazione dei prodotti

**Lotto (di produzione)/Partita:** frazione omogenea di una produzione in quantità DEFINITA proveniente da una lavorazione effettuata nelle stesse condizioni operative senza interruzione e/o sospensioni (impiegando le stesse materie prime, gli stessi operatori, gli stessi macchinari ... )

Spesso il lotto è interpretato come la produzione di una giornata ma non sempre corretto (dipendente da cicli produttivi/raccolta)

**Campione:** porzione rappresentativa di un lotto che viene prelevata e trasportata al laboratorio analitico

# CAMPIONAMENTO E ANALISI ALIMENTI

**Aliquota:** frazione rappresentativa del campione; rappresenta ognuna delle parti equivalenti in cui deve essere suddiviso il campione

**Unità campionaria (U.C.):** unità elementare del campione. Una o più U.C. vanno a costituire un'aliquota

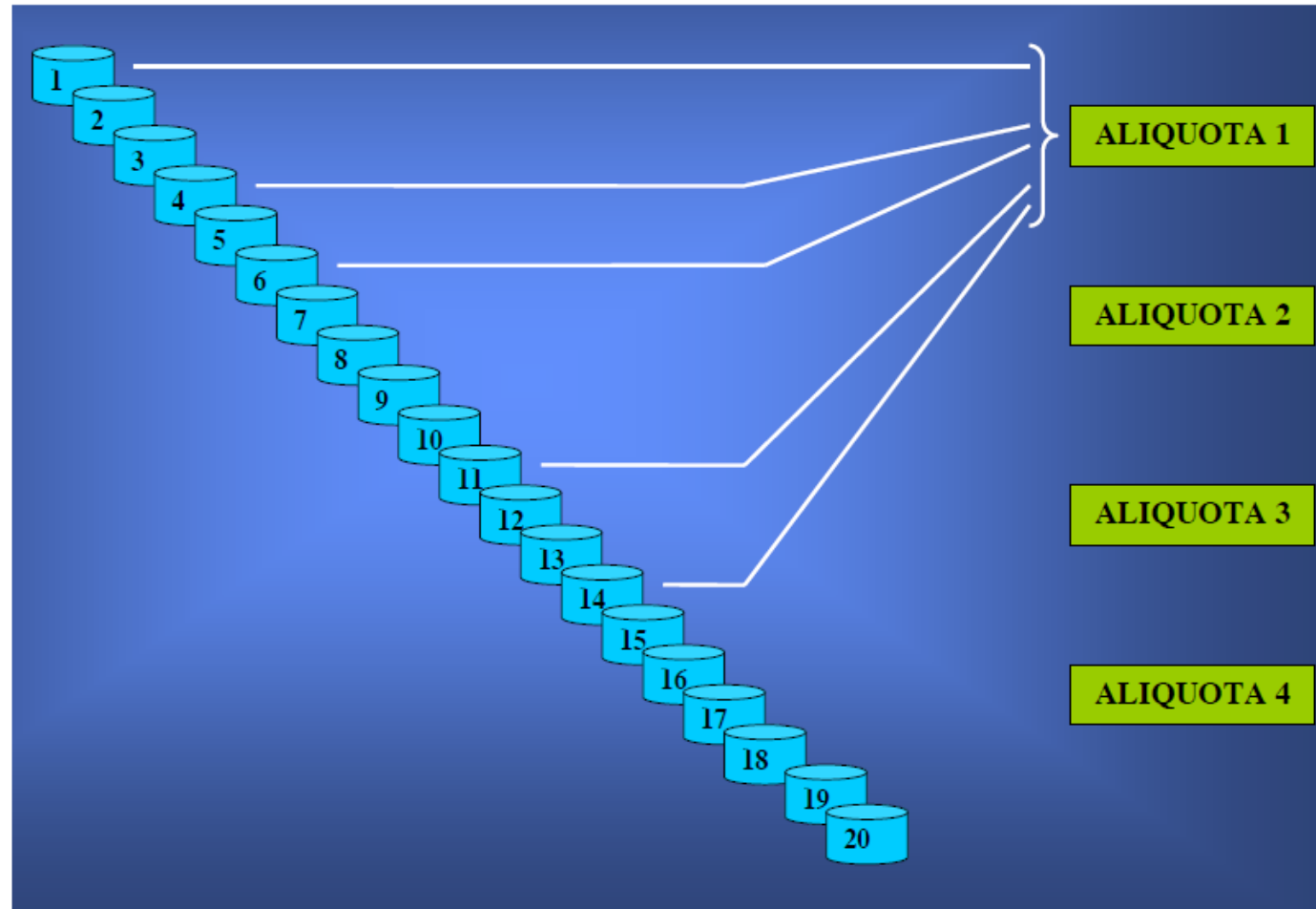
Alcune normative di settore prevedono che in alcuni casi le determinazioni analitiche siano effettuate su un numero minimo di U.C. (es. prodotti in uscita dallo stabilimento di trasformazione, n.5 o 9 U.C.)





