



**S.E.F. - SOCIETA' ENIPOWER FERRARA SRL  
P.LE DONEGANI, 12  
44122 FERRARA (FE) IT**

**OGGETTO: Nota di equivalenza tra i metodi applicati da Merieux NutriSciences e i metodi di riferimento riportati nel Piano di Monitoraggio e Controllo della domanda di AIA presentata dalla Società Enipower Ferrara S.r.l. per la Centrale di Ferrara - ID 201/10122**

**La nota è eseguita secondo i criteri di equivalenza richiesti dall'allegato G dell'ISPRA "Metodi di riferimento per le misure previste nelle autorizzazioni ambientali (AIA) statali".**

Scarichi idrici

Costituenti inorganici non metallici

	Metodi di riferimento riportati nel Piano di Monitoraggio e Controllo della domanda di AIA presentata dalla Società Enipower Ferrara S.r.l. per la Centrale di Ferrara - ID 201/10122		Metodo alternativo proposto	
Parametro	Nome o num. del metodo	Tecnica analitica e campo d'applicazione	Nome o num. del metodo	Principio del metodo e campo d'applicazione
<b>Ammonio</b>	APAT IRSA 3030 Man 29 2003	Tecnica analitica: Cromatografia ionica Campo di applicazione: acque dolci naturali (superficiali, sotterranee, potabili, minerali e meteoriche), acque trattate e scarichi domestici ed industriali	APAT CNR IRSA 4030 A2 manuale 29/2003	Tecnica analitica: spettrofotometria mediante reattivo di Nessler Campo di applicazione: acque di scarico, acque naturali (sotterranee e di superficie)
<b>Solfuri</b>	APAT-IRSA CNR 4160	Tecnica analitica: titrimetria Campo di applicazione: acque superficiali e sotterranee, di scarico	APHA STANDARD METHOD 4500 S2 D	Tecnica analitica: spettrofotometria Campo di applicazione: acque di varia natura
<b>Cloruri</b>	UNI EN ISO 10304-1:2009	Tecnica analitica: cromatografia ionica Campo di applicazione: acque di varia natura	EPA 9056 A 2007	Tecnica analitica: cromatografia ionica Campo di applicazione: acque di varia natura
	APAT-IRSA 4020	Tecnica analitica: cromatografia ionica Campo di applicazione: acque dolci naturali, sotterranee e di scarico.		
<b>Cloro attivo libero</b>	Standard Method 4500-Cl E	Tecnica analitica: Titolazione amperometrica Campo di applicazione: Acque naturali, trattate e di scarico	APAT CNR IRSA 4080 Man 29 2003	Tecnica analitica: Spettrofotometria UV-vis Campo di applicazione: Acque naturali e di scarico

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 3 di 59**

<b><u>Fosfati</u></b>	<u>EPA 300.0 1993</u>	<u>Tecnica analitica: cromatografia ionica</u> <u>Campo di applicazione: acque di varia natura</u>	<u>APAT CNR IRSA 4110 A1</u> <u>Man 29 2003</u>	<u>Tecnica analitica: spettrofotometrica</u> <u>Campo di applicazione: acque naturali, di</u> <u>sondaggio, di falda, di scarico industriale</u> <u>e urbano.</u>
<b><u>Cianuri</u></b>	<u>M.U. 2251 2008</u> <u>metodo con test in</u> <u>cuvetta</u>	<u>Tecnica analitica: test in cuvetta</u> <u>Campo di applicazione: acque potabili,</u> <u>reflue, di processo, di pozzo, superficiali</u> <u>interne e salmastre</u>	<u>UNI EN ISO 14403-</u> <u>2:2013</u>	<u>Tecnica analitica: analisi in flusso continuo</u> <u>(CFA) + spettrofotometria</u> <u>Campo di applicazione: acque naturali e di</u> <u>scarico</u>
	<u>M.U. 2251 2008</u> <u>metodo in</u> <u>cromatografia ionica</u>	<u>Tecnica analitica: cromatografia ionica</u> <u>Campo di applicazione: acque potabili,</u> <u>reflue, di processo, di pozzo, superficiali</u> <u>interne e salmastre</u>		
	<u>M.U. 2251 2008</u> <u>metodo in flusso</u> <u>continuo (FIA)</u>	<u>Tecnica analitica: analisi in flusso continuo</u> <u>(FIA)</u> <u>Campo di applicazione: acque potabili,</u> <u>reflue, di processo, di pozzo, superficiali</u> <u>interne e salmastre</u>		
<b><u>Nitriti</u></b>	<u>EPA 300.0 1993</u>	<u>Tecnica analitica: cromatografia ionica</u> <u>Campo di applicazione: acque di varia natura</u>	<u>APAT CNR IRSA 4050 A</u> <u>Man 29 2003</u>	<u>Tecnica analitica: spettrofotometria</u> <u>Campo di applicazione: acque di varia</u> <u>natura</u>
<b><u>Fluoruri</u></b>	<u>EPA 300.0 1993</u>	<u>Tecnica analitica: cromatografia ionica</u> <u>Campo di applicazione: acque di varia natura</u>	<u>EPA 9056 A 2007</u>	<u>Tecnica analitica: cromatografia ionica</u> <u>Campo di applicazione: acque di varia</u> <u>natura</u>
<b><u>Solfati</u></b>	<u>EPA 300.0 1993</u>	<u>Tecnica analitica: cromatografia ionica</u> <u>Campo di applicazione: acque di varia natura</u>	<u>EPA 9056 A 2007</u>	<u>Tecnica analitica: cromatografia ionica</u> <u>Campo di applicazione: acque di varia</u> <u>natura</u>

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 4 di 59**

**I metodi proposti risultano essere specifici o applicabili alla matrice da analizzare?**

**X si**

no

**I parametri risultano essere tra gli analiti misurabili con i metodi proposti?**

**X si**

no

In caso di risposta negativa allegare gli esiti della prova di validazione intralaboratorio della metodica, che ha permesso l'estensione della metodica indicata per quel parametro o quella matrice.

**Note: Per il metodo di analisi riportato per il cloro attivo libero (Standard Method 4500-Cl E) non essendo specificata la revisione a cui fare riferimento, si considera quella attualmente in vigore, ovvero la 23° edizione del 2017.**

Scarichi idrici

Costituenti organici

	Metodi di riferimento riportati nel Piano di Monitoraggio e Controllo della domanda di AIA presentata dalla Società Enipower Ferrara S.r.l. per la Centrale di Ferrara - ID 201/10122		Metodo alternativo proposto	
Parametro	Nome o num. del metodo	Tecnica analitica e campo d'applicazione	Nome o num. Del metodo	Principio del metodo e campo d'applicazione
<b>BOD<sub>5</sub></b>	APAT-IRSA CNR 5120 A DETERMINAZIONE DIRETTA	Tecnica analitica: titrimetria Campo di applicazione: acque naturali, di scarico	APHA method 5210D:2017	Tecnica analitica: respirometria Campo di applicazione: acque di varia natura
	APAT-IRSA CNR 5120 B1 DETERMINAZIONE MEDIANTE DILUIZIONE, SENZA INOCULO	Tecnica analitica: titrimetria Campo di applicazione: acque naturali, di scarico		
	APAT-IRSA CNR 5120 B2 DETERMINAZIONE MEDIANTE DILUIZIONE, CON INOCULO	Tecnica analitica: titrimetria Campo di applicazione: acque sterili		
	UNI EN 1899-1	Tecnica analitica: titrimetria Campo di applicazione: acque di varia natura		
	UNI EN 1899-2	Tecnica analitica: titrimetria Campo di applicazione: acque di varia natura		

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 6 di 59**

<b>Solventi clorurati</b>	UNI EN ISO 15680 2003	Tecnica analitica: gascromatografia accoppiata a spazio di testa dinamico purge & trap Campo di applicazione: acque potabili, sotterranee, superficiali, di mare e di scarico	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 D 2018	Tecnica analitica: gascromatografia accoppiata a spazio di testa dinamico purge & trap Campo di applicazione: acque di varia natura
	EPA 5021 A 2014 + EPA 8260 D 2017	Tecnica analitica: gascromatografia accoppiata a spazio di testa statico Campo di applicazione: acque di varia natura		
<b>Idrocarburi totali</b>	UNI EN ISO 9377-2	Tecnica analitica: GC-FID Campo di applicazione: acque superficiali, acque reflue e acque da impianti di trattamento degli scarichi fognari	EPA 5021 A 2014 + EPA 8015 D 2003 + UNI EN ISO 9377-2:2002	Tecnica analitica: Determinazione della frazione volatile C6-C10 con spazio di testa dinamico collegato ad un sistema GC-FID. Determinazione della frazione C10-C40 mediante GC-FID. La somma delle due frazioni fornisce il valore degli idrocarburi totali. Campo di applicazione: acque di varia natura
	APAT-IRSA 5160B2	Tecnica analitica: spettrometria di assorbimento all'infrarosso Campo di applicazione: acque naturali, di scarico e di mare		
<b>BTEX</b>	ISO 17943:2016	Tecnica analitica: microestrazione in fase solida con spazio di testa (HS-SPME) seguita da gascromatografia con rivelatore a spettrometria di massa (GC-MS) Campo di applicazione: acque potabili, acque sotterranee, acque superficiali e acque reflue trattate	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 D 2018	Tecnica analitica: gascromatografia accoppiata a spazio di testa dinamico purge & trap Campo di applicazione: acque di varia natura

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 7 di 59**

	UNI EN ISO 17943:2016	Tecnica analitica: microestrazione in fase solida con spazio di testa (HS-SPME) seguita da gascromatografia con rivelatore a spettrometria di massa (GC-MS) Campo di applicazione: acque potabili, acque sotterranee, acque superficiali e acque reflue trattate		
	APAT-IRSA 5140 SPAZIO DI TESTA STATICO	Tecnica analitica: gascromatografia accoppiata a spazio di testa statico Campo di applicazione: acque di scarico e superficiali		
	APAT-IRSA 5140 SPAZIO DI TESTA DINAMICO	Tecnica analitica: gascromatografia accoppiata a spazio di testa dinamico purge & trap Campo di applicazione: acque di scarico, superficiali e sotterranee		
<b><u>Tensioattivi totali</u></b>	<u>APAT-IRSA CNR 5170</u>	<u>Tecnica analitica: Spettrofotometria</u> <u>Campo di applicazione: Acque di varia natura</u>	<u>MP 1458 rev.2 2022 +</u> <u>APAT-IRSA CNR 5170 +</u> <u>APAT-IRSA CNR 5180</u>	<u>Tecnica analitica: spettrofotometria più titolazione</u> <u>Campo di applicazione: acque di varia natura</u>

**I metodi proposti risultano essere specifici o applicabili alla matrice da analizzare?**

☒ **si**
☐ **no**

**I parametri risultano essere tra gli analiti misurabili con i metodi proposti?**

☒ **si**
☐ **no**

In caso di risposta negativa allegare gli esiti della prova di validazione intralaboratorio della metodica, che ha permesso l'estensione della metodica indicata per quel parametro o quella matrice.

**Note:**

Scarichi idrici

Metalli

	Metodi di riferimento riportati nel Piano di Monitoraggio e Controllo della domanda di AIA presentata dalla Società Enipower Ferrara S.r.l. per la Centrale di Ferrara - ID 201/10122		Metodo alternativo proposto	
Parametro	Nome o num. del metodo	Tecnica analitica e campo d'applicazione	Nome o num. del metodo	Tecnica analitica e campo d'applicazione
Alluminio	UNI EN ISO 17294-2:2016	Tecnica analitica: Digestione acida mediante microonde, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico	EPA 6020 B 2014	Tecnica analitica: Digestione acida con acido nitrico, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico
	APAT-IRSA 3020	Tecnica analitica: ICP-OES Campo di applicazione: acque reflue, superficiali, di falda e potabili		
Antimonio	APAT-IRSA CNR 3010 B + 3060 A	Tecnica analitica: Mineralizzazione acida con sistema a microonde, determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS) Campo di applicazione: acque naturali e di scarico	EPA 6020 B 2014	Tecnica analitica: Digestione acida con acido nitrico, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico
	UNI EN ISO 17294-2:2016	Tecnica analitica: Digestione acida mediante microonde, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico		



**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 9 di 59**

<b>Arsenico</b>	APAT-IRSA 3010 B +3080 A	Tecnica analitica: Mineralizzazione acida con sistema a microonde, determinazione mediante assorbimento atomico con formazione di idruri (HG-AAS) Campo di applicazione: acque naturali (dolci e di mare), sotterranee, potabili e di scarico	EPA 6020 B 2014	Tecnica analitica: Digestione acida con acido nitrico, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico
	APAT-IRSA 3010 B +3080 B	Tecnica analitica: Mineralizzazione acida con sistema a microonde, determinazione spettrofotometrica con dietilditiocarbammato di argento Campo di applicazione: acque naturali e di scarico		
	UNI EN ISO 17294- 2:2016	Tecnica analitica: Digestione acida mediante microonde, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico		
<b>Bario</b>	UNI EN ISO 17294- 2:2016	Tecnica analitica: Digestione acida mediante microonde, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico	EPA 6020 B 2014	Tecnica analitica: Digestione acida con acido nitrico, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico
	APAT-IRSA 3020	Tecnica analitica: ICP-OES Campo di applicazione: acque reflue, superficiali, di falda e potabili		

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 10 di 59**

<b>Boro</b>	EN ISO 15587-1,2 + UNI EN ISO 17294-2	Tecnica analitica: Digestione con acqua regia o con acido nitrico, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico	EPA 6020 B 2014	Tecnica analitica: Digestione acida con acido nitrico, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico
	APAT-IRSA 3010 + APAT-IRSA 3020	Tecnica analitica: Mineralizzazione acida o con sistema a microonde, determinazione in ICP-OES Campo di applicazione: acque reflue, superficiali, di falda e potabili		
	EN ISO 15587-1, 2 + UNI EN ISO 11885	Tecnica analitica: Digestione con acqua regia o con acido nitrico, determinazione in ICP-OES Campo di applicazione: acque di varia natura		
<b>Cadmio</b>	EN ISO 15587-1,2 + UNI EN ISO 17294-2:2016	Tecnica analitica: Digestione con acqua regia o con acido nitrico, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico	EPA 6020 B 2014	Tecnica analitica: Digestione acida con acido nitrico, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico
	APAT-IRSA CNR 3010 + 3120 B	Tecnica analitica: Mineralizzazione acida o con sistema a microonde, determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS) Campo di applicazione: acque naturali, scarico		

