



ANPA

*Agenzia Nazionale per la
Protezione dell'Ambiente*



ARPAT

*Agenzia Regionale per la
Protezione Ambientale della
Toscana*

**GRUPPO DI LAVORO ANPA-ARPA-APPA
FITOFARMACI**

**FITOFARMACI E AMBIENTE
IL CONTROLLO NELLE ACQUE**

S E M I N A R I O N A Z I O N A L E

Firenze, 2 febbraio 1999

**Proposta di un metodo
di riferimento per l'analisi
multiresiduo nelle acque**

**Elio Sesia
Raffaele Vistocco**

Proposta di un metodo di riferimento per l'analisi multiresiduo nelle acque

PREMESSA

I prodotti fitosanitari sono immessi nell'ambiente in modo diffuso e massiccio in tutte le aree dove l'uso del suolo ai fini agricoli è significativo e in particolare nelle zone in cui sono predominanti le colture intensive.

Queste sostanze sono un potenziale rischio per l'ambiente; in particolare sulla base delle quantità immesse, delle caratteristiche chimico fisiche, delle caratteristiche di ripartizione tra aria, acqua e suolo e delle caratteristiche del territorio (idrogeologiche ecc.), possono arrivare ai vari comparti in cui si può suddividere l'ambiente: atmosfera, suolo, acque superficiali, acque sotterranee, e specie viventi.

Le acque, sia superficiali che sotterranee, costituiscono un comparto che presenta un alto rischio di contaminazione soprattutto in zone vulnerabili.

Nel predisporre efficaci piani di monitoraggio e di controllo ambientale nel comparto acque, per quanto riguarda i prodotti fitosanitari, è necessario ottimizzare il protocollo analitico.

Per fare questo è necessario

- ✓ Predisporre un elenco di sostanze attive prioritarie da ricercare
- ✓ Selezionare metodi di prova per le sostanze attive prioritarie
- ✓ Validare i metodi di prova selezionati

Scelta delle sostanze attive prioritarie

Questa fase è indispensabile per avere dati significativi e utilizzabili ai fini della valutazione dello stato dell'ambiente, in particolare per il comparto acqua.

La selezione permette di focalizzare il controllo su sostanze rilevanti dal punto di vista dell'impatto ambientale e non disperdere risorse su controlli già a priori inutili.

La selezione può essere fatta per uno scenario definito, che a seconda delle esigenze può essere l'ambito provinciale, regionale, nazionale o per area omogenea utilizzando fattori di pressione ambientale quali

- ✓ Carichi delle sostanze attive (ottenuti dai dati di vendita e di utilizzo del suolo) non dimenticando sostanze non più utilizzate (es. atrazina) e prodotti di degradazione rilevanti dal punto di vista dell'impatto ambientale
- ✓ Caratteristiche chimico fisiche delle sostanze
- ✓ Comportamento nell'ambiente (modelli previsionali)
- ✓ Aspetti ecotossicologici

Allo stato attuale, considerando i dati elaborati dalla scheda informativa, le sostanze attive sono selezionate soprattutto sulla base della opportunità analitica o di schemi analitici consolidati (fosforati, clorurati, erbicidi ecc.); nonostante questo si rileva che, almeno su scala nazionale, un buon numero delle sostanze più utilizzate rientrano tra quelle ricercate dalla maggior parte dei laboratori.

E' comunque necessario migliorare questa parte della programmazione dei controlli.

Scelta dei metodi di prova

Per ottimizzare i protocolli analitici, in base alle sostanze prioritarie da ricercare, per la scelta dei metodi di prova si dovrebbe

- ✓ Privilegiare metodi multiresiduali e tra questi quelli più veloci e standardizzabili, che possono essere automatizzati e che prevedono minori consumi di solventi
- ✓ Prevedere l'uso di metodi per sostanze singole o classi specifiche di composti (es. fenossiacidi) solo alle sostanze prioritarie che per le loro caratteristiche non possono essere incluse in metodi multiresido

Validazione dei metodi

I metodi devono essere validati internamente ai laboratori che effettuano i controlli prima di entrare nella routine analitica.