## CAMPIONAMENTO E ANALISI ALIMENTI: Esempio

**Piccole confezioni o pezzature:** prelievo di un campione casuale di 20 confezioni o 2000 g da ripartire con il criterio della casualità in 4 aliquote (5 confezioni o 5 u.c. da 100 g ciascuna)



## CAMPIONAMENTO E ANALISI ALIMENTI: Ripetibilità


E' sempre consigliabile effettuare il campionamento e l'analisi su un **più aliquote**, possibilmente in **numero relativamente elevato**, a meno che il campione non sia UNICO NON RIPETIBILE perché:

1. Reperto (impossibilità di prelevare più di un'aliquota)
2. Elevata deteriorabilità del campione e/o durata notevole dell'analisi (tali da non permettere in caso di esito sfavorevole la ripetizione di analisi sul campione ancora in condizioni di normale conservazione)
3. Scadenza prossima

## Esempi di campionamento alimenti

Latte  campione liquido (grandi lotti)

Cereali  campione solido (grandi lotti)

Formaggi  campione solido (dimensioni medio/piccole)

# LATTE

**campione liquido – grandi lotti**

## Materiali per il campionamento

- ⇒ Utensili per il campionamento in ACCIAIO INOSSIDABILE
- ⇒ Stantuffi e pale di MISCELAZIONE di adeguate dimensioni tali da garantire un mescolamento del prodotto senza provocare rancidità
- ⇒ Strumenti di raccolta di DIMENSIONI ADEGUATE per prelevare campione da qualsiasi punto del recipiente.
- ⇒ Recipienti per i campioni di MATERIALI ADEGUATI (vetro, metallo o plastica) e dotati di coperchio.
- ⇒ Tutte le SUPERFICI degli strumenti per il prelievo e dei contenitori finali devono essere lisce, prive di fessure e senza spigoli

# LATTE

## Tecnica di campionamento

- MESCOLARE adeguatamente il campione
- Prelevare immediatamente dopo la miscelazione quando il campione è ancora in movimento (OMOGENEITA')
- Se si prelevano più campioni quello per le ANALISI MICROBIOLOGICHE deve essere prelevato per primo
- I recipienti con i campioni devono essere QUASI COMPLETAMENTE RIEMPITI lasciando spazio per una miscelazione prima dell'analisi.
- Se si fanno prelievi da più recipienti per ottenere un unico campione: MESCOLARLI IN QUANTITA' PROPORZIONALI AL CONTENUTO DEI SINGOLI RECIPIENTI.

# CEREALI

## campione solido – grandi lotti

Importanza procedura campionamento vista consistente riduzione delle quantità, di 8-9 ordini di grandezza: da lotto di centinaia di t – analisi di alcuni g o quantità inferiori (es. da  $10^9$  chicchi a 4-5 chicchi o meno)

### Tipologie di campioni

CAMPIONE ELEMENTARE: campione proveniente da ogni **singolo prelievo** effettuato sullo **stesso lotto**

CAMPIONE GLOBALE: si ottiene dal mescolamento adeguato di più campioni elementari tale da renderlo **omogeneo**

CAMPIONE MEDIO DI PRELEVAMENTO: si ottiene con metodi adeguati dal campione globale e rappresenta il campione che viene **inviato al laboratorio** per le analisi chimiche/biologiche