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 11 di 59**

<b>Cromo totale</b>	US EPA Method 218.2	Tecnica analitica: Assorbimento atomico con fornello di grafite Campo di applicazione: acque di varia natura	EPA 6020 B 2014	Tecnica analitica: Digestione acida con acido nitrico, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico
	APAT-IRSA CNR 3010B + 3150 B1	Tecnica analitica: Mineralizzazione acida con sistema a microonde, determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS) Campo di applicazione: acque naturali e di scarico		
	UNI EN ISO 17294-2:2016	Tecnica analitica: Digestione acida mediante microonde, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico		
<b>Ferro</b>	EPA Method 236.2	Tecnica analitica: Assorbimento atomico con fornello di grafite Campo di applicazione: acque di varia natura	EPA 6020 B 2014	Tecnica analitica: Digestione acida con acido nitrico, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico
	APAT-IRSA CNR 3010B + 3160 B	Tecnica analitica: Mineralizzazione acida con sistema a microonde, determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS) Campo di applicazione: acque naturali, scarico		

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 12 di 59**

	UNI EN ISO 17294	Tecnica analitica: Digestione acida mediante microonde, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico		
<b>Manganese</b>	EN ISO 15587-1,2 + UNI EN ISO 17294-2:2016	Tecnica analitica: Digestione con acqua regia o con acido nitrico, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico	EPA 6020 B 2014	Tecnica analitica: Digestione acida con acido nitrico, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico
	APAT-IRSA CNR 3010 B + 3190 B	Tecnica analitica: Mineralizzazione acida con sistema a microonde, determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS) Campo di applicazione: acque naturali e di scarico		
<b>Mercurio</b>	APAT-IRSA CNR 3200 A1	Tecnica analitica: ossidazione per via umida e determinazione per spettrometria di assorbimento atomico a vapori freddi (CV-AAS) Campo di applicazione: acque naturali e di scarico	EPA 6020 B 2014	Tecnica analitica: Digestione acida con acido nitrico, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico
	UNI EN ISO 12846:2013 METODO CON ARRICCHIMENTO	Tecnica analitica: spettrometria di assorbimento atomico (AAS) con arricchimento Campo di applicazione: acqua potabile, superficiale, sotterranea, di pioggia e di scarico		

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 13 di 59**

	UNI EN ISO 12846:2013 METODO SENZA ARRICCHIMENTO	Tecnica analitica: spettrometria di assorbimento atomico (AAS) senza arricchimento Campo di applicazione: acqua potabile, superficiale, sotterranea, di pioggia e di scarico		
	UNI EN ISO 17294:2016	Tecnica analitica: Digestione acida mediante microonde, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque di varia natura		
<b>Nichel</b>	UNI EN ISO 17294- 2:2016	Tecnica analitica: Digestione acida mediante microonde, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico	EPA 6020 B 2014	Tecnica analitica: Digestione acida con acido nitrico, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico
<b>Piombo</b>	EN ISO 15587-1,2 + UNI EN ISO 17294-2:2016	Tecnica analitica: Digestione con acqua regia o con acido nitrico, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico	EPA 6020 B 2014	Tecnica analitica: Digestione acida con acido nitrico, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico
	APAT-IRSA CNR 3010 B + 3230 B	Tecnica analitica: Mineralizzazione acida con sistema a microonde, determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS) Campo di applicazione: acque naturali e di scarico		

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 14 di 59**

<b>Rame</b>	EN ISO 15587-1,2 + UNI EN ISO 17294-2:2016	Tecnica analitica: Digestione con acqua regia o con acido nitrico, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico	EPA 6020 B 2014	Tecnica analitica: Digestione acida con acido nitrico, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico
	APAT-IRSA CNR 3010 B + 3250 B	Tecnica analitica: Mineralizzazione acida con sistema a microonde, determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS) Campo di applicazione: acque naturali e di scarico		
<b>Selenio</b>	UNI EN ISO 17294-2:2016	Tecnica analitica: Digestione acida mediante microonde, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico	EPA 6020 B 2014	Tecnica analitica: Digestione acida con acido nitrico, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico
<b>Stagno</b>	EN ISO 15587-1,2 + UNI EN ISO 17294-2:2016	Tecnica analitica: Digestione con acqua regia o con acido nitrico, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico	EPA 6020 B 2014	Tecnica analitica: Digestione acida con acido nitrico, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico
	APAT-IRSA 3020	Tecnica analitica: ICP-OES Campo di applicazione: acque reflue, superficiali, di falda e potabili		
<b>Vanadio</b>	UNI EN 16170:2016	Tecnica analitica: ICP-OES Campo di applicazione: fanghi, rifiuti organici trattati e suolo	EPA 6020 B 2014	Tecnica analitica: Digestione acida con acido nitrico, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 15 di 59**

<b>Zinco</b>	UNI EN ISO 17294-2:2016	Tecnica analitica: Digestione acida mediante microonde, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico	EPA 6020 B 2014	Tecnica analitica: Digestione acida con acido nitrico, determinazione in ICP-MS Campo di applicazione: acque naturali, sotterranee, potabili, scarico
<b><u>Cromo VI</u></b>	<u>EPA 7199 1996</u>	<u>Tecnica analitica: Cromatografia ionica</u> <u>Campo di applicazione: acque potabili, sotterranee, di scarico industriale</u>	<u>APAT-IRSA CNR 3150 C</u>	<u>Tecnica analitica: spettrometria diretta del cromo (VI) mediante difenilcarbazide</u> <u>Campo di applicazione: acque naturali e di scarico</u>

**I metodi proposti risultano essere specifici o applicabili alla matrice da analizzare?**

☒ si

☐ no

**I parametri risultano essere tra gli analiti misurabili con i metodi proposti?**

☒ si

☐ no

In caso di risposta negativa allegare gli esiti della prova di validazione intralaboratorio della metodica, che ha permesso l'estensione della metodica indicata per quel parametro o quella matrice.

**Note: Il metodo UNI EN 16170:2016 per il parametro Vanadio non è applicabile alla matrice acque, pertanto per questo parametro non verrà eseguita la relazione di equivalenza.**

Scarichi idrici

Test ecotossicologici e microbiologici

Metodi di riferimento riportati nel Piano di Monitoraggio e Controllo della domanda di AIA presentata dalla Società Enipower Ferrara S.r.l. per la Centrale di Ferrara - ID 201/10122					<u>Metodo alternativo proposto</u>			
<u>Tipologia di prova</u>	<u>Nome o num. del metodo</u>	<u>Principio del metodo e campo d'applicazione</u>	<u>Criteri validazione del test</u>	<u>Incertezza estesa</u>	<u>Nome o num. del metodo</u>	<u>Principio del metodo e campo d'applicazione</u>	<u>Criteri di validazione del test</u>	<u>Incertezza estesa</u>
<b>Saggio di tossicità acuta</b>	APAT CNR IRSA 8020	Utilizza come risposta l'inibizione della mobilità della <i>Daphnia magna</i>	Non riportato dal metodo	Non riportato dal metodo	UNI EN ISO 6341:2013	Utilizza come risposta l'inibizione della mobilità della <i>Daphnia magna</i>	Validazione interna del metodo	Scarto tipo 0,054 mg/L

**NOTE:**

Il saggio di tossicità acuta mediante UNI EN ISO 6341:2013 viene eseguito presso l'unità operativa di Volpiano (TO)



Scarichi idrici

Costituenti inorganici non metallici

	Metodi di riferimento riportati nel del Piano di Monitoraggio e Controllo della domanda di AIA presentata dalla Società ENIPOWER S.r.l. per la Centrale di Ferrara - ID 201/10122					
Parametro	Nome o numero del metodo	Limite di rilevabilità	Limite di quantificazione	Limite di emissione	Incertezza estesa	
					100% del l.d.e	10% del l.d.e.
Ammonio	APAT IRSA 3030 Man 29 2003	0,1 mg/L	0,1 mg/L	15 mg/L	Da 1,47 mg/L a 1,5 mg/L	Da 0,147 mg/L a 0,15 mg/L
Solfuri	APAT-IRSA CNR 4160	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L	Non det.	Non det.
Cloruri	UNI EN ISO 10304-1:2009	0,1 mg/L	0,1 mg/L	1200 mg/L	Da 24 mg/L a 98,4 mg/L	Da 2,4 mg/L a 9,84 mg/L
	APAT-IRSA 4020	0,1 mg/L	0,1 mg/L		Da 40,8 mg/L a 276 mg/L	Da 4,08 mg/L a 27,6 mg/L

CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 18 di 59

<b>Cloro attivo libero</b>	Standard Method 4500-Cl E	-	-	0,2 mg/L	Non det.	Non det.
<b><u>Fosfati</u></b>	<u>EPA 300.0 1993</u>	<u>0,003 mg/L</u>	<u>0,69 mg/L</u>	=	<u>Non det.</u>	<u>Non det.</u>
<b><u>Cianuri</u></b>	<u>M.U. 2251 2008 metodo con test in cuvetta</u>	<u>0,005 mg/L</u>	<u>0,005 mg/L</u>	<u>0,5 mg/L</u>	<u>Da 0,1 mg/L a 0,2 mg/L</u>	<u>Da 0,01 mg/L a 0,02 mg/L</u>
	<u>M.U. 2251 2008 metodo in cromatografia ionica</u>					
	<u>M.U. 2251 2008 metodo in flusso continuo (FIA)</u>					
<b><u>Nitriti</u></b>	<u>EPA 300.0 1993</u>	<u>0,004 mg/L</u>	<u>0,36 mg/L</u>	<u>0,6 mg/L</u>	<u>0,006588 mg/L</u>	<u>Non det.</u>
<b><u>Fluoruri</u></b>	<u>EPA 300.0 1993</u>	<u>0,01 mg/L</u>	<u>0,26 mg/L</u>	<u>6 mg/L</u>	<u>0,00965 mg/L</u>	<u>Non det.</u>

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 19 di 59**

<u>Solfati</u>	<u>EPA 300.0 1993</u>	<u>0,02 mg/L</u>	<u>2,85 mg/L</u>	<u>1000 mg/L</u>	<u>125,49 m/L</u>	<u>12,549 m/L</u>
----------------	-----------------------	------------------	------------------	------------------	-------------------	-------------------

**Note:**

Tutti i dati riportati sono tratti dalla letteratura. I limiti di rilevabilità e di quantificazione sono quelli riportati nel metodo che nella maggior parte dei casi non specifica se si tratta di LOD o LOQ. L'incertezza estesa è calcolata considerando solo i dati di ripetibilità e/o riproducibilità riportati sul metodo, non considerando altre componenti (quali ad esempio la taratura); l'incertezza è probabilmente sottostimata.

Per il parametro Ammonio:

- Il metodo APAT IRSA 3030 Man 29 2003 riporta che il campo di applicazione, utilizzando un volume di iniezione di 25 µL, è compreso tra 0,1 e 10 mg/L per ammonio. Il metodo, inoltre, riporta dei dati di precisione ottenuti a partire da un esercizio di interconfronto condotto da 11 laboratori italiani qualificati appartenenti ad enti pubblici e privati. Questo esercizio è stato effettuato analizzando tre campioni multicomponenti sintetici di acque di pioggia e acque superficiali e un campione certificato NIST. Per Ammonio sono stati ottenuti valori di CV% che vanno da 4,9% a 5%.

Per il parametro Solfuri:

- Il metodo APAT-IRSA CNR 4160 risulta applicabile nell'intervallo di concentrazione 1-100 mg/L. Inoltre riporta che determinazioni effettuate da un singolo laboratorio su soluzioni sintetiche di acqua deionizzata contenente 10 mg/L di solfuro hanno fornito una precisione espressa come deviazione standard di 0,1 mg/L, e quindi un CV% di 1%. L'incertezza estesa sul limite di emissione e sul 10% del limite di emissione non è determinabile perché il valore risulta essere inferiore al limite di quantificazione.

Per il parametro Cloruri:

- Il metodo APAT-IRSA 4020 riporta che il campo di applicazione, utilizzando un volume di iniezione da 25 µL, è compreso tra 0,1 e 100 mg/L per cloruro; inoltre riporta che il metodo è stato validato per gli anioni più frequentemente analizzati (cloruro, nitrato e solfato) mediante un esercizio di interconfronto condotto da 11 laboratori italiani qualificati appartenenti ad enti pubblici e privati. Questo esercizio è stato effettuato analizzando due campioni multicomponenti sintetici, preparati per lo scopo, e due campioni certificati. Dall'analisi ANOVA dei dati si sono ottenuti per il parametro azoto nitrico CV% compresi tra 1,7% e 11,5%.
- Il metodo UNI EN ISO 10304-1:2009 riporta che il limite inferiore di applicazione è  $\geq 0,1$  mg/L e dipende dalla matrice e dalle interferenze. Il campo di lavoro può essere esteso a concentrazioni più basse (ad es.  $\geq 0,01$  mg/L) se viene applicato un appropriato pre-trattamento del campione e/o se viene

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 20 di 59**

utilizzato un rivelatore a ultravioletti (UV). Nella tabella A.3 dell'Annex A del metodo sono riportati dei dati di precisione derivanti da studi inter-laboratorio su diverse tipologie di acqua. Per i cloruri si riscontrano dei valori di CV% compresi tra 1% e 4,1%.

Per il parametro Cloro attivo libero:

- Il metodo Standard Method 4500-Cl E non riporta né limite di rilevabilità né limite di quantificazione e neppure dei dati di precisione, pertanto non è possibile eseguire una stima dell'incertezza sul limite di emissione e sul 10% del limite di emissione.

Per il parametro Cianuri:

- Il metodo MU 2251:2008 riporta che la concentrazione minima determinabile è pari a 0,005 mg/L espressi come CN. Inoltre riporta che per la stima della precisione sono state effettuate delle prove da 4 diversi laboratori. I risultati ottenuti da 3 prove replicate da ciascun laboratorio hanno fornito un CV% inferiore a 10% per concentrazioni pari a 50 µg/L e un CV% inferiore a 20% per concentrazioni pari a 10 µg/L.

Per il parametro Fosfati:

- Il metodo EPA 300.0 1993 met. A risulta applicabile nell'intervallo di concentrazione 0,69-23,1 mg/L. Per la stima della precisione si sono considerati i valori riportati in tabella 2A per le acque di scarico industriali e domestiche, ottenendo valori di CV% pari a 0,802%. Il parametro non è normato pertanto non è possibile stimare l'incertezza estesa sul limite di emissione e sul 10% di tale limite.