E' auspicabile che vengano validati a livello nazionale i metodi più importanti o più critici, per le sostanze attive prioritarie su scala nazionale (ANPA, coordinamento delle agenzie).

Ci pare utile come gruppo di lavoro, anche tenendo conto di quanto emerso dai rapporti di attività (8/98 e 13/98), proporre un metodo multiresiduo per la determinazione dei residui nelle acque che possa essere di riferimento per i laboratori delle agenzie già costituite e anche per altri laboratori che effettuano controlli ambientali sulle acque.

Il metodo proposto prevede l'estrazione delle sostanze attive mediante tecnica liquido-solido e la determinazione in gascromatografia con rivelatori selettivi.

Questo metodo è applicabile a un gran numero di sostanze attive, tra le quali molte sostanze prioritarie, inoltre questa tecnica è già diffusa nella maggior parte dei laboratori.

Riteniamo che un metodo di riferimento, per essere applicato da molti laboratori non deve essere rigido in tutte le sue parti, ad esempio la scelta delle colonne cromatografiche o il tipo di rivelatore, ma dare indicazioni che ogni laboratorio può adattare alla propria struttura e strumentazione; in questa ottica diventa indispensabile che il laboratorio verifichi e documenti le prestazioni del metodo nelle sue condizioni di lavoro.

DESCRIZIONE SCHEMATICA DEL METODO

PRINCIPIO DEL METODO

Il metodo si basa sulla determinazione gascromatografica con rivelatori specifici (NPD, ECD, MS) delle sostanze attive dopo che queste sono state estratte dall'acqua con tecnica di estrazione liquido-solido mediante cartucce riempite o dischi costituiti di fase organica a base di gruppi octadecilici (C-18) legati chimicamente ad un supporto inerte.

APPARECCHIATURA

- ✓ dispositivo per l'aspirazione sottovuoto di cartucce o dischi
- ✓ dispositivo per l'evaporazione in corrente di azoto
- ✓ pompa a vuoto
- ✓ evaporatore rotante
- ✓ bilancia analitica
- ✓ sistema gascromatografico con rivelatori NPD e ECD (GC-NPD, GC-ECD)
- ✓ gascromatografo con rivelatore a selezione di massa (GC-MS)
- ✓ kit in vetro per filtrazione sotto vuoto con membrane da 47 mm

- ✓ micropipette tarate del tipo con pistone interno al puntale

REAGENTI E ALTRO MATERIALE

- ✓ etile acetato per analisi di residui
- ✓ metanolo per analisi di residui
- ✓ toluene per analisi di residui
- ✓ acetone per analisi di residui
- ✓ acqua pura esente da ftalati
- ✓ sodio solfato anidro per analisi di residui o terra di diatomee
- ✓ cartucce per estrazione in fase solida tipo C-18 da 500 mg o dischi per estrazione in fase solida tipo C-18 47 x 0.5 mm
- ✓ filtri fibra di vetro diametro 47 mm
- ✓ filtri in esteri di cellulosa pori 0.45 μm , diametro 47 mm
- ✓ puntali e pistoni per micropipette
- ✓ normale vetreria da laboratorio
- ✓ colonne gascromatografiche capillari in silice fusa di lunghezza 25-30 m, diametro interno 0.25-0.32 mm, spessore film della fase stazionaria 0.17-0.25 μm , con fasi stazionarie a base di metilsilicone o metilsilicone con 5% fenilsilicone altre fasi stazionarie a diversa polarità quali metilsilicone con 50% fenilsilicone e cianopropil fenil silicone
- ✓ materiale di riferimento delle sostanze attive
 - ◇ Soluzioni dei materiali di riferimento delle sostanze attive
 - ◇ Standard interno (*analita aggiunto all'estratto finale prima della determinazione gascromatografica*)
 - ◇ Standard di processo (*analita aggiunto al campione prima dell'estrazione per individuare caduta di precisione o segnalare la presenza di errori grossolani verificatisi durante l'analisi*)
 - ◇ Soluzione per il controllo della performance strumentale (*consente di verificare il buon funzionamento e il grado di prestazione analitica dell'apparecchiatura sotto l'aspetto ad esempio della sensibilità, della ripetibilità, della risoluzione, della linearità, della reattività ecc.*)

PROCEDIMENTO

Pretrattamento del campione

Il campione di acqua (500-1000 mL) eventualmente filtrato sotto vuoto su filtro in fibra di vetro e/o in esteri di cellulosa, viene addizionato di metanolo (0,5 mL ogni 100 mL di acqua) ed eventualmente dello standard di processo.