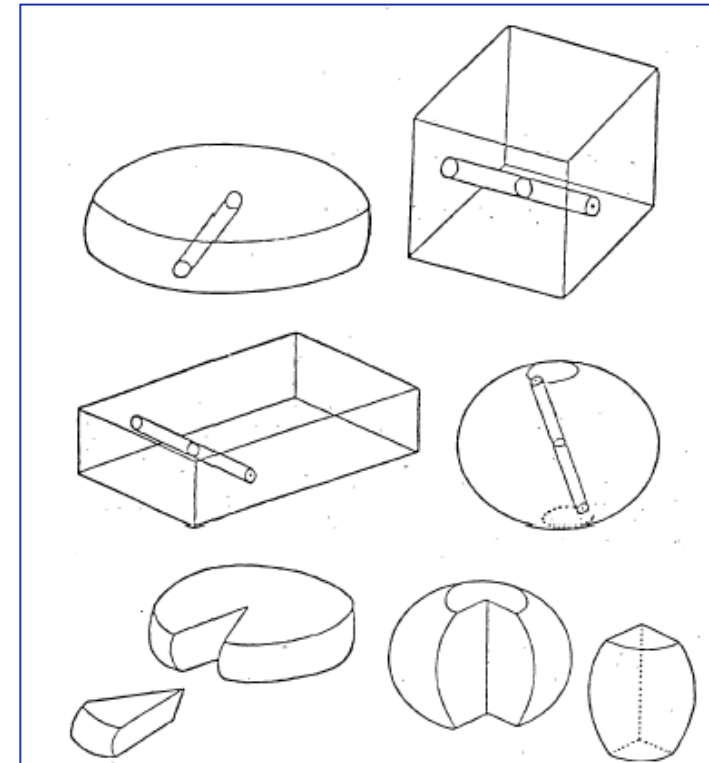
# FORMAGGI

## campione solido – dimensioni medio-piccole

I CONTENITORI devono essere in MATERIALE IMPERMEABILE ALL'ACQUA E AI GRASSI, dotati di tappi, di forma cilindrica e con imboccatura larga. I TAPPI devono essere ricoperti di materiale non assorbente ed inodore.

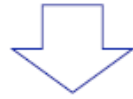
### Materiali per il prelievo

- ⇒ Sonda da formaggi di dimensioni appropriate
- ⇒ Coltello a punta in acciaio inossidabile
- ⇒ Filo da taglio in acciaio inossidabile
- ⇒ Spatola in acciaio inossidabile



## ENTI E RIFERIMENTI NORMATIVI: Valori limite di conc. dei metalli consentiti negli alimenti

Effetti nocivi sulla salute umana e sull'ambiente di elevato contenuto di metalli pesanti



creati negli anni riferimenti normativi per quanto riguarda limiti di sicurezza di emissione ed esposizione.

Contemplati tutti gli scenari di esposizione, incluso quello per ingestione di cibi ad alto contenuto di metalli pesanti.

### Enti internazionali di ricerca sui contaminanti alimentari:

#### 1. l'EFSA (European Food Safety Authority)

Organo di consulenza specialistica per Commissione Europea, Parlamento Europeo e Stati membri dell'UE per decisioni in materia di gestione del rischio, relativo alla sicurezza del cibo e dei mangimi (es. sostanze regolamentate: fitofarmaci e additivi alimentari)

## ENTI E RIFERIMENTI NORMATIVI:

### Valori limite di conc. dei metalli consentiti negli alimenti

#### 2. FAO (Food and Agriculture Organization)

Agenzia specializzata ONU: accrescere i livelli di nutrizione, aumentare la produttività agricola, migliorare la vita delle popolazioni rurali e contribuire alla crescita economica mondiale.

FAO e OMS: prodotto documento congiunto sulla sicurezza dell'utilizzo degli additivi alimentari;

#### 3. OMS (Organizzazione Mondiale della Sanità - WHO)

Agenzia specializzata ONU per la salute: raggiungimento da parte di tutte le popolazioni del livello più alto possibile di salute, definita nella medesima costituzione come condizione di completo benessere fisico, mentale e sociale, e non soltanto come assenza di malattia o di infermità.