Per il parametro Nitriti:

- Il metodo EPA 300.0 1993 met. A risulta applicabile nell'intervallo di concentrazione 0,36-12,0 mg/L. Per la stima della precisione si sono considerati i valori riportati in tabella 2A per le acque di scarico industriali e domestiche, ottenendo valori di CV% pari a 0,55%. L'incertezza estesa sul 10% del limite di emissione non è determinabile perché il valore risulta essere inferiore al limite di quantificazione.

Per il parametro Fluoruri:

- Il metodo EPA 300.0 1993 met. A risulta applicabile nell'intervallo di concentrazione 0,26-8,49 mg/L. Per la stima della precisione si sono considerati i valori riportati in tabella 2A per le acque di scarico industriali e domestiche, ottenendo valori di CV% pari a 0,0804%. L'incertezza estesa sul 10% del limite di emissione non è determinabile perché il valore risulta essere inferiore al limite di quantificazione.

Per il parametro Solfati:

- Il metodo EPA 300.0 1993 met. A risulta applicabile nell'intervallo di concentrazione 2,85-95,0 mg/L. Per la stima della precisione si sono considerati i valori riportati in tabella 2A per le acque di scarico industriali e domestiche, ottenendo valori di CV% pari a 6,27%.

Scarichi idrici

Costituenti inorganici non metallici

Parametro	Nome o numero del metodo	Metodo alternativo proposto				
		Limite di rilevabilità	Limite di quantificazione	Limite di emissione	Incertezza estesa	
					100% del l.d.e	10% del l.d.e.
<b>Azoto ammoniacale</b>	APAT-IRSA CNR 4030 A2 manuale 29/2003	0,05 mg/L	0,1 mg/L	15 mg/L	1,05 mg/L	0,105 mg/L
<b>Solfuri</b>	APHA STANDARD METHOD 4500 S2 D	0,02 mg/L	0,1 mg/L	1 mg/L	Non det.	Non det.
<b>Cloruri</b>	EPA 9056 A 2007	0,071 mg/L	0,4 mg/L	1200 mg/L	86,4 mg/L	8,64 mg/L
<b>Cloro attivo libero</b>	APAT CNR IRSA 4080 Man 29 2003	0,007 mg/L	0,02 mg/L	0,2 mg/L	Non det.	Non det.
<b>Fosfati</b>	<u>APAT-IRSA CNR 4110</u> <u>A1 manuale 29/2003</u>	<u>0,02 mg/L</u>	<u>0,1 mg/L</u>	=	<u>Non det.</u>	<u>Non det.</u>

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 22 di 59**

<b><u>Cianuri</u></b>	<u>UNI EN ISO 14403-2:2013</u>	<u>0,00227 mg/L</u>	<u>0,005 mg/L</u>	<u>0,5 mg/L</u>	<u>Non det.</u>	<u>Non det.</u>
<b><u>Nitriti</u></b>	<u>APAT CNR IRSA 4050 A Man 29 2003</u>	<u>0,002 mg/L</u>	<u>0,01 mg/L</u>	<u>0,6 mg/L</u>	<u>0,0274 mg/L</u>	<u>Non det.</u>
<b><u>Fluoruri</u></b>	<u>EPA 9056 A 2007</u>	<u>0,0183 mg/L</u>	<u>0,1 mg/L</u>	<u>6 mg/L</u>	<u>0,7416 mg/L</u>	<u>Non det.</u>
<b><u>Solfati</u></b>	<u>EPA 9056 A 2007</u>	<u>0,241 mg/L</u>	<u>0,4 mg/L</u>	<u>1000 mg/L</u>	<u>135 mg/L</u>	<u>13,5 mg/L</u>

## Note

I dati riportati sono di origine sperimentale.

Il Limite di rilevabilità, inteso come MDL, è stato determinato e verificato secondo la metodica EPA.

Poiché l'incertezza estesa dei metodi di riferimento è calcolata considerando solo i dati di ripetibilità e/o riproducibilità riportati sul metodo, non considerando altre componenti (quali ad esempio la taratura) l'incertezza è probabilmente sottostimata; nello stesso modo viene calcolata l'incertezza estesa dei metodi alternativi proposti.

Precisiamo che Merieux Nutrisciences in Italia per la stima dell'incertezza segue il metodo metrologico descritto nella guida Eurachem "Guide to Quality in Analytical Chemistry" 2002 pubblicata in italiano dall'ISTISAN nel "Rapporto ISTISAN 03/30 – Quantificazione dell'incertezza nelle misure analitiche" e in alcuni casi l'approccio descritto dalla norma ISO 11352:2012 "Water Quality. Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data".

- Per Ammonio da dati di validazione è possibile affermare che l'incertezza estesa è circa il 14,5% del valore misurato; l'incertezza estesa è stata ottenuta sommando varie componenti tra cui: la ripetibilità del metodo, l'incertezza del volume, della taratura e del controllo punto curva.
- Per i Solfuri da dati di validazione è possibile affermare che l'incertezza estesa è circa il 14,5% del valore misurato; l'incertezza estesa è stata ottenuta sommando varie componenti tra cui: la ripetibilità del metodo, l'incertezza dalla taratura e del controllo punto curva.
- Per i Cloruri da dati di validazione è possibile affermare che l'incertezza estesa è circa il 14,8% del valore misurato; l'incertezza estesa è stata ottenuta sommando la riproducibilità all'interno del laboratorio e il bias del metodo.
- Per Cloro attivo libero da dati di validazione è possibile affermare che l'incertezza estesa è circa il 18% del valore misurato; l'incertezza estesa è stata ottenuta sommando varie componenti tra cui: la ripetibilità del metodo, l'incertezza del volume, della taratura e del controllo punto curva.
- Per Fosfati dai dati di validazione è possibile affermare che l'incertezza estesa è circa il 26,8% del valore misurato; l'incertezza estesa è stata ottenuta sommando varie componenti tra cui: la ripetibilità del metodo, l'incertezza del volume, della taratura e del controllo punto curva.
- Per i Cianuri dai dati di validazione è possibile affermare che l'incertezza estesa è circa il 7% del valore misurato; l'incertezza estesa è stata ottenuta sommando la riproducibilità all'interno del laboratorio e il bias del metodo.
- Per i Nitriti dai dati di validazione è possibile affermare che l'incertezza estesa è circa il 13,5% del valore misurato; l'incertezza estesa è stata ottenuta sommando varie componenti tra cui: la ripetibilità del metodo, l'incertezza del volume, della taratura e del controllo punto curva.
- Per Fluoruri dai dati di validazione è possibile affermare che l'incertezza estesa è circa il 19,8% del valore misurato; l'incertezza estesa è stata ottenuta sommando la riproducibilità all'interno del laboratorio e il bias del metodo.
- Per i Solfati dai dati di validazione è possibile affermare che l'incertezza estesa è circa il 10,5% del valore misurato; l'incertezza estesa è stata ottenuta sommando la riproducibilità all'interno del laboratorio e il bias del metodo.

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 24 di 59**

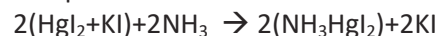
***Descrizione metodo APAT IRSA CNR 3030 manuale 29 2003 - Determinazione di cationi (sodio, ammonio, potassio, magnesio, calcio) mediante cromatografia ionica:***

Il metodo è basato sulla determinazione simultanea di specie cationiche mediante cromatografia ionica. Questa tecnica si basa sulla separazione degli analiti mediante colonna di scambio cationico in base alla loro affinità per la fase stazionaria.

Il riconoscimento degli analiti, rivelati mediante conduttimetro in linea, viene effettuato confrontando il tempo di ritenzione dei picchi del campione con il tempo di ritenzione di soluzioni di riferimento. La concentrazione viene determinata confrontando l'area del picco con la curva di taratura dell'analita costruita mediante una serie di soluzioni di riferimento a diverse concentrazioni.

***Descrizione metodo APAT IRSA CNR 4030 A2 manuale 29/2003 – Determinazione dell'azoto ammoniacale in acque mediante spettrofotometria:***

L'ammoniaca, (libera o idrolizzata) presente in un'acqua, reagisce con una soluzione alcalina di iodo-mercurato di potassio (reattivo di Nessler) per formare un complesso colorato secondo la reazione:



L'assorbanza del complesso colorato viene misurata alla lunghezza d'onda di 420 nm.

***Descrizione metodo APAT IRSA CNR 4160 manuale 29/2003 - Solfuro:***

Il metodo prevede l'ossidazione dello ione solfuro mediante una soluzione di iodio in presenza di acido cloridrico concentrato. L'eccesso di iodio viene titolato con una soluzione di tiosolfato di sodio.

***Descrizione metodo APHA STANDARD METHOD 4500 S2 D - Determinazione dei solfuri in acque mediante spettrofotometria:***

La dimetil-p-fenilendiammina forma con lo ione solfuro un composto denominato "blu di leuco"; questo viene poi ossidato a blu di metilene dallo ione Fe (III). Dall'assorbanza alla lunghezza d'onda di 664 nm, caratteristica del blu di metilene, si risale alla concentrazione di ioni solfuro nel campione. Il metodo è quello sviluppato da Hach-Lange sulla base della norma APHA 4500-S<sup>2-</sup> D alla quale il metodo stesso è conforme.

***Descrizione metodo APAT IRSA CNR 4020 manuale 29/2003 – Determinazione di anioni (fluoruro, cloruro, nitrito, bromuro, fosfato e solfato) mediante cromatografia ionica:***

Il metodo è basato sulla determinazione simultanea di specie anioniche mediante cromatografia ionica. Questa tecnica si basa sulla separazione degli analiti mediante colonna di scambio anionico in base alla loro affinità per la fase stazionaria. L'eluente, contenente gli analiti separati, passa poi attraverso un dispositivo di derivatizzazione chimica post-colonna detto soppressore che, scambiando protoni con la fase mobile, ha lo scopo di abbassare la conducibilità di fondo dell'eluente, per formazione dell'acido debole coniugato, e di esaltare il segnale dell'analita, che viene rivelato mediante un conduttimetro in linea.

Il riconoscimento degli analiti viene effettuato confrontando il tempo di ritenzione dei picchi del campione con il tempo di ritenzione di soluzioni di riferimento.



## **CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 25 di 59**

La concentrazione viene determinata confrontando l'area del picco con la curva di taratura dell'analita costruita mediante una serie di soluzioni di riferimento a diverse concentrazioni.

### ***Descrizione metodo UNI EN ISO 10304-1 2009 - Determinazione di anioni disciolti mediante cromatografia ionica in fase liquida - Parte 1: Determinazione di bromuri, cloruri, fluoruri, nitrati, nitriti, fosfati e solfati:***

Il campione viene pretrattato per rimuovere solidi, solfiti e ioni metallici, se necessario. Gli anioni di interesse (bromuro, cloruro, fluoruro, nitrato, nitrito, ortofosfato e solfato), sono separati mediante cromatografia liquida, applicando una resina a scambio anionico come fase stazionaria e soluzioni acquose di sali di acidi mono e dibasici deboli come eluenti per eluizione isocratica o gradiente. Il rilevamento viene effettuato utilizzando un rilevatore di conducibilità (CD).

### ***Descrizione metodo EPA 9056 A 2007 – Determination of inorganic anions by ion chromatography:***

Una piccola quantità di campione d'acqua è introdotta in un cromatografo ionico. Gli anioni sono separati e misurati usando un sistema composto da una precolonna, una colonna analitica, un suppressor device e un rilevatore conduttimetrico.

### ***Descrizione metodo Standard Method 4500-Cl E – Low-Level Amperometric Titration Method:***

Il cloro libero viene titolato a un pH compreso tra 6,5 e 7,5, intervallo in cui il cloro combinato reagisce lentamente. Il cloro combinato, a sua volta, viene titolato in presenza della giusta quantità di KI nell'intervallo di pH da 3,5 a 4,5. Quando si determina il cloro libero, il pH non deve essere maggiore di 7,5 perché la reazione diventa lenta a valori di pH più alti, né inferiore a 6,5 perché a valori di pH più bassi del cloro combinato può reagire anche in assenza di ioduro.

### ***Descrizione metodo APAT IRSA CNR 4080 manuale 29 2003 - Cloro attivo libero:***

Il metodo consente la determinazione del cloro libero ( $\text{OCl}_2$ ,  $\text{HOCl}$  e  $\text{Cl}_2(\text{aq})$ ) e combinato (monocloroammina, dicloroammina e tricloroammina).

Il cloro libero ossida immediatamente una soluzione di N,N-diethyl-p-fenilendiammina (DPD) a pH 6,2-6,5 con formazione di un composto colorato in rosso, la cui assorbanza viene misurata alla lunghezza d'onda di 510 nm. L'adozione di opportune varianti nella procedura, relativamente all'aggiunta di ioduro di potassio e alla sequenza impiegata nell'aggiunta dei reattivi, consente la determinazione anche delle clorammine oltre che del cloro libero.

### ***Descrizione metodo APAT IRSA CNR 4110 A1 manuale 29/2003 – Fosforo - Dosaggio del fosforo come ortofosfato solubile:***

Gli ioni ortofosfato reagiscono con il molibdato di ammonio ed il potassio antimonil tartrato, in ambiente acido, formando un eteropoliacido che viene ridotto con acido ascorbico a blu di molibdeno, intensamente colorato, la cui assorbanza viene misurata alla lunghezza d'onda di 882 nm.

### ***Descrizione metodo M.U. 2251 2008 – Determinazione dei Cianuri liberi e totali:***

Il campione viene trattato mediante digestione a caldo con decomposizione in condizioni acide dei cianocomplessi e successiva distillazione dell'acido cianidrico che attraversa una membrana di teflon e resta intrappolato nella soluzione di idrossido di sodio, messa in sede prima della distillazione. Tale soluzione è diluita

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 26 di 59**

riportandola a volume uguale a quello del campione iniziale e viene utilizzata poi per la misura finale.

**Descrizione UNI EN ISO 14403-2:2013 - Determinazione dei cianuri totali e liberi in matrici acquose mediante analisi in flusso continuo:**

Per la determinazione dei cianuri totali, il campione liquido è prima mescolato in un flusso continuo con acido fosforico, riscaldato a 140°C (distillazione in linea) e quindi irradiato con UV in modo da scindere i legami dei cianuri complessi. L'HCN formatosi è separato attraverso una membrana in Teflon e viene intrappolato in una soluzione di idrossido di sodio. Viene quindi fatto reagire con clorammina T per formare il cloruro di cianogeno che viene fatto reagire con una miscela di piridina e acido barbiturico; si forma un composto colorato rosso la cui assorbanza viene letta a 570 nm.