Attivazione della cartuccia o del disco

C-18 da 500 mg: in successione di 5 mL di etile acetato, 5 mL di metanolo, 10 mL di acqua pura lasciando infine un battente di alcuni mm.

Disco C-18 47 x 0.5 mm: in successione di 5 mL di etile acetato, 5 mL di metanolo, 10 mL di acqua pura.

Estrazione delle sostanze attive

Il campione pretrattato viene passato attraverso la cartuccia o il disco ad una velocità rispettivamente di circa 500 mL/ora o 50 mL/min.

Dopo il completo passaggio del campione, la cartuccia o il disco vengono lavati con 10 mL di acqua pura; la

maggior parte dell'acqua residua viene eliminata mediante aspirazione o passaggio di azoto.

La cartuccia viene eluita con 2-5 mL di etile acetato, il disco con 20 mL di etile acetato. L'eluato, che può essere anidrificato ponendo in serie una cartuccia contenente sodio solfato anidro o terra di diatomee, viene evaporato cautamente fino a secchezza in evaporatore rotante e/o sotto corrente di azoto.

Il residuo si riprende con 0.5 -1 mL di soluzione di standard interno.

Determinazione strumentale delle sostanze attive

La soluzione ricostruita dell'estratto viene analizzata mediante gascromatografia capillare con rivelatori selettivi: ECD, NPD, MS.

Le soluzioni ricostruite in solvente sono stabili in linea generale per alcuni giorni tuttavia, poiché in soluzione diluita alcune sostanze attive possono essere adsorbite alle pareti in vetro del contenitore in modo irreversibile o degradarsi, è consigliabile procedere all'analisi gascromatografica nel più breve tempo possibile (24 ore).

L'identificazione degli analiti viene fatta per confronto dei tempi di ritenzione relativi con quelli degli standard puri degli analiti da determinare.

Considerata la presenza di possibili interferenti l'identificazione degli analiti deve essere confermata; la combinazione di tecniche diverse come l'uso di una colonna a diversa polarità, l'analisi con un diverso rivelatore, l'analisi in GC/MS-sim, GC/MS-scan rappresentano metodi di conferma qualitativa con gradi di affidabilità crescente.

Prima dell'uso, ogni apparecchiatura deve essere opportunamente tarata e controllata.

Particolari accorgimenti consentono di prolungare e mantenere costante l'efficienza analitica degli strumenti: uso di pre-colonne e post-colonne, pulizia e silanizzazione dei liner di iniezione, uso di setti a basso spurgo, pulizia dei rivelatori e delle sorgenti, filtrazione dei gas di trasporto ecc.

Analisi quantitativa

E' necessario disporre di un sistema in grado di misurare accuratamente le aree dei picchi cromatografici; è pertanto consigliato l'uso di sistemi di acquisizione su personal computer.

Per ogni analita identificato viene calcolato il valore dell'area relativa che è uguale al rapporto fra il valore dell'area del picco d'interesse e il valore dell'area dello standard interno.

Per ogni analita da quantificare vengono preparate soluzioni di calibrazione a concentrazione nota utilizzate per confronto nel calcolo.

La calibrazione può essere effettuata su un unico livello ad una concentrazione prossima a quella degli analiti da quantificare o costruendo una curva di calibrazione multilivello.

PRESTAZIONI DEL METODO

Il laboratorio dovrà condurre test di messa a punto e di valutazione dei requisiti di qualità di cui ai paragrafi successivi.