**Descrizione metodo APAT IRSA CNR 4050 A manuale 29/2003 - Determinazione dell'azoto nitroso in acque mediante spettrofotometria:**

A pH 2,0-2,5 la solfanilammide è diazotata dall'acido nitroso e il diazocomposto che ne risulta è copulato con la N-(1-naftil)-etilendiammina; si ottiene così un azocomposto di colore rosso porpora la cui assorbanza è misurata a 543 nm.

**Descrizione metodo EPA 300.0:1999 – Determinazione di anioni**

Un piccolo volume di campione, tipicamente 2-3 mL, viene introdotto in un cromatografo ionico ed eluito in colonna con un eluente. In colonna, gli anioni di interesse vengono separati, successivamente identificati e quantificati mediante un rilevatore conduttimetrico.

Scarichi Idrici

Costituenti organici

	Metodi di riferimento riportati nel Piano di Monitoraggio e Controllo della domanda di AIA presentata dalla Società Enipower Ferrara S.r.l. per la Centrale di Ferrara - ID 201/10122					
Parametro	Nome o numero del metodo	Limite di rilevabilità	Limite di quantificazione	Limite di emissione	Incertezza estesa	
					100% del l.d.e	10% del l.d.e.
<b>BOD<sub>5</sub></b>	APAT-IRSA CNR 5120 A DETERMINAZIONE DIRETTA	-	-	40 mg/L	12 mg/L	1,2 mg/L
	APAT-IRSA CNR 5120 B1 DETERMINAZIONE MEDIANTE DILUIZIONE, SENZA INOCULO	-	-			
	APAT-IRSA CNR 5120 B2 DETERMINAZIONE MEDIANTE DILUIZIONE, CON INOCULO	-	-			

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 28 di 59**

	UNI EN 1899-1	3 mg/L	3 mg/L		Da 8,72 mg/L a 19,76 mg/L	Da 0,872 mg/L a 1,976 mg/L
	UNI EN 1899-2	0,5 mg/L	0,5 mg/L		Da 2,16 mg/L a 14,4 mg/L	Da 0,216 mg/L a 1,44 mg/L
<b>Solventi clorurati</b>	UNI EN ISO 15680:2003	A partire da 0,00001 mg/L per i singoli analiti	-	I singoli analiti non sono normati. E' normata la somma dei solventi clorurati. Il limite di emissione sulla somma è pari a 1 mg/L.	Non det.	Non det.
	EPA 5021 A 2014 + EPA 8260 D 2017	-	-		Non det.	Non det.
<b>Idrocarburi totali</b>	UNI EN ISO 9377-2	0,1 mg/L	0,1 mg/L	5 mg/L	Da 0,3 mg/L a 1,41 mg/L	Da 0,03 mg/L a 0,141 mg/L
	APAT-IRSA 5160B2	0,05 mg/L	0,05 mg/L		0,7 mg/L	0,07 mg/L

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 29 di 59**

<b>BTEX</b>	ISO 17943:2016	0,00001 mg/L per i singoli analiti	Da 0,00001 mg/L a 0,00002 mg/L per i singoli analiti	Non det.	Non det.	Non det.
	UNI EN ISO 17943:2016	0,00001 mg/L per i singoli analiti	Da 0,00001 mg/L a 0,00002 mg/L per i singoli analiti		Non det.	Non det.
	APAT-IRSA 5140 SPAZIO DI TESTA STATICO	Da 0,0001 mg/L a 0,01 mg/L per i singoli analiti	Da 0,0001 mg/L a 0,01 mg/L per i singoli analiti		Non det.	Non det.
	APAT-IRSA 5140 SPAZIO DI TESTA DINAMICO	0,0001 mg/L per i singoli analiti	0,0001 mg/L per i singoli analiti		Non det.	Non det.
<b><u>Tensioattivi totali</u></b>	<u>APAT-IRSA CNR 5170</u>	=	=	<u>2 mg/L</u>	<u>Non det.</u>	<u>Non det.</u>

**Note:**

Tutti i dati riportati sono tratti dalla letteratura. I limiti di rilevabilità e di quantificazione sono quelli riportati nel metodo che nella maggior parte dei casi non specifica se si tratta di LOD o LOQ. L'incertezza estesa è calcolata considerando solo i dati di ripetibilità e/o riproducibilità riportati sul metodo, non considerando altre componenti (quali ad esempio la taratura); l'incertezza è probabilmente sottostimata.

Per il parametro BOD<sub>5</sub>:

- Il metodo APAT-IRSA CNR 5120 non riporta né LOD e nemmeno LOQ. Tutti i tre sottometodi indicano che per valutare la precisione del metodo è stato necessario impiegare una soluzione di riferimento di glucosio e acido glutammico. Lo scarto tipo ottenuto valutando i risultati di misura di 3 laboratori su 3 campioni ciascuno, per una concentrazione di circa 200 mg/L è di  $\pm 30$  mg/L, CV% pari a 15%.
- Il metodo UNI EN 1899-1 è applicabile a tutte le acque con domanda biochimica di ossigeno maggiore o uguale al limite di determinazione di 3 mg/l di ossigeno. Al paragrafo 10 vengono riportati dei dati di precisione per BOD<sub>5</sub> determinati mediante confronto inter laboratorio, in cui tre coppie di campioni sono state analizzate da 95 laboratori in 11 paesi. Per BOD<sub>5</sub> si è ottenuto un CV% compreso tra 10,9% e 24,7%.
- Il metodo UNI EN 1899-2 è applicabile a tutte le acque con domanda biochimica di ossigeno maggiore o uguale al limite di determinazione di 0,5 mg/l di ossigeno. Al paragrafo 9 vengono riportati dei dati di precisione per BOD<sub>5</sub> determinati tramite confronti inter laboratorio, in cui si sono ottenuti valori di CV% compresi tra 2,7% e 18%.

Per il parametro Solventi clorurati:

- Non è possibile eseguire una stima dell'incertezza estesa in quanto il parametro normato è dato dalla somma dei singoli analiti. L'incertezza della somma dei singoli solventi clorurati segue le normali leggi di propagazione dell'incertezza.
- Il metodo UNI EN ISO 15680 2003 indica che può essere raggiunto un limite di rilevabilità a partire da 10 ng/L.
- Il metodo EPA 5021 A 2014 + EPA 8260 D 2017 non fornisce limiti di rilevabilità e/o quantificazione.

Per il parametro Idrocarburi totali:

- Il metodo UNI EN ISO 9377-2 permette la determinazione dell'indice di idrocarburi in concentrazioni maggiori di 0,1 mg/L. Al punto 11 è riportata una tabella con i dati di precisione ottenuti da uno studio incrociato tra laboratori; sono stati ottenuti dei valori di CV% compresi tra 3 e 14,1%.
- Il metodo APAT-IRSA 5160 B2 è applicabile per concentrazioni in idrocarburi totali superiori a 0,05 mg/L. Il limite può essere abbassato a 0,01 mg/L se si dispone di un'apparecchiatura FT-IR e se si utilizzano celle di più elevato cammino ottico. Il metodo riporta, inoltre, che una serie di misure (n=5) effettuate su campioni di acque naturali a concentrazione di 0,3 mg/L ha fornito un CV% del 7%.

Per il parametro BTEX:

- Non è possibile eseguire una stima dell'incertezza estesa in quanto il parametro non è normato e nemmeno i singoli parametri.

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 31 di 59**

- I metodi ISO 17943:2016 e UNI EN ISO 17943:2016 riportano che il limite di rilevabilità dipende dalla matrice, dallo specifico composto da analizzare e dalla sensibilità dello spettrometro di massa. Per la maggior parte dei composti è di almeno 0,01 µg/L. I dati di convalida relativi a un intervallo di concentrazione compreso tra 0,02 µg/L e 2,6 µg/L sono stati dimostrati in uno studio interlaboratorio. Ulteriori dati di convalida derivati dal lavoro di standardizzazione mostrano l'applicabilità del metodo in un intervallo di concentrazione compreso tra 0,01 µg/L e 100 µg/L delle singole sostanze.
- Il metodo APAT CNR IRSA 5140 Man 29/2003 riporta che il metodo statico è utilizzabile per concentrazioni di ciascuno composto a partire da 10 µg/L. Per taluni composti, in particolari condizioni strumentali è possibile rilevare concentrazioni anche inferiori a 0,1 µg/L. Il metodo dinamico è in grado di rivelare concentrazioni di 0,1 µg/L di ogni singolo idrocarburo aromatico.

Per il parametro Tensioattivi totali:

- Non è possibile eseguire una stima dell'incertezza, perché il parametro normato è la somma dei tensioattivi anionici e dei tensioattivi non-ionici. Trattandosi di una somma l'incertezza segue le normali leggi di propagazione dell'incertezza.

Scarichi idrici

Costituenti organici

Parametro	Metodo alternativo proposto					
	Nome o numero del metodo	Limite di rilevabilità	Limite di quantificazione	Limite di emissione	Incertezza estesa	
					100% del l.d.e	10% del l.d.e.
<b>BOD<sub>5</sub></b>	APHA method 5210D:2017	5 mg/L	5 mg/L	40 mg/L	Non det.	Non det.
<b>Solventi clorurati</b>	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 D 2018	Da 0,00001 mg/L a 0,00004 mg/L per i singoli analiti	0,00005 mg/L per i singoli analiti	I singoli analiti non sono normati. E' normata la somma dei solventi clorurati. Il limite di emissione sulla somma è pari a 1 mg/L.	Non det.	Non det.
<b>Idrocarburi totali</b>	EPA 5021 A 2014 + EPA 8015 D 2003 + UNI EN ISO 9377-2:2002	Frazione C6-C10: 0,019 mg/L Frazione C10-C40: 0,007 mg/L	Frazione C6-C10: 0,035 mg/L Frazione C10-C40: 0,035 mg/L	5 mg/L	Non det.	Non det.
<b>BTEX</b>	EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 D 2018	Da 0,00001 mg/L a 0,00004 mg/L per i singoli analiti	0,00005 mg/L per i singoli analiti	Non det.	Non det.	Non det.



**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 33 di 59**

<b><u>Tensioattivi totali</u></b>	<u>MP 1458 rev.2 2022 + APAT-IRSA CNR 5170 + APAT-IRSA CNR 5180</u>	=	=	<u>2 mg/L</u>	<u>Non det.</u>	<u>Non det.</u>
-----------------------------------	---	---	---	---------------	-----------------	-----------------

**Note**

I dati riportati sono di origine sperimentale.

Il Limite di rilevabilità, inteso come MDL, è stato determinato e verificato secondo la metodica EPA.

Poiché l'incertezza estesa dei metodi di riferimento è calcolata considerando solo i dati di ripetibilità e/o riproducibilità riportati sul metodo, non considerando altre componenti (quali ad esempio la taratura) e di conseguenza l'incertezza è probabilmente sottostimata; nello stesso modo viene calcolata l'incertezza estesa dei metodi alternativi proposti.

Precisiamo che Merieux Nutrisciences in Italia per la stima dell'incertezza segue il metodo metrologico descritto nella guida Eurachem "Guide to Quality in Analytical Chemistry" 2002 pubblicata in italiano dall'ISTISAN nel "Rapporto ISTISAN 03/30 – Quantificazione dell'incertezza nelle misure analitiche" e in alcuni casi l'approccio descritto dalla norma ISO 11352:2012 "Water Quality. Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data".

- Per il BOD5 da dati di validazione è possibile affermare che l'incertezza estesa è circa il 9,76% del valore misurato; l'incertezza estesa è stata ottenuta sommando varie componenti tra cui: la ripetibilità del metodo, misure di massa, volume, temperatura e pressione.
- Per i solventi clorurati determinati con metodo EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 D 2018: i singoli parametri non sono normati, pertanto non è possibile eseguire una stima dell'incertezza sul valore limite di emissione delle somme, perché l'incertezza del parametro "somma" segue le regole della propagazione dell'incertezze e quindi è dato dalla radice quadrata della somma dei quadrati delle singole incertezze dei singoli parametri coinvolti nelle somme. Tuttavia da dati di validazione è possibile affermare che l'incertezza estesa di ogni singolo analita varia da un minimo di 17,2% e un massimo di 39% del valore misurato. L'incertezza estesa è stata ottenuta sommando varie componenti tra cui: la ripetibilità del metodo, l'incertezza dalla taratura, del volume e del controllo del punto curva.
- Per gli Idrocarburi totali i singoli parametri non sono normati, pertanto non è possibile eseguire la determinazione dell'incertezza sul valore limite di emissione delle somme, perché l'incertezza del parametro "somma" segue le regole della propagazione dell'incertezze e quindi è dato dalla radice quadrata della somma dei quadrati delle singole incertezze dei singoli parametri coinvolti nelle somme. Tuttavia da dati di validazione è possibile affermare che l'incertezza estesa è circa il 34% del valore misurato per la frazione C6-C10 e circa il 21% del valore misurato. L'incertezza estesa è stata ottenuta sommando varie componenti tra cui: la ripetibilità del metodo, l'incertezza dalla taratura, del volume e del controllo del punto curva
- Per i BTEX determinati con metodo EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 D 2018 i singoli parametri non sono normati, pertanto non è possibile eseguire la determinazione dell'incertezza sul valore limite di emissione delle somme, perché l'incertezza del parametro "somma" segue le regole della propagazione dell'incertezze e quindi è dato dalla radice quadrata della somma dei quadrati delle singole incertezze dei singoli parametri coinvolti nelle

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 34 di 59**

somme. Tuttavia da dati di validazione è possibile affermare che l'incertezza estesa di ogni singolo analita varia per ogni singolo analita da un minimo di 17,2% e un massimo di 39% del valore misurato. L'incertezza estesa è stata ottenuta sommando varie componenti tra cui: la ripetibilità del metodo, l'incertezza dalla taratura, del volume e del controllo del punto curva.

- Per i tensioattivi totali i singoli parametri (tensioattivi anionici, cationici e tensioattivi non ionici) non sono normati, pertanto non è possibile eseguire una stima dell'incertezza sul valore limite di emissione delle somme, perchè l'incertezza del parametro "somma" segue le regole della propagazione delle incertezze e quindi è dato dalla radice quadrata della somma dei quadrati delle singole incertezze dei singoli parametri coinvolti nelle somme. Tuttavia da dati di validazione è possibile affermare che l'incertezza estesa per i tensioattivi anionici analizzati con il metodo APAT CNR IRSA 5170 è pari a circa il 38% del valore misurato e l'incertezza estesa dei tensioattivi non ionici analizzati con il metodo APAT CNR IRSA 5180 è pari a circa il 13% del valore misurato per concentrazioni inferiori a 0,3 mg/L ed è pari a circa il 3% del valore misurato per concentrazioni superiori a 0,3 mg/L. L'incertezza estesa è stata ottenuta sommando varie componenti tra cui: la ripetibilità del metodo, componenti di incertezza legate ad effetti sistematici sul volume, al controllo punto curva e l'incertezza della taratura.

***Descrizione metodo APAT IRSA CNR 5120 manuale 29 2003 metodo A – Richiesta biochimica di ossigeno - Determinazione diretta:***

Il metodo si basa sulla determinazione dell'ossigeno disciolto nel campione da analizzare prima e dopo incubazione di cinque giorni, al buio e alla temperatura di 20°C. La differenza tra le due determinazioni dà il valore del BOD<sub>5</sub> del campione, espresso in mg/L di ossigeno.

***Descrizione metodo APAT IRSA CNR 5120 manuale 29 2003 metodo B1 – Richiesta biochimica di ossigeno - Determinazione mediante diluizione, senza inoculo:***

Il metodo si basa sulla determinazione dell'ossigeno disciolto nel campione da analizzare, opportunamente diluito, prima e dopo una incubazione al buio e alla temperatura di 20°C di cinque giorni. La differenza tra le due determinazioni, moltiplicata per il fattore di diluizione, dà il valore del BOD<sub>5</sub> del campione in esame, espresso in mg/L di ossigeno.

***Descrizione metodo APAT IRSA CNR 5120 manuale 29 2003 metodo B2 – Richiesta biochimica di ossigeno - Determinazione mediante diluizione, senza inoculo:***

Il metodo si basa sulla determinazione dell'ossigeno disciolto nel campione da analizzare, opportunamente diluito e inoculato, prima e dopo una incubazione di 5 giorni al buio alla temperatura di 20°C. La differenza tra le due determinazioni, moltiplicata per il fattore di diluizione, dà il valore del BOD<sub>5</sub> del campione in esame, espresso in mg/L di ossigeno.

***Descrizione metodo UNI EN 1899-1:2001 – Determinazione della domanda biochimica di ossigeno dopo n giorni (BOD<sub>n</sub>) - Metodo con diluizione e inoculo con aggiunta di alliltiurea:***

Pretrattamento del campione di acqua da analizzare e diluizione con quantità variabili di acqua di diluizione, ricca di ossigeno disciolto e contenente un inoculo di microrganismi aerobici, con soppressione della nitrificazione.

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 35 di 59**

Incubazione a 20 °C per un periodo definito, 5 d o 7 d, in una bottiglia riempita completamente e tappata. Determinazione della concentrazione di ossigeno disciolto, prima e dopo l'incubazione. Calcolo della massa di ossigeno consumato al litro di campione.

***Descrizione metodo UNI EN 1899-2:2000 – Determinazione della domanda biochimica di ossigeno dopo n giorni (BOD<sub>n</sub>) - Metodo per campioni non diluiti***

Lasciare equilibrare a 20 °C il campione di acqua da analizzare, facendo seguire, se necessario, l'aerazione. L'incubazione avviene a 20 °C per un periodo di tempo definito (5 giorni o 7 giorni), al buio ed in una bottiglia completamente riempita e tappata. Si determina la concentrazione di ossigeno disciolto prima e dopo l'incubazione. Si calcola la massa di ossigeno consumato al litro di campione.

***Descrizione metodo APHA standard method 5210 D - Determinazione del BOD<sub>5</sub> in acqua mediante metodo respirometrico:***

La determinazione del BOD mediante il metodo respirometrico si basa su una misura di pressione eseguita testando il campione in un sistema chiuso (respirometro), a temperatura e agitazione costanti. I microorganismi presenti nel campione convertono l'ossigeno a disposizione in anidride carbonica. Il sistema respirometrico è provvisto di un idoneo adsorbente di biossido di carbonio, l'idrossido di sodio in questo caso, che reagendo chimicamente con la CO<sub>2</sub> forma carbonato di sodio. In questo modo la CO<sub>2</sub> viene rimossa dalla fase gassosa rendendo possibile la misurazione di un decremento di pressione dovuto al consumo (respirazione) dell'ossigeno.

***Descrizione metodo UNI EN ISO 15680:2003 – Determinazione gascromatografica in un certo numero di idrocarburi aromatici monociclici, naftalene, e diversi composti clorurati, mediante estrazione ed intrappolamento e desorbimento termico:***

La norma descrive le modalità di determinazione di composti organici volatili presenti in acque mediante isolamento con la tecnica di estrazione ed intrappolamento e gascromatografia.

***Descrizione metodo EPA 5021 A 2014 + EPA 8260 D 2017 per solventi organici aromatici, composti organici azotati e composti organici clorurati:***

Il metodo permette di determinare composti organici volatili in acque sotterranee, acque superficiali, fanghi acquosi, acque di scarico, eluati mediante gascromatografia accoppiata ad uno spettrometro di massa (GC/MS). Il sistema spazio di testa statico (5021) consiste nel riscaldamento del campione in un forno ed iniezione di una parte dell'atmosfera sviluppatasi nel sistema gascromatografico.

***Descrizione metodo ISO 17943:2016 – Water quality — Determination of volatile organic compounds in water — Method using headspace solid-phase micro-extraction (HS-SPME) followed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS):***

Gli analiti da determinare vengono estratti dallo spazio di testa sopra il campione d'acqua mediante microestrazione in fase solida (SPME) secondo il loro equilibrio di distribuzione. Vengono utilizzate fibre di estrazione la cui superficie è rivestita con idonei adsorbenti. Dopo l'estrazione, la fibra SPME viene rimossa dalla fiala del campione (fiala dello spazio di testa) e introdotta nell'iniettore di un gascromatografo. Gli analiti vengono trasferiti alla colonna capillare mediante desorbimento termico. Le sostanze vengono separate e rilevate mediante GC-MS.

***Descrizione metodo APAT IRSA CNR 5140 manuale 29 2003 – Solventi organici aromatici:***

Il metodo prevede la determinazione dei solventi organici aromatici in campioni acquosi mediante gascromatografia accoppiata a: a) spazio di testa statico (HS); b) spazio di testa dinamico ("Purge & trap"). Soltanto i composti scarsamente solubili in acqua, relativamente volatili, tendono ad occupare lo spazio di testa e quindi possono essere trasferiti nel gascromatografo; in tal modo è possibile minimizzare eventuali interferenze e/o contaminazioni della colonna gascromatografica e del rivelatore.

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 36 di 59**

- *Spazio di testa statico:*

L'analisi in spazio di testa statico consiste nell'analisi della fase vapore del campione, in equilibrio con la fase liquida, in una fiala ("vial") riscaldata a temperatura costante. La distribuzione dei composti organici tra le due fasi dipende dalla temperatura, dalla tensione di vapore dei singoli composti, dall'influenza della matrice del campione sui coefficienti di attività degli analiti e dal rapporto tra il volume dello spazio di testa e il volume di liquido nella fiala. Anche l'aggiunta di un sale solubile fino a saturazione può influire su detta distribuzione. Nel metodo proposto il campione acquoso, prelevato direttamente dal recipiente utilizzato per il prelievo, viene introdotto in fiale di adeguato volume che vengono chiuse ermeticamente e poste in termostato ad una temperatura e per un tempo definiti; un certo volume di fase vapore viene quindi iniettato in un gascromatografo munito di una colonna contenente una fase stazionaria di media polarità e di un rivelatore a ionizzazione di fiamma di idrogeno (FID). L'identificazione degli idrocarburi aromatici presenti è fatta in base ai tempi di ritenzione dei diversi picchi, avendo cura di mantenere costante la portata del gas di trasporto e badando all'accuratezza delle temperature del forno individuate per l'analisi. Le determinazioni quantitative si basano sul confronto fra le aree dei picchi ottenuti iniettando il campione e le aree dei picchi prodotti da soluzioni di taratura.

- *Spazio di testa dinamico:*

L'analisi in spazio di testa dinamico, proposta in alternativa, consente di raggiungere elevate sensibilità. Il metodo prevede l'estrazione dalla matrice acquosa di sostanze organiche volatili, con bassa solubilità in acqua, mediante il gorgogliamento di un gas inerte in un determinato volume di campione. I composti così estratti vengono intrappolati in un apposito materiale adsorbente. Terminata l'estrazione, la trappola viene riscaldata e gli analiti sono trascinati da un flusso di gas inerte in testa alla colonna cromatografica, separati e quindi rivelati da un rivelatore FID oppure da uno più selettivo quale quello a fotoionizzazione (PID), sensibile ai legami multipli. Successivamente gli analiti vengono identificati mediante i tempi di ritenzione e quantificati in modo del tutto analogo al metodo precedente. Con opportune scelte tecniche, il sistema analitico può essere reso idoneo alla determinazione contemporanea di "solventi organici aromatici" e "solventi clorurati".

***Descrizione metodo EPA 5030 C 2003 + EPA 8260 D 2018 – Determinazione di composti organici volatili in acqua mediante GC-MS con estrazione in spazio di testa dinamico (purge&trap)***

Il metodo permette di determinare composti organici volatili nelle acque mediante gascromatografia accoppiata ad uno spettrometro di massa (GC/MS). La tecnica dello spazio di testa dinamico prevede che gli inquinanti contenuti nel campione acquoso sono allontanati mediante spurgo con gas inerte e successivamente intrappolati in un materiale adsorbente (purge and trap) che per riscaldamento rilascia gli analiti stessi. L'atmosfera ottenuta è iniettata in un sistema GC-MS.

***Descrizione metodo UNI EN ISO 9377-2 - Determinazione dell'indice di idrocarburi - Metodo mediante estrazione con solvente e gascromatografia:***

Il campione d'acqua è estratto con un agente di estrazione. Le sostanze polari sono rimosse mediante purificazione su Florisil. L'aliquota purificata è analizzata mediante cromatografia capillare utilizzando una colonna non polare e un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID). È misurata l'area di picchi totale tra n-

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 37 di 59**

decano e n-tetracontano. La concentrazione di olio minerale è quantificata a fronte di un campione di riferimento esterno consistente di due oli minerali specificati, ed è calcolato l'indice di idrocarburi.

***Descrizione metodo APAT IRSA CNR 5160 B2 manuale 29 2003 - Idrocarburi totali – Determinazione mediante spettrofotometria infrarossa:***

Il metodo si basa sulla determinazione degli idrocarburi totali mediante spettrofotometria di assorbimento all'infrarosso (IR). Il campione di acqua, preventivamente acidificato, viene estratto con 1,1,2-triclorotrifluoroetano; la fase organica viene fatta percolare attraverso una colonna di gel di silice per eliminare le sostanze polari coestratte. Dalla misura dell'area nella regione compresa tra 3015 cm<sup>-1</sup> e 2800 cm<sup>-1</sup> si ricava la concentrazione degli idrocarburi totali mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni di riferimento (esadecano, iso-ottano) a concentrazioni note comprese nel campo di indagine analitico.

***Descrizione del metodo EPA 5021 A 2014 + EPA 8015 D 2003 + UNI EN ISO 9377-2:2002:***

La determinazione degli idrocarburi più leggeri, che cadono nell'intervallo C6 – C10 (GRO) prevede l'utilizzo di un sistema spazio di testa statico accoppiato a GC-FID. Il campione è scaldato a 80 °C per 40 min al fine di permettere che il sistema raggiunga l'equilibrio, un'aliquota della fase gassosa sviluppatasi è iniettata in un gascromatografo munito di colonna capillare adatta all'analisi di solventi volatili e gli idrocarburi presenti sono rivelati mediante FID.

Per la determinazione della frazione più pesante il campione d'acqua è estratto con n-esano le sostanze polari sono rimosse mediante purificazione con florisil. L'estratto purificato è analizzato in gascromatografia con rivelatore FID. Viene quantificata l'area dei picchi compresi tra n-decano e n-tetracontano. La quantificazione avviene a fronte di un materiale di riferimento esterno. Gli idrocarburi totali corrispondono alla somma della frazione volatile e della frazione estraibile.

***Descrizione metodo APAT CNR IRSA 5170 Man 29 2003 - Tensioattivi anionici:***

I tensioattivi anionici formano con il blu di metilene (colorante cationico) un sale di colore blu che viene estratto quantitativamente in cloroformio. L'assorbanza della fase cloroformica è proporzionale alla concentrazione del tensioattivo anionico e viene misurata, per via spettrofotometrica, alla lunghezza d'onda di 650 nm.

***Descrizione metodo MP 1458 rev.2 2022 + APAT-IRSA CNR 5170 + APAT-IRSA CNR 5180 – Determinazione di tensioattivi totali mediante calcolo:***

Il metodo consente il calcolo dei tensioattivi totali nelle acque intesi come somma dei vari tipi di tensioattivi determinati analiticamente.

La somma può essere effettuata considerando solo i tensioattivi anionici determinati con il metodo APAT CNR IRSA 5170 Man 29 2003 e i tensioattivi non ionici determinati con il metodo APAT CNR IRSA 5180 Man 29 2003; oppure può essere effettuata sommando a questi anche i tensioattivi cationici determinati secondo il metodo MP-1458. Il tipo di somma dipende dalla richiesta del cliente e dallo scopo dell'analisi.

Scarichi Idrici  
Metalli

	Metodi di riferimento riportati nel Piano di Monitoraggio e Controllo della domanda di AIA presentata dalla Società Enipower Ferrara S.r.l. per la Centrale di Ferrara - ID 201/10122					
Parametro	Nome o numero del metodo	Limite di rilevabilità	Limite di quantificazione	Limite di emissione	Incertezza estesa	
					100% del l.d.e	10% del l.d.e.
Alluminio	UNI EN ISO 17294-2:2016	-	0,001 mg/L	1 mg/L	Non det.	Non det.
	APAT-IRSA 3020	Da 0,03 mg/L a 0,04 mg/L a seconda della lunghezza d'onda	-		0,248 mg/L	Non det.
Antimonio	APAT-IRSA CNR 3010 B + 3060 A	0,001 mg/L	0,005 mg/L	Non det.	Non det.	Non det.
	UNI EN ISO 17294-2:2016	-	0,0002 mg/L		Non det.	Non det.

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 39 di 59**

<b>Arsenico</b>	APAT-IRSA 3010 B +3080 A	0,0001 mg/L	0,0005 mg/L	0,5 mg/L	0,1 mg/L	0,01 mg/L
	APAT-IRSA 3010 B +3080 B	0,008 mg/L	0,04 mg/L		0,14 mg/L	Non det.
	UNI EN ISO 17294- 2:2016	-	0,0001 mg/L		Da 0,034 mg/L a 0,072 mg/L	Da 0,0034 mg/L a 0,0072 mg/L
<b>Bario</b>	UNI EN ISO 17294- 2:2016	-	Da 0,0005 mg/L a 0,003 mg/L a seconda dell'isotopo	20 mg/L	Da 1 mg/L a 1,6 mg/L	Da 0,1 mg/L a 0,16 mg/L
	APAT-IRSA 3020	Da 0,001 mg/L a 0,004 mg/L a seconda della lunghezza d'onda	-		Da 0,64 mg/L a 2,72 mg/L	Da 0,064 mg/L a 0,272 mg/L
<b>Boro</b>	EN ISO 15587-1,2 + UNI EN ISO 17294-2	-	0,001 mg/L	2 mg/L	Non det.	Non det.