Precisione

La precisione del metodo di prova, intesa come ripetibilità intermedia, è riferita agli errori casuali e viene stimata effettuando una serie definita di prove non inferiore a 7.

Indicativamente, valori accettabili di ripetibilità espressa come scarto tipo relativo percentuale, nel campo di misura compreso fra 0.01 µg/L e 1.0 µg/L, sono i seguenti:

≥1.0	µg/L	10-15%
0.10	µg/L	20%
0.01	µg/L	40%

Accuratezza

Nell'analisi dei residui uno dei casi più ricorrenti di errore sistematico e quindi di inaccuratezza è l'estrazione incompleta degli analiti.

Sono accettabili recuperi medi compresi fra 80-100% in un range compreso nell'intervallo 70 - 110%.

Limite di determinazione analitica

Per ogni principio attivo deve essere misurato il limite di determinazione analitica (LDA), cioè la minima quantità misurabile con un accettabile grado di precisione.

Il LDA deve essere almeno la metà del LMR o dei valori di riferimento ove esistano.

Controllo di qualità intralaboratorio

Ha lo scopo di valutare il verificarsi di variazioni della precisione e dell'accuratezza, e quindi di valutare l'attendibilità dei risultati analitici di una serie di campioni analizzati. Consente il monitoraggio delle proprie prestazioni nel tempo garantendo il rispetto dei livelli di qualità prestabiliti.

Campione di controllo

Ogni serie analitica (10-15 campioni) viene parallelamente eseguita una analisi su un "campione di controllo". Per "campione di controllo" può essere utilizzato materiale di riferimento certificato oppure, in alternativa, preparato in laboratorio per aggiunta ad acqua pura di una miscela di sostanze attive a concentrazione nota scelti in modo opportuno.

In questo modo è possibile valutare la propria accuratezza verificando il grado di recupero delle sostanze attive e valutare, nel tempo, la ripetibilità intermedia.

I risultati dell'analisi sul campione di controllo sono riportati sulla carta di controllo che consente di visualizzarne graficamente la dispersione e la tendenza e di intervenire in caso di situazione "anomala" o "di allarme".

Nel caso che i risultati analitici del controllo non siano soddisfacenti saranno ripetute le prove sui campioni ai quali il controllo si riferisce.

Bianco

Il "bianco" è costituito da acqua pura non additivata che viene analizzata secondo la metodica e ha lo scopo di evidenziare eventuali contaminazioni dei solventi, della vetreria o di altro materiale utilizzato per l'analisi. Se la prova del bianco non dà il risultato soddisfacente dovranno essere ripetute le prove relative alla serie a cui si riferisce.

Di norma sarà condotta 1 analisi di "bianco" ogni serie analitica.

Analisi in duplicato

Consente di verificare la propria ripetibilità. Ad intervalli prestabiliti, un campione della serie in analisi o un campione di controllo viene analizzato in doppio. La differenza dei risultati ottenuti è correlata alla propria ripetibilità. I risultati sono riportati sulla carta di controllo.

Standard di processo

Si tratta di un controllo che viene fatto per ogni campione in analisi che consente di individuare cadute di precisione o segnalare la presenza di errori grossolani verificatisi nel corso delle analisi (6.13.3).

Nel caso di analisi in gas-massa possono essere usati come standard di processo opportuni derivati isotopici delle sostanze che devono essere determinate. In questo caso può essere usata la tecnica della diluizione isotopica per l'analisi quantitativa.

Controllo di qualità interlaboratorio

Il laboratorio partecipa ad un programma di controllo di qualità interlaboratorio in circuiti locali, nazionali o internazionali, per una valutazione obiettiva dell'affidabilità delle proprie prestazioni.

Lo scopo è quindi quello di valutare e migliorare la propria accuratezza e di verificare nel tempo la comparabilità dei propri risultati con quelli forniti da laboratori che eseguono lo stesso tipo di prova.

Se i risultati ottenuti non soddisfano i criteri minimi di accettabilità, il laboratorio dovrà adottare le necessarie azioni correttive prima di riprendere il normale ciclo analitico.

La frequenza ottimale per questi controlli è semestrale.

CONSIDERAZIONI FINALI

Il metodo proposto, tenendo conto delle sostanze prioritarie probabili da ricercare, presenta, nel campo di applicazione, alcune limitazioni e alcune possibilità di ampliamento a particolari classi di sostanze attive.

Limitazioni

Il metodo non è applicabile a sostanze attive o derivati idrosolubili o molto polari.

Per questi composti sarà necessario sviluppare metodi diversi.

Possibilità di estensione del campo di applicazione

Pretrattamento

L'acidificazione del campione permette estrarre sostanze attive acide quali i fenossiacidi e altri.

Determinazione strumentale

Alcune sostanze attive sono estratte con il metodo proposto ma non possono essere determinate perché non gascromatografabili: in questo caso è possibile procedere ad una opportuna derivatizzazione o alla determinazione in HPLC.

Seminario nazionale

FITOFARMACI E AMBIENTE

Il controllo nelle acque

Firenze, 2 Febbraio 1999

E. Sesia, R. Vistocco

**Proposta di un metodo di riferimento per l'analisi
multiresiduo nelle acque**

SCelta DELLE SOSTANZE ATTIVE PRIORITARIE

- Carichi delle sostanze attive (ottenuti dai dati di vendita e di utilizzo del suolo) non dimenticando sostanze non più utilizzate (es. atrazina) e prodotti di degradazione rilevanti dal punto di vista dell'impatto ambientale
- Caratteristiche chimico fisiche delle sostanze
- Comportamento nell'ambiente (modelli previsionali)
- Aspetti ecotossicologici

SCELTA DEI METODI DI PROVA

- Privilegiare metodi multiresiduali e tra questi quelli più veloci e standardizzabili, che possono essere automatizzati e che prevedono minori consumi di solventi
- Prevedere l'uso di metodi per sostanze singole o classi specifiche di composti (es. fenossiacidi) solo alle sostanze prioritarie che per le loro caratteristiche non possono essere incluse in metodi multiresiduo

VALIDAZIONE DEI METODI DI PROVA

I metodi devono essere validati internamente ai laboratori che effettuano i controlli prima di entrare nella routine analitica.

E' auspicabile che vengano validati a livello nazionale i metodi più importanti o più critici, per le sostanze attive prioritarie su scala nazionale (ANPA, coordinamento delle agenzie).

PRINCIPIO DEL METODO

Il metodo si basa sulla determinazione gascromatografica con rivelatori specifici (NPD, ECD, MS) delle sostanze attive dopo che queste sono stati estratte dall'acqua con tecnica di estrazione liquido-solido mediante cartucce riempite o dischi costituiti di fase organica a base di gruppi octadecilici (C-18) legati chimicamente ad un supporto inerte.

APPARECCHIATURA

- dispositivo per l'aspirazione sottovuoto di cartucce o dischi
- dispositivo per l'evaporazione in corrente di azoto
- pompa a vuoto
- evaporatore rotante
- bilancia analitica
- sistema gas-cromatografico con rivelatori NPD e ECD (GC-NPD, GC-ECD)
- gascromatografo con rivelatore a selezione di massa (GC-MS)
- kit in vetro per filtrazione sotto vuoto con membrane da 47 mm
- micropipette tarate del tipo con pistone interno al puntale

REAGENTI E ALTRO MATERIALE

- etile acetato per analisi di residui
- metanolo per analisi di residui
- toluene per analisi di residui
- acetone per analisi di residui
- acqua pura esente da ftalati
- sodio solfato anidro per analisi di residui o terra di diatomee
- cartucce per estrazione in fase solida tipo C-18 da 500 mg o dischi per estrazione in fase solida tipo C-18 47 x 0.5 mm
- filtri fibra di vetro diametro 47 mm
- filtri in esteri di cellulosa pori 0.45 μm , diametro 47 mm
- puntali e pistoni per micropipette
- normale vetreria da laboratorio
- colonne gascromatografiche capillari in silice fusa di lunghezza 25-30 m, diametro interno 0.25-0.32 mm, spessore film della fase stazionaria 0.17-0.25 μm , con fasi stazionarie a base di metilsilicone o metilsilicone con 5% fenilsilicone altre fasi stazionarie a diversa polarità quali metilsilicone con 50% fenilsilicone e cianopropil fenil silicone
- materiale di riferimento delle sostanze attive