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 40 di 59**

<b>Boro</b>	APAT-IRSA 3010 + APAT-IRSA 3020	Da 0,001 mg/L a 0,006 mg/L a seconda della lunghezza d'onda	-	2 mg/L	Da 0,524 mg/L a 0,652 mg/L	Da 0,0524 mg/L a 0,0652 mg/L
	EN ISO 15587-1, 2 + UNI EN ISO 11885	-	Da 0,005 mg/L a 0,024 mg/L per orientamento assiale; da 0,004 mg/L a 0,01 mg/L per orientamento radiale		0,116 mg/L	0,0116 mg/L
<b>Cadmio</b>	EN ISO 15587-1,2 + UNI EN ISO 17294- 2:2016	-	Da 0,0001mg/L a 0,0005 mg/L a seconda dell'isotopo	0,02 mg/L	Da 0,00164 mg/L a 0,00432 mg/L	Da 0,000164 mg/L a 0,000432 mg/L
	APAT-IRSA CNR 3010 + 3120 B	0,00002 mg/L	0,0001 mg/L		Da 0,00264 mg/L a 0,00532 mg/L	Da 0,000264 mg/L a 0,000532 mg/L
<b>Cromo Totale</b>	US EPA Method 218.2	0,001 mg/L	0,005 mg/L	2 mg/L	Da 0,0168 mg/L a 0,0416 mg/L	Non det.



**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 41 di 59**

<b>Cromo Totale</b>	APAT-IRSA CNR 3010B + 3150 B1	0,0002 mg/L	0,001 mg/L	2 mg/L	Da 0,152 mg/L a 0,388 mg/L	Da 0,0152 mg/L a 0,0388 mg/L
	UNI EN ISO 17294- 2:2016	-	Da 0.0001 mg/L a 0.005 mg/L a seconda dell'isotopo		Da 0,136 mg/L a 0,348 mg/L	Da 0,0136 mg/L a 0,0348 mg/L
<b>Ferro</b>	EPA Method 236.2	0,001 mg/L	0,005 mg/L	2 mg/L	Non det.	Non det.
	APAT-IRSA CNR 3010B + 3160 B	0,0002 mg/L	0,001 mg/L		Da 0,156 mg/L a 0,476 mg/L	Da 0,0156 mg/L a 0,0476 mg/L
	UNI EN ISO 17294	-	0,005 mg/L		Non det.	Non det.
<b>Manganese</b>	EN ISO 15587-1,2 + UNI EN ISO 17294- 2:2016	-	0,0001 mg/L	2 mg/L	Da 0,116 mg/L a 0,14 mg/L	Da 0,0116 mg/L a 0,014 mg/L

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 42 di 59**

<b>Manganese</b>	APAT-IRSA CNR 3010 B + 3190 B	0,00005 mg/L	0,0005 mg/L	2 mg/L	Da 0,044 mg/L a 0,104 mg/L	Da 0,0044 mg/L a 0,0104 mg/L
<b>Mercurio</b>	APAT-IRSA CNR 3200 A1	0,0001 mg/L	0,0005 mg/L	0,005 mg/L	0,0021 mg/L	Non det.
	UNI EN ISO 12846:2013 METODO CON ARRICCHIMENTO	-	0,00001 mg/L		Da 0,00007 mg/L a 0,00014 mg/L	Da 0,000007 mg/L a 0,000014 mg/L
	UNI EN ISO 12846:2013 METODO SENZA ARRICCHIMENTO	-	0,00005 mg/L		Da 0,00018 mg/L a 0,00023 mg/L	Non det.
	UNI EN ISO 17294:2016	-	0,00005 mg/L		Non det.	Non det.
<b>Nichel</b>	UNI EN ISO 17294- 2:2016	-	0.0001 mg/L	2 mg/L	Da 0,156 mg/L a 0,292 mg/L	Da 0,0156 mg/L a 0,0292 mg/L

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 43 di 59**

<b>Piombo</b>	EN ISO 15587-1,2 + UNI EN ISO 17294- 2:2016	-	Da 0,0001 mg/L a 0,0002 mg/L a seconda dell'isotopo	0,2 mg/L	Da 0,014 mg/L a 0,0188 mg/L	Da 0,0014 mg/L a 0,00188 mg/L
	APAT-IRSA CNR 3010 B + 3230 B	0,0002 mg/L	0,001 mg/L		Da 0,0532 mg/L a 0,0712 mg/L	Da 0,00532 mg/L a 0,00712 mg/L
<b>Rame</b>	EN ISO 15587-1,2 + UNI EN ISO 17294- 2:2016	-	0,0001 mg/L	0,1 mg/L	Da 0,0068 mg/L a 0,007 mg/L	Da 0,00068 mg/L a 0,0007 mg/L
	APAT-IRSA CNR 3010 B + 3250 B	0,0002 mg/L	0,001 mg/L		Da 0,0054 mg/L a 0,0112 mg/L	Da 0,00054 mg/L a 0,00112 mg/L
<b>Selenio</b>	UNI EN ISO 17294- 2:2016	-	Da 0,0001 mg/L a 0,001 mg/L a seconda dell'isotopo	0,03 mg/L	Non det.	Non det.

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 44 di 59**

<b>Stagno</b>	EN ISO 15587-1,2 + UNI EN ISO 17294- 2:2016	-	0,001 mg/L	10 mg/L	Da 0,7 mg/L a 2,64 mg/L	Da 0,07 mg/L a 0,264 mg/L
	APAT-IRSA 3020	Da 0,02 mg/L a 0,1 mg/L a seconda della lunghezza d'onda	-		Da 0,2 mg/L a 0,76 mg/L	Da 0,02 mg/L a 0,076 mg/L
<b>Zinco</b>	UNI EN ISO 17294- 2:2016	-	0,001 mg/L	0,5 mg/L	Da 0,038 mg/L a 0,052 mg/L	Da 0,0038 mg/L a 0,0052 mg/L
<b><u>Cromo VI</u></b>	<u>EPA 7199 1996</u>	<u>0,0003 mg/L</u>	=	<u>0,2 mg/L</u>	<u>Da 0,0028</u> <u>mg/L a</u> <u>0,0108</u> <u>mg/L</u>	<u>Da</u> <u>0,00028</u> <u>mg/L a</u> <u>0,00108</u> <u>mg/L</u>

**Note:**

Tutti i dati riportati sono tratti dalla letteratura. I limiti di rilevabilità e di quantificazione sono quelli riportati nel metodo che nella maggior parte dei casi non specifica se si tratta di LOD o LOQ. L'incertezza estesa è calcolata considerando solo i dati di ripetibilità e/o riproducibilità riportati sul metodo, non considerando altre componenti (quali ad esempio la taratura); l'incertezza è probabilmente sottostimata.

Per il parametro Alluminio:

- Il metodo UNI EN ISO 17294-2:2016 riporta in tabella 1 un valore di limite di quantificazione pari a 1 µg/L. Nell'allegato C del metodo vengono riportati dei dati di performance provenienti da uno studio inter laboratorio su tre tipologie differenti di acqua. Per l'alluminio non vengono riportati dati di precisione, pertanto non è possibile eseguire una stima dell'incertezza sul limite di emissione e sul 10% del limite di emissione.
- Il metodo APAT-IRSA 3020 riporta in tabella 1 i limiti di rilevabilità, che per Alluminio corrispondono a 0,03 mg/L e 0,04 mg/L a seconda della lunghezza d'onda utilizzata. Nella tabella 5c vengono riportati dei dati di precisione su acqua di scarico. Per Alluminio viene riportato un CV% di 12,4%. Non è possibile eseguire una stima dell'incertezza sul 10% del limite di emissione, perché il valore risulta essere inferiore al limite di rilevabilità.

Per il parametro Antimonio:

- Il parametro non è normato, pertanto non è possibile eseguire una stima dell'incertezza sul limite di emissione e sul 10% del limite di emissione.
- Il metodo APAT-IRSA CNR 3060 A consente la determinazione dell'antimonio in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 5,0 a 50,0 µg/L. Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di antimonio pari a 5,0 µg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo di 1,0 µg/L.
- Il metodo UNI EN ISO 17294-2:2016 riporta in tabella 1 un valore di limite di quantificazione pari a 0,2 µg/L.

Per il parametro Arsenico:

- Il metodo APAT-IRSA CNR 3080 A consente la determinazione dell'arsenico nelle acque naturali (dolci e di mare), sotterranee, potabili e di scarico nell'intervallo di concentrazione compreso tra 0,5 e 10 µg/L. Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di arsenico di 0,5 µg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,1 µg/L. Prove effettuate (n=5) da tre laboratori, su soluzioni sintetiche di acqua deionizzata, in tutto il campo di applicazione indicato, hanno fornito valori del coefficiente di variazione,  $CV(\%) = (\text{scarto tipo}/\text{valore medio}) \cdot 100$ , inferiori al 10%.
- Il metodo APAT-IRSA CNR 3080 B consente la determinazione dell'arsenico nelle acque naturali e di scarico a concentrazioni comprese fra 0,04 e 0,6 mg/L. Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di arsenico pari a 0,04 mg/L, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,008 mg/L. Prove effettuate (n=7) da un solo laboratorio su soluzioni sintetiche di acqua deionizzata contenenti 0,04 mg/L hanno fornito un valore del coefficiente di variazione,  $[CV(\%) = (\text{scarto tipo}/\text{valore medio}) \cdot 100]$ , pari al 14%. Non è possibile eseguire una stima dell'incertezza sul 10% del limite di emissione perché il valore risulta essere inferiore al limite di quantificazione.

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 46 di 59**

- Il metodo UNI EN ISO 17294-2:2016 riporta in tabella 1 un valore di limite di quantificazione pari a 0,1 µg/L. Nell'allegato C del metodo vengono riportati dei dati di performance provenienti da uno studio inter laboratorio su tre tipologie differenti di acqua. Per l'arsenico vengono riportati dati di precisione compresi tra 3,4% e 7,2%.

Per il parametro Bario:

- Il metodo UNI EN ISO 17294-2:2016 riporta in tabella 1 un valore di limite di quantificazione pari a 0,5 µg/L e 3 µg/L a seconda dell'isotopo considerato. Nell'allegato C del metodo vengono riportati dei dati di performance provenienti da uno studio inter laboratorio su tre tipologie differenti di acqua. Per il bario vengono riportati dati di precisione compresi tra 2,5% e 4%.
- Il metodo APAT-IRSA 3020 riporta in tabella 1 i limiti di rilevabilità, che per Bario vanno da 0,001 mg/L a 0,004 mg/L a seconda della lunghezza d'onda utilizzata. Nella tabella 5c vengono riportati dei dati di precisione su acqua di scarico. Per Bario viene riportato un CV% di 1,6% e 6,8%.

Per il parametro Boro:

- Il metodo UNI EN ISO 17294-2:2016 riporta in tabella 1 un valore di limite di quantificazione pari a 1 µg/L. Nell'allegato C del metodo vengono riportati dei dati di performance provenienti da uno studio inter laboratorio su tre tipologie differenti di acqua. Per il boro non vengono riportati dati di precisione, pertanto non è possibile eseguire una stima dell'incertezza sul limite di emissione e sul 10% del limite di emissione.
- Il metodo APAT-IRSA 3020 riporta in tabella 1 i limiti di rilevabilità, che per Boro vanno da 0,001 mg/L a 0,006 mg/L a seconda della lunghezza d'onda utilizzata. Nella tabella 5c vengono riportati dei dati di precisione su acqua di scarico. Per Boro viene riportato un CV% di 13,1% e 16,3%.
- Il metodo UNI EN ISO 11885:2009 riporta in tabella 1 dei valori di LOQ che variano a seconda della lunghezza d'onda considerata e a seconda dell'orientamento della torca (radiale o assiale). Il metodo inoltre in tabella B.3 riporta valori di precisione per acque di scarico. Per Boro riporta un valore di CV% pari a 2,9%.

Per il parametro Cadmio:

- Il metodo UNI EN ISO 17294-2:2016 riporta in tabella 1 un valore di limite di quantificazione pari a 0,1 µg/L e 0,5 µg/L a seconda dell'isotopo considerato. Nell'allegato C del metodo vengono riportati dei dati di performance provenienti da uno studio inter laboratorio su tre tipologie differenti di acqua. Per il cadmio vengono riportati dati di precisione compresi tra 4,1% e 10,8%.
- Il metodo APAT-IRSA CNR 3120 B consente la determinazione del cadmio nell'intervallo di concentrazione da 0,1 a 4,0 µg/L. Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di cadmio pari a 0,1 µg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,02 µg/L. Il metodo riporta inoltre dati di precisione ottenuti mediante prove effettuate in quintuplicato in un circuito di interconfronto, da cui si sono ottenuti valori di CV% compresi tra 6,6% e 13,3%.

Per il parametro Cromo Totale:

- Il metodo US EPA Method 218.2 riporta come campo di applicazione 5-100 µg/L e un limite di rilevabilità di 1 µg/L. Il metodo, inoltre, riporta dei valori di precisione compresi tra 0,42% e 1,04%. Non è possibile eseguire una stima dell'incertezza sul 10% del limite di emissione perché il valore risulta essere inferiore al limite di quantificazione.

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 47 di 59**

- Il metodo APAT-IRSA CNR 3150 B1 consente la determinazione del cromo in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 1,0 a 20,0 µg/L. Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di cromo pari a 1,0 µg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,2 µg/L. Il metodo, inoltre, riporta che prove effettuate in quintuplicato, in un circuito di interconfronto, su soluzioni sintetiche in acqua deionizzata hanno fornito valori di CV% compresi tra 3,8% e 9,7%.
- Il metodo UNI EN ISO 17294-2:2016 riporta in tabella 1 un valore di limite di quantificazione pari a 0,1 µg/L e 5 µg/L a seconda dell'isotopo considerato. Nell'allegato C del metodo vengono riportati dei dati di performance provenienti da uno studio inter laboratorio su tre tipologie differenti di acqua. Per il cromo totale vengono riportati dati di precisione compresi tra 3,4% e 8,7%.