MATERIALI DI RIFERIMENTO

- Soluzioni dei materiali di riferimento delle sostanze attive
- Standard interno (*analita aggiunto all'estratto finale prima della determinazione gascromatografica*)
- Standard di processo (*analita aggiunto al campione prima dell'estrazione per individuare caduta di precisione o segnalare la presenza di errori grossolani verificatisi durante l'analisi*)
- Soluzione per il controllo della performance strumentale (*consente di verificare il buon funzionamento e il grado di prestazione analitica dell'apparecchiatura sotto l'aspetto ad esempio della sensibilità, della ripetibilità, della risoluzione, della linearità, della reattività ecc.*)

PROCEDIMENTO

Campionamento

- Vetro scuro
- Conservazione a 4°C

Pretrattamento del campione

- Filtrazione (se necessario)
- Aggiunta di Metanolo (0.5%)

Attivazione cartuccia o disco

- 5 ml Acetato di etile
- 5 ml Metanolo
- 10 ml Acqua pura

Estrazione

Volume del campione: 500 - 1000 ml
Velocità di estrazione: 500 ml/ora (cartucce)
50 ml/min (dischi)
Eluizione: 2-5 ml Acetato di etile

Determinazione gascromatografica

- Identificazione delle sostanze attive
- Conferma
- Analisi quantitativa

SCELTA DEL DETECTOR

ECD

- molto sensibile ma non così selettivo
- adatto a sostanze attive alogenate o contenenti nitrogruppi

NPD

- molto selettivo
- molto sensibile per i composti fosforati, sensibilità accettabile per le sostanze attive con più azoti (es. triazine)
- adatto a sostanze attive fosforate e azotate sensibili

MS

- sensibilità buona in SIM
- la determinazione non richiede conferma ha una ripetibilità peggiore rispetto a ECD e NPD a causa della definizione del picco (2-3 scansioni al secondo) e della possibile variabilità nella ionizzazione
- adatto a tutte le sostanze attive gascromatografabili che diano frammenti significativi con m/z non troppo piccoli

SOSTANZE ATTIVE DETERMINABILI CON IL METODO PROPOSTO

ALACLOR	DDT pp'	ISOPROPALIN	PROPACLOR
ALDRIN	DELTAMETRINA	LINDANO	PROPAZINA
ALFAMETRINA	DIAZINONE	LINURON	PROPICONAZOLO
AMETRINA	DICLOBENIL	MALATION	PROPIZAMIDE
ATRAZINA	DICLOFLUANIDE	METALAXIL	QUINALFOS
AZINFOS-ETILE	DIELDRIN	METAZACLOR	SECBUMETON
AZINFOS-METILE	DIMETACLOR	METIDATION	SIMAZINA
BENALAXIL	DINITRAMINA	METABENZTIAZURON	TERBUFOS
BENFLURALIN	ENDOSULFAN alfa	METOBROMURON	TERBUMETON
BENZOILPROP ETILE	ENDOSULFAN beta	METOLACLOR	TERBUTILAZINA
BITERTANOLO	ENDOSULFAN solfato	METOPROTRINA	TERBUTILAZINA DESETIL
BROMOFOS-ETILE	ENDRIN	MICLOBUTANIL	TERBUTRINA
BROMOFOS-METILE	EPTACLORO	MOLINATE	TETRACLORVINFOS
BROMOPROPILATO	EPTENOFOS	NITROTAL ISOPROPILE	TETRADIFON
CARBARIL	ESACONAZOLO	NUARIMOL	TIOCARBAZIL
CARBOFENOTION	ETION	OXADIAZON	TOLCLOFOS METILE
CARBOFURAN	ETOPROFOS	OXADIXIL	TRIADIMEFON
CIANAZINA	FENAMIFOS	OXIFLUORFEN	TRIADIMENOL
CICLOATE	FENARIMOL	PARATION	TRIAZOFOS
CIPERMETRINA	FENCLORFOS	PARATION-METILE	TRIFLURALIN
CLORFENSON	FENITROTION	PENCONAZOLO	VINCLOZOLIN
CLORFENVINFOS	FENSON	PENDIMETALIN	
CLOROTALONIL	FENTION	PERMETRINA	
CLORPIRIFOS	FENTOATO	PIRAZOFOFOS	
CLORPIRIFOS-METILE	FLAMPROP ISOPROPILE	PIRIDAFENTION	
CLORPROFAM	FLUVALINATE	PIRIMICARB	
CLORTAL DIMETILE	FORATE	PIRIMIFOS-METILE	
CLORTOLURON	FOSALONE	PROCIMIDONE	
DDD op'	FOSFAMIDONE	PROCLORAZ	
DDD pp'	FOSMET	PROFAM	
DDE op'	FURALAXIL	PROFENOFOS	
DDE pp'	IPIRODIONE	PROMETON	
DDT op'	ISOENFOS	PROMETRINA	

PRESTAZIONI DEL METODO

PRECISIONE

La precisione del metodo di prova, intesa come ripetibilità, è riferita agli errori casuali e viene stimata effettuando una serie definita di prove non inferiore a 7.

Indicativamente, valori di ripetibilità espressa come scarto tipo relativo percentuale, nel campo di misura compreso fra 0.01 $\mu\text{g/L}$ e 1.0 $\mu\text{g/L}$, sono i seguenti:

≥ 1.0	$\mu\text{g/L}$	10%
0.10	$\mu\text{g/L}$	20%
0.01	$\mu\text{g/L}$	40%

ACCURATEZZA

Nell'analisi dei residui uno dei casi più ricorrenti di errore sistematico e quindi di inaccuratezza è l'estrazione incompleta degli analiti.

Sono accettabili recuperi medi compresi fra 80-100% in un range compreso nell'intervallo 70 - 110%.

LIMITE DI DETERMINAZIONE ANALITICA

Per ogni sostanza attiva deve essere misurato il limite di determinazione analitica (LDA), cioè la minima quantità misurabile con un accettabile grado di precisione.

CONTROLLI DI QUALITA'

INTRALABORATORIO

Ha lo scopo di valutare il verificarsi di variazioni della precisione e dell'accuratezza, e quindi di valutare l'attendibilità dei risultati analitici di una serie di campioni analizzati. Consente il monitoraggio delle proprie prestazioni nel tempo garantendo il rispetto dei livelli di qualità prestabiliti.

Campione di controllo

In questo modo è possibile valutare la propria accuratezza verificando il grado di recupero delle sostanze attive e valutare, nel tempo, la ripetibilità intermedia.

Bianco

L'analisi di bianchi ha lo scopo di evidenziare eventuali contaminazioni dei solventi, della vetreria o di altro materiale utilizzato per l'analisi.

Analisi in duplicato

Consente di verificare la propria ripetibilità.

Aggiunta di standard di processo

Consente di individuare cadute di precisione o segnalare la presenza di errori grossolani verificatisi nel corso delle analisi.

INTERLABORATORIO

Lo scopo è quindi quello di valutare e migliorare la propria accuratezza e di verificare nel tempo la comparabilità dei propri risultati con quelli forniti da laboratori che eseguono lo stesso tipo di prova.

CONSIDERAZIONI FINALI

LIMITAZIONI

Il metodo non è applicabile a sostanze attive o derivati idrosolubili o molto polari.

Per questi composti sarà necessario sviluppare metodi diversi.

POSSIBILITÀ DI ESTENSIONE DEL CAMPO DI APPLICAZIONE

Pretrattamento

L'acidificazione del campione permette estrarre sostanze attive acide quali i fenossiacidi e il bentazone.

Determinazione strumentale

Alcune sostanze attive sono estratte con il metodo proposto ma non possono essere determinate perchè non gascromatografabili: in questo caso è possibile procedere ad una opportuna derivatizzazione o alla determinazione in HPLC.