Per il parametro Ferro:

- Il metodo EPA Method 236.2 riporta come campo di applicazione 5-100 µg/L e un limite di rilevabilità di 1 µg/L. Il metodo non riporta dati di precisione, pertanto non è possibile eseguire una stima dell'incertezza sul limite di emissione e sul 10% del limite di emissione.
- Il metodo APAT-IRSA CNR 3160 B consente la determinazione del ferro nell'intervallo di concentrazione da 1,0 a 40,0 µg/L. Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di ferro pari a 1,0 µg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,2 µg/L. Tale limite dipende dalla matrice e dalle condizioni strumentali applicate; può essere leggermente migliorato aumentando il volume di campione iniettato. Il metodo inoltre riporta che prove effettuate in quintuplicato da quattro laboratori su soluzioni sintetiche in acqua deionizzata hanno fornito valori di CV% compresi tra 3,9% e 11,9%.
- Il metodo UNI EN ISO 17294-2:2016 riporta in tabella 1 un valore di limite di quantificazione pari a 5 µg/L. Nell'allegato C del metodo vengono riportati dei dati di performance provenienti da uno studio inter laboratorio su tre tipologie differenti di acqua. Per il ferro non vengono riportati dati di precisione, pertanto non è possibile eseguire una stima dell'incertezza sul limite di emissione e sul 10% del limite di emissione.

Per il parametro Manganese:

- Il metodo UNI EN ISO 17294-2:2016 riporta in tabella 1 un valore di limite di quantificazione pari a 0,1 µg/L. Nell'allegato C del metodo vengono riportati dei dati di performance provenienti da uno studio inter laboratorio su tre tipologie differenti di acqua. Per il manganese vengono riportati dati di precisione compresi tra 2,9% e 3,5%.
- Il metodo APAT-IRSA CNR 3190 B consente la determinazione del manganese in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 0,5 a 10,0 µg/L. Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di manganese pari a 0,5 µg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,05 µg/L. Il metodo, inoltre, riporta che prove effettuate in quintuplicato da quattro laboratori su soluzioni sintetiche in acqua deionizzata hanno fornito valori di CV% compresi tra 1,1% e 2,6%.

Per il parametro Mercurio:

- Il metodo APAT-IRSA CNR 3200 A1 consente la determinazione del mercurio totale nell'intervallo di concentrazione da 0,5 a 10,0 µg/L. Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di mercurio pari a 0,5 µg/L, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,10 µg/L. Il metodo inoltre riporta che prove effettuate da 3 laboratori su soluzioni sintetiche di acque deionizzata contenenti 1

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 48 di 59**

µg/L di mercurio hanno fornito valori di CV% pari al 21%. Non è possibile eseguire una stima dell'incertezza sul 10% del limite di emissione perché il valore risulta essere inferiore al limite di quantificazione.

- Il metodo UNI EN ISO 12846 2013 con l'arricchimento comunemente ha un campo di lavoro che va da 0,01 µg/L a 1 µg/L; il metodo senza arricchimento ha comunemente un campo di lavoro che inizia da 0,05 µg/L. Nelle tabelle dell'Annex A del metodo vengono riportati dei dati di precisione su acque di scarico ottenuti tramite prova di validazione interlaboratorio. Per il metodo senza arricchimento sono stati ottenuti valori di Cv% compresi tra 1,8% e 2,3%; per il metodo con arricchimento sono stati ottenuti valori di CV% compresi tra 0,7% e 1,4%. Per il metodo senza arricchimento non è possibile eseguire una stima dell'incertezza 10% del limite di emissione perché il valore risulta essere inferiore al limite di quantificazione.
- Il metodo UNI EN ISO 17294-2:2016 riporta in tabella 1 un valore di limite di quantificazione pari a 0,05 µg/L. Nell'allegato C del metodo vengono riportati dei dati di performance provenienti da uno studio inter laboratorio su tre tipologie differenti di acqua. Per il mercurio non vengono riportati dati di precisione, pertanto non è possibile eseguire una stima dell'incertezza sul limite di emissione e sul 10% del limite di emissione.

Per il parametro Nichel:

- Il metodo UNI EN ISO 17294-2:2016 riporta in tabella 1 un valore di limite di quantificazione pari a 0,1 µg/L. Nell'allegato C del metodo vengono riportati dei dati di performance provenienti da uno studio inter laboratorio su tre tipologie differenti di acqua. Per il nichel vengono riportati dati di precisione compresi tra 3,9% e 7,3%.

Per il parametro Piombo:

- Il metodo UNI EN ISO 17294-2:2016 riporta in tabella 1 un valore di limite di quantificazione pari a 0,1 µg/L e 0,2 µg/L a seconda dell'isotopo considerato. Nell'allegato C del metodo vengono riportati dei dati di performance provenienti da uno studio inter laboratorio su tre tipologie differenti di acqua. Per il piombo vengono riportati dati di precisione compresi tra 3,5% e 4,7%.
- Il metodo APAT-IRSA CNR 3230 B consente la determinazione del piombo in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 1,0 a 40,0 µg/L. Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di piombo pari a 1,0 µg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,2 µg/L. Il metodo, inoltre, riporta che prove effettuate in quintuplicato, in un circuito di intercalibrazione, su soluzioni sintetiche in acqua deionizzata hanno fornito valori di CV% compresi tra 13,3% e 17,8%.

Per il parametro Rame:

- Il metodo UNI EN ISO 17294-2:2016 riporta in tabella 1 un valore di limite di quantificazione pari a 0,1 µg/L. Nell'allegato C del metodo vengono riportati dei dati di performance provenienti da uno studio inter laboratorio su tre tipologie differenti di acqua. Per il rame vengono riportati dati di precisione compresi tra 3,4% e 3,5%.
- Il metodo APAT-IRSA CNR 3250 B consente la determinazione del rame in campioni di acque naturali e di scarico nell'intervallo di concentrazione da 1,0 a 40,0 µg/L. Effettuando 10 determinazioni su uno stesso campione avente un contenuto di rame pari a 1,0 µg/L, alternate con una misura del bianco, si è potuto calcolare un limite di rivelabilità, espresso come tre volte lo scarto tipo, di 0,2 µg/L. Il metodo, inoltre, riporta che prove effettuate in quintuplicato, in un circuito di interconfronto, su soluzioni sintetiche in acqua deionizzata hanno fornito valori di CV% compresi tra 2,7% e 5,6%.



**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 49 di 59**

Per il parametro Selenio:

- Il metodo UNI EN ISO 17294-2:2016 riporta in tabella 1 un valore di limite di quantificazione pari a 0,1 µg/L e 1 µg/L a seconda dell'isotopo considerato. Nell'allegato C del metodo vengono riportati dei dati di performance provenienti da uno studio inter laboratorio su tre tipologie differenti di acqua. Per il selenio non vengono riportati dati di precisione, pertanto non è possibile eseguire una stima dell'incertezza sul limite di emissione e sul 10% del limite di emissione.

Per il parametro Stagno:

- Il metodo UNI EN ISO 17294-2:2016 riporta in tabella 1 un valore di limite di quantificazione pari a 1 µg/L. Nell'allegato C del metodo vengono riportati dei dati di performance provenienti da uno studio inter laboratorio su tre tipologie differenti di acqua. Per lo stagno vengono riportati dati di precisione compresi tra 3,5% e 13,2%.
- Il metodo APAT-IRSA 3020 Man 29 2003 riporta in tabella 1 i limiti di rilevabilità, che per Stagno vanno da 0,02 mg/L a 0,1 mg/L a seconda della lunghezza d'onda utilizzata. Nella tabella 5c vengono riportati dei dati di precisione su acqua di scarico. Per Stagno viene riportato un CV% di 1% e 3,8%.

Per il parametro Zinco:

- Il metodo UNI EN ISO 17294-2:2016 riporta in tabella 1 un valore di limite di quantificazione pari a 1 µg/L. Nell'allegato C del metodo vengono riportati dei dati di performance provenienti da uno studio inter laboratorio su tre tipologie differenti di acqua. Per lo zinco vengono riportati dati di precisione compresi tra 3,8% e 5,2%.

Per il parametro Cromo VI:

- Il metodo EPA 7199:1996 riporta in tabella 1 i valori di MDL per i vari tipi di matrice e in tabella 3 i valori di CV% a diverse concentrazioni di Cr(VI); per le acque di scarico il CV% varia da 0,7 a 2,7%.

Scarichi idrici

Metalli

Parametro	Nome o numero del metodo	Limite di rilevabilità	Limite di quantificazione	Limite di emissione	Metodo alternativo proposto	
					Incertezza estesa	
					100% del l.d.e	10% del l.d.e.
Alluminio	EPA 6020 B 2014	0,00667 mg/L	0,02 mg/L	1 mg/L	0,0578 mg/L	Non det.
Antimonio	EPA 6020 B 2014	0,00017 mg/L	0,0005 mg/L	Non det.	Non det.	Non det.
Arsenico	EPA 6020 B 2014	0,00033 mg/L	0,001 mg/L	0,5 mg/L	0,0289 mg/L	0,00289 mg/L
Bario	EPA 6020 B 2014	0,00033 mg/L	0,001 mg/L	20 mg/L	1,156 mg/L	0,1156 mg/L

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 51 di 59**

<b>Boro</b>	EPA 6020 B 2014	0,00667 mg/L	0,02 mg/L	2 mg/L	0,1156 mg/L	Non det.
<b>Cadmio</b>	EPA 6020 B 2014	0,00033 mg/L	0,001 mg/L	0,02 mg/L	0,001156 mg/L	Non det.
<b>Cromo totale</b>	EPA 6020 B 2014	0,00033 mg/L	0,001 mg/L	2 mg/L	0,1156 mg/L	0,01156 mg/L
<b>Ferro</b>	EPA 6020 B 2014	0,00333 mg/L	0,01 mg/L	2 mg/L	0,1156 mg/L	0,01156 mg/L
<b>Manganese</b>	EPA 6020 B 2014	0,00033 mg/L	0,001 mg/L	2 mg/L	0,1156 mg/L	0,01156 mg/L
<b>Mercurio</b>	EPA 6020 B 2014	0,00006 mg/L	0,0002 mg/L	0,005 mg/L	0,000289 mg/L	Non det.

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 52 di 59**

<b>Nichel</b>	EPA 6020 B 2014	0,00033 mg/L	0,001 mg/L	2 mg/L	0,1156 mg/L	0,01156 mg/L
<b>Piombo</b>	EPA 6020 B 2014	0,00033 mg/L	0,001 mg/L	0,2 mg/L	0,01156 mg/L	0,001156 mg/L
<b>Rame</b>	EPA 6020 B 2014	0,00033 mg/L	0,001 mg/L	0,1 mg/L	0,00578 mg/L	Non det.
<b>Selenio</b>	EPA 6020 B 2014	0,00033 mg/L	0,001 mg/L	0,03 mg/L	0,00173 mg/L	Non det.
<b>Stagno</b>	EPA 6020 B 2014	0,00033 mg/L	0,001 mg/L	10 mg/L	0,578 mg/L	0,0578 mg/L
<b>Zinco</b>	EPA 6020 B 2014	0,00167 mg/L	0,005 mg/L	0,5 mg/L	0,0289 mg/L	Non det.

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 53 di 59**

<u><b>Cromo VI</b></u>	<u>APAT-IRSA CNR 3150 C</u>	<u>0,007 mg/L</u>	<u>0,02 mg/L</u>	<u>0,2 mg/L</u>	<u>0,0116 mg/L</u>	<u>0,00116 mg/L</u>
------------------------	-----------------------------	-------------------	------------------	-----------------	--------------------	---------------------

**Note:**

I dati riportati sono di origine sperimentale.

Il Limite di rilevabilità, inteso come MDL, è stato determinato e verificato secondo la metodica EPA.

Poichè l'incertezza estesa dei metodi di riferimento è calcolata considerando solo i dati di ripetibilità e/o riproducibilità riportati sul metodo, non considerando altre componenti (quali ad esempio la taratura) e di conseguenza l'incertezza è probabilmente sottostimata nello stesso modo viene calcolata l'incertezza estesa dei metodi alternativi proposti.

Precisiamo che Merieux Nutrisciences in Italia per la stima dell'incertezza segue il metodo metrologico descritto nella guida Eurachem "Guide to Quality in Analytical Chemistry" 2002 pubblicata in italiano dall'ISTISAN nel "Rapporto ISTISAN 03/30 – Quantificazione dell'incertezza nelle misure analitiche" e in alcuni casi l'approccio descritto dalla norma ISO 11352:2012 "Water Quality. Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data".

- Per i metalli da dati di validazione è possibile affermare che l'incertezza estesa dei singoli metalli è compresa tra il 18,2% e 21,6% del valore misurato; l'incertezza estesa è stata ottenuta sommando varie componenti tra cui: la ripetibilità del metodo, l'incertezza dalla taratura, del volume e del controllo punto curva.
- Per il cromo esavalente dai dati di validazione è possibile affermare che l'incertezza estesa è circa il 24,74% del valore misurato; l'incertezza estesa è stata ottenuta sommando varie componenti tra cui: la ripetibilità del metodo, l'incertezza dalla taratura, del volume e del controllo punto curva.

***Descrizione metodo UNI EN ISO 17294-2:2016 – Qualità dell'acqua – Applicazione della spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) – Parte 2: Determinazione di elementi selezionati, compresi gli isotopi dell'uranio:***

Il metodo si basa sulla determinazione degli elementi in acque mediante ICP-MS. Il campione acquoso è sottoposto a digestione acida per la determinazione del contenuto totale degli elementi. Per la determinazione degli elementi disciolti è invece filtrato e acidificato.

***Descrizione metodo APAT IRSA CNR 3010 A manuale 29 2003 - Mineralizzazione acida convenzionale:***

Il metodo consiste in una digestione con acido concentrato a caldo in recipienti chiusi in stufa (o aperti sotto cappa) di campioni acquosi tal quali per portare in soluzione i metalli associati al particolato o presenti in forma colloidale e/o organica. La digestione di campioni acquosi tal quali, che può avvenire con modalità più o meno drastiche, dà una stima del metallo totale, che è funzione oltre che delle condizioni sperimentali anche delle proprietà specifiche del metallo.

I metalli totali così ottenuti possono essere analizzati con spettrometria di emissione in sorgente plasma (ICP-OES) o spettrometria di assorbimento atomico (in fiamma, mediante atomizzazione elettrotermica, mediante formazione di idruri).

***Descrizione metodo APAT IRSA CNR 3010 B manuale 29 2003 - Mineralizzazione acida con sistema a microonde:***

Il metodo consiste in una digestione con acido concentrato a caldo, in recipienti chiusi in forni a microonde diffuse o in recipienti aperti in forni a microonde focalizzate, di campioni acquosi tal quali per portare in soluzione i metalli associati al particolato o presenti in forma colloidale e/o organica. La digestione di campioni acquosi tal quali, che può avvenire con modalità più o meno drastiche, dà una stima del metallo totale, che è funzione oltre che delle condizioni sperimentali anche delle proprietà specifiche del metallo. I metalli totali così ottenuti possono essere analizzati con spettrometria di emissione in sorgente plasma (ICP-OES) o spettrometria di assorbimento atomico (in fiamma, F-AAS, mediante atomizzazione elettrotermica, ETA-AAS, mediante formazione di idruri, HG-AAS). Esistono, allo stato attuale, due famiglie di strumenti: quelli che prevedono il riscaldamento con microonde diffuse e quelli con microonde focalizzate. I componenti principali delle due tipologie di strumenti sono identici: Le microonde sono generate da un generatore (chiamato magnetron), propagate attraverso una guida d'onda e propagate all'interno della camera di riscaldamento. Nei *sistemi a microonde diffuse*, le microonde emesse dal magnetron sono erogate, per mezzo di un agitatore, all'interno del forno, che deve essere ermeticamente chiuso per evitare la dispersione delle microonde all'esterno, dove vanno rimbalzando tra le sue pareti costruite di metallo che le riflette in tutte le direzioni. I campioni sono contenuti in contenitori ermeticamente chiusi costituiti di materiali trasparenti alle microonde (PTFE, quarzo, ecc.) e in grado di sopportare gli aumenti di temperatura e pressione che si generano all'interno dei contenitori stessi. Negli strumenti di nuova concezione sono inoltre previsti dei sistemi di regolazione e controllo delle pressioni e delle temperature all'interno dei contenitori. Gli *strumenti a microonde focalizzate*, invece, focalizzano le microonde prodotte dal magnetron in un fascio ristretto verso la cavità dove è situato il campione. Il fascio di microonde è in tal modo focalizzato direttamente sulla parte inferiore del contenitore dove si trova la miscela del campione con i reagenti, consentendo di ridurre la potenza applicata e quindi la dispersione dell'energia elettromagnetica. Si può perciò lavorare a pressione atmosferica con contenitori aperti muniti di refrigerante a ricadere per assicurare la necessaria azione di riflusso. In entrambe le configurazioni strumentali la camera è fornita di un camino o di un sistema di estrazione dei vapori prodotti, che è collegata a sistemi di ventilazione programmabile o a dispositivi di aspirazione e di abbattimento dei fumi.

***Descrizione metodo APAT IRSA CNR 3020 manuale 29 2003 - Determinazione di elementi chimici mediante spettroscopia di emissione con sorgente al plasma (ICP-OES):***

La base del metodo consiste nella misura delle intensità delle radiazioni elettromagnetiche emesse dagli atomi/ioni eccitati delle specie presenti nel campione, mediante tecniche spettrometriche con sorgente al plasma (ICP-OES). Il plasma è un gas altamente ionizzato, prodotto, in strumenti ICP, per induzione elettromagnetica generata da un campo di radiofrequenze. Le più comuni radiofrequenze usate sono dell'ordine di 27 o 40 Mhz. Il campione e le soluzioni di taratura vengono opportunamente nebulizzate e l'aerosol viene trasportato nel plasma, dove, in seguito a fenomeni di eccitazione, avviene la produzione dello spettro di emissione composto dalle righe caratteristiche degli elementi presenti. Tali righe, dopo essere state separate mediante un sistema di dispersione vengono inviate su un rivelatore (fotomoltiplicatore o a stato solido) che produce un segnale elettrico di intensità proporzionale all'intensità delle righe di emissione. Le intensità di emissione vengono rilevate, simultaneamente o in sequenza, e la concentrazione di analita presente nel campione viene determinata per confronto con una soluzione di riferimento a concentrazione nota.

***Descrizione metodo EN ISO 15587-1:2002 – Digestione per la determinazione di alcuni elementi in acqua - Digestione con acqua regia:***

La porzione di prova viene digerita con acqua regia a una temperatura definita. La temperatura è almeno il punto di ebollizione (103 °C a 101,3 kPa) e al massimo 175 °C. Al punto di ebollizione (101,3 kPa), la durata minima per il rilascio della frazione digeribile è di 120 min. La durata massima è fissata a quattro volte la durata minima a quella temperatura. Per convenzione, si presume che sia la durata minima che quella massima richiesta si dimezzino ogni 15 °C di aumento della temperatura al di sopra del punto di ebollizione.

***Descrizione metodo EN ISO 15587-1:2002 – Digestione per la determinazione di alcuni elementi in acqua - Digestione con acido nitrico:***

La porzione di prova viene digerita con acido nitrico a una temperatura definita. La temperatura è almeno il punto di ebollizione (103 °C a 101,3 kPa) e al massimo 175 °C. Al punto di ebollizione (101,3 kPa), la durata minima per rilasciare la frazione digeribile è di 120 min. La durata massima è fissata a quattro volte la durata minima. Per convenzione, si presume che sia la durata minima che quella massima richiesta si dimezzino ogni 15 °C di aumento della temperatura al di sopra del punto di ebollizione.

***Descrizione metodo UNI EN ISO 11885:2009 – Determinazione di alcuni elementi mediante spettrometria di emissione ottica al plasma accoppiato induttivamente:***

La base del metodo è la misurazione dell'emissione di luce mediante una tecnica di spettroscopia ottica. I campioni vengono nebulizzati e l'aerosol che viene prodotto viene trasportato alla torcia al plasma dove si verifica l'eccitazione. Spettri di emissione caratteristici sono prodotti da un plasma accoppiato induttivamente in radiofrequenza (ICP). Gli spettri sono dispersi da uno spettrometro a reticolo e le intensità delle linee sono monitorate da un rivelatore. I segnali del rivelatore vengono elaborati e controllati da un sistema informatico. Un'adeguata tecnica di correzione del fondo viene utilizzata per compensare i contributi variabili del fondo alla determinazione degli elementi in traccia.

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 56 di 59**

***Descrizione metodo APAT IRSA CNR 3060 A manuale 29 2003 – Antimonio - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS):***

L'antimonio viene determinato per iniezione diretta del campione nel fornello di grafite di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a 217,6 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

***Descrizione metodo APAT IRSA CNR 3080 A manuale 29 2003 – Arsenico - Determinazione mediante assorbimento atomico con formazione di idruri (HG-AAS):***

Il metodo si basa sulla reazione di As (III) con sodio boroidruro per formare l'idruro di arsenico ( $\text{AsH}_3$ ). Poiché nelle acque naturali e di scarico l'arsenico può essere presente oltre che come As (III) anche come As(V), specie che non dà reazione con il sodio boroidruro, è necessario convertire preliminarmente tutte le forme di arsenico ad As (III). In assenza di forme organiche, la riduzione da As (V) a As (III) può effettuarsi con HCl 4 M in presenza di KI; qualora si sospetti la presenza di specie organiche di arsenico è necessario sottoporre il campione ad un procedimento di mineralizzazione ossidativa per portare tutte le forme del metallo a As (V) e quindi ridurle a As (III). Successivamente l'arsenico (III), ridotto dal sodio boroidruro a  $\text{AsH}_3$ , viene vaporizzato in un sistema a circolazione chiusa e quindi trasferito mediante un gas inerte nella cella di misura mantenuta ad una temperatura di 1000°C tramite un mantello riscaldante. Dalla misura del segnale di assorbanza a 193,7 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

***Descrizione metodo APAT IRSA CNR 3080 B manuale 29 2003 – Arsenico - Determinazione spettrofotometrica con dietilditiocarbammato di argento:***

Il metodo si basa sullo sviluppo dell'arsina e sulla sua successiva reazione con dietilditiocarbammato di argento (AgDDC) e morfolina in cloroformio. L'arsina reagisce con AgDDC dando un composto rosso con massimo di assorbanza a 535 nm.

***Descrizione metodo APAT IRSA CNR 3120 B manuale 29 2003 – Cadmio - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS):***

Il cadmio viene determinato per iniezione diretta del campione nel fornello di grafite di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a 228,8 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

***Descrizione metodo US EPA Method 218.2 - Chromium (AA, Furnace Technique):***

Il metodo prevede la determinazione del Cromo totale mediante assorbimento atomico con fornello di grafite.

***Descrizione metodo APAT IRSA CNR 3150 B1 manuale 29 2003 – Cromo - Determinazione del cromo totale per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS):***

Il cromo viene determinato per iniezione diretta del campione nel fornello di grafite di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a 357,9 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.



**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 57 di 59**

***Descrizione metodo EPA Method 236.2 - Iron (AA, Furnace Technique):***

Il metodo prevede la determinazione del ferro mediante assorbimento atomico con fornello di grafite.

***Descrizione del metodo APAT IRSA CNR 3160 B manuale 29 2003 – Ferro - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS):***

Il ferro viene determinato per iniezione diretta del campione nel fornello di grafite di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a 248,3 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

***Descrizione del metodo APAT IRSA CNR 3190 B manuale 29 2003 – Manganese - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS):***

Il manganese viene determinato per iniezione diretta del campione nel fornello di grafite di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a 279,5 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

***Descrizione metodo APAT IRSA CNR 3200 A1 manuale 29 /2003 – Mercurio - Ossidazione per via umida e determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico a vapori freddi (CV-AAS):***

Il metodo si avvale di un'ossidazione chimica per via umida, che trasforma tutto il mercurio a mercurio (II), seguita da una riduzione a mercurio metallico. Il mercurio elementare, vaporizzato in un sistema a circolazione chiusa, attraversa una cella collocata lungo il cammino ottico dello spettrofotometro di assorbimento atomico e viene determinato alla lunghezza d'onda di 253,7 nm.

***Descrizione metodo UNI EN ISO 12846:2013 - Determinazione del mercurio - Metodo mediante spettrometria di assorbimento atomico (AAS) con e senza arricchimento:***

Il mercurio mono o bivalente e i composti organo-mercurici vengono convertiti in mercurio bivalente da ossidazione con  $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$  e quindi ridotti alla forma elementare mediante cloruro di stagno (II) in mezzo acido.

Il mercurio elementare viene quindi rimosso dalla soluzione con l'aiuto di un flusso di gas inerte o aria priva di mercurio. In alternativa, i campioni possono essere conservati con dicromato /  $\text{HN}_3$  e digeriti in condizioni appropriate (ad es. usando permanganato di potassio / perossodisolfato di potassio).

Se si applica la fase di arricchimento, il mercurio (sotto forma di vapore atomico) viene trasportato in un flusso di gas inerte con trascurabile contenuto di mercurio in un tubo di quarzo con un adeguato riscaldamento e adsorbente (ad es. oro-platino garza) su cui viene adsorbito il mercurio. Altri adsorbenti basati sul principio di fusione sono consentiti se l'utente ne dimostra idoneità allo scopo. Il mercurio viene quindi rilasciato mediante rapido riscaldamento dell'adsorbente (desorbimento almeno a 600 ° C) e trasportato ulteriormente in un flusso di gas di trasporto al celi di assorbimento in cui viene misurata l'assorbanza 253,7 nm nella radiazione di uno spettrometro ad assorbimento atomico. Le concentrazioni sono calcolate usando una curva di calibrazione o utilizzando il metodo di aggiunta standard. Se la fase di arricchimento viene omessa, il mercurio viene trasportato direttamente in una cuvetta. Anche le assorbanze sono misurate ad una lunghezza d'onda di 253,7 nm.

***Descrizione metodo APAT IRSA CNR 3230 B manuale 29 2003 – Piombo - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS):***

Il piombo viene determinato per iniezione diretta del campione nel fornello di grafite di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a 283,3 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

***Descrizione metodo APAT IRSA CNR 3250 B manuale 29 2003 – Rame - Determinazione per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS):***

Il rame viene determinato per iniezione diretta del campione nel fornello di grafite di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico. Dalla misura del segnale di assorbanza a 324,8 nm si ricava la concentrazione mediante confronto con una curva di taratura ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di analita, comprese nel campo di indagine analitico.

***Descrizione metodo EPA 6020 B 2014 – Determinazione di elementi in acque mediante ICP-MS:***

La soluzione da analizzare, ottenuta per mineralizzazione acida, è nebulizzata e l'aerosol trasferito in un plasma accoppiato induttivamente ad argon ad alta frequenza. L'alta temperatura del plasma è utilizzata per desolvatare l'aerosol, atomizzare e ionizzare gli analiti. Gli ioni sono estratti dal plasma attraverso un set di coni e lenti ioniche per poi essere trasferiti in un filtro di massa dove vengono separati in base al loro rapporto massa/carica e determinati tramite un elettromoltiplicatore.

***Descrizione del metodo APAT CNR IRSA 3150 C manuale 29/2003 – Cromo VI - Determinazione spettrofotometrica diretta del cromo (VI) mediante difenilcarbazide:***

Il metodo si basa sullo sviluppo del colore conseguente alla reazione del cromo (VI) e difenilcarbazide. Il meccanismo di tale reazione ancora non completamente noto sembra consistere in una riduzione del cromo (VI) a cromo (III) e in una contemporanea ossidazione della difenilcarbazide a difenilcarbazono con conseguente formazione di un composto colorato in rosso violetto. Il cromo (VI) è determinato eseguendo le misure di assorbanza alla lunghezza d'onda di 540 nm in una cella di cammino ottico di 5 cm per acque di falda e destinate a consumo umano e in una cella di cammino ottico di 1 cm per acque di scarico ed eluati provenienti da test di cessione.

***Descrizione metodo EPA 7199:1996***

La determinazione del cromo esavalente avviene mediante l'utilizzo della cromatografia ionica con rilevatore UV. Le matrici liquide e le estrazioni alcaline di matrici solide vengono filtrate, corrette a pH  $9,0 \pm 0,5$  e trasferite in vial dell'autocampionatore. Il campione viene iniettato in automatico nel cromatografo

**CONTROLLO ACQUE DI SCARICO - limiti di emissione come da D.LGS 152 allegato 5 alla parte III - tabella 3 scarico in acque superficiali - Pag. 59 di 59**

ionico ed eluito in colonna con un eluente ammoniaca-ammonio solfato. La derivatizzazione con la difenilcarbazide consente la formazione di un complesso colorato, rilevato alla lunghezza d'onda di 530 nm.

Resana, il 10/03/2023

**CHELAB S.R.L.**  
a Mérieux NutriSciences Company  
Via Fratta, n° 25  
31023 RESANA (TV)  
Unità produttiva di Via Castellana, 118/A  
31026 Resana (TV)  
Codice Fiscale: 01500900269