

**rosen**  
Rosignano Energia

GDF SUEZ



Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e  
del Mare - Direzione Generale Valutazioni Ambientali

E.prot DVA - 2011 - 0013107 del 31/05/2011

Raccomandata A.R.

I.S.P.R.A.  
Via Vitaliano Brancati n. 48  
00144 - Roma  
c.a. : *Ing. Alfredo Pini*  
[controlli-aia@isprambiente.it](mailto:controlli-aia@isprambiente.it)

e p.c.:

Ministero dell'Ambiente  
Direzione Generale Valutazioni Ambientali  
Ex Divisione VI RIS - Sezione AIA  
Via Cristoforo Colombo n. 44  
00147 - Roma  
c.a.: *Dott. Giuseppe Lo Presti*  
[dva-IV@minambiente.it](mailto:dva-IV@minambiente.it)

Rosignano Solvay, 26/05/11



Protocollo: PU000341(11)CAIS/RA/VE

**Oggetto:**

**Rosen Rosignano Energia S.p.A. - Centrale Termoelettrica di Rosignano Marittimo -  
Trasmissione dei documenti richiesti dal Gruppo Istruttore durante l'ispezione del 17 e 18  
novembre 2010**

*Vs. rif. Verbale di ispezione programmata del 17 e 18/11/10*

In ottemperanza a quanto prescritto al punto 12 e al punto 23 del Verbale di Ispezione programmata  
effettuata nei giorni 17 e 18 novembre 2010, la scrivente Società trasmette:

- gli esiti della campagna di monitoraggio delle emissioni di CO condotta da laboratorio certificato a marzo 2011 al fine di caratterizzare il profilo emissivo di CO durante una fermata e un avviamento a freddo;
- la verifica di equivalenza dei metodi analitici utilizzati dal laboratorio certificato per il monitoraggio degli scarichi idrici che sono diversi da quelli prescritti nel Piano di Monitoraggio e

**GDF SUEZ**

**Rosen Rosignano Energia S.p.A.**

Via Piave, 6 - 57016 Rosignano Solvay (LI) Italia  
Tél. +39 0586 7251 - Fax +39 0586 764045  
[www.rosenspa.com](http://www.rosenspa.com)

Cap.Soc. € 25.587.120,00 i.v. Part.IVA e Cod. Fisc. n. 01079020499 REA n. 97005  
Società sottoposta all'attività di direzione e coordinamento di GDF SUEZ S.A. e per essa GDF  
SUEZ Energia Italia S.p.A. ai sensi degli artt. 2497 bis e ss. del Codice Civile

Controllo allegato al Decreto AIA con riferimento alla nota ISPRA trasmessa con Prot. n. 052948 del 18 dicembre 2009.

A disposizione per eventuali chiarimenti.

Distinti Saluti

Ing. 

(Gestore di ROSEN Rosignano Energia S.p.A.)

ALLEGATI:

- [A1] Relazione a cura di laboratorio certificato "Monitoraggio tenore monossido di carbonio durante la fase di fermata e avviamento dell'impianto - MARZO 2011"
- [A2] Verifica di equivalenza dei metodi analitici





**ECO  
CHIMICA  
ROMANA**



**ACCREDIA**  
L'ENTE ITALIANO DI ACCREDITAMENTO

LAB N° 0286



**MONITORAGGIO TENORE MONOSSIDO DI  
CARBONIO DURANTE LA FASE DI FERMATA E  
AVVIAMENTO DELL'IMPIANTO**

in corrispondenza del

**CAMINO TURBOGAS 2**

effettuato per

**ROSEN Rosignano Energia S.p.A.  
Rosignano Solvay (LI)**

**Marzo 2011**



ECO  
CHIMICA  
ROMANA

ROSEN S.p.A.  
ROSIGNANO SOLVAY (LI)  
Monitoraggio tenore monossido di  
carbonio (CO)

Pagina 2 di 11

Prot. n° 091g/11/FCCO

Data 01/04/2011

## INDICE

1. PREMESSA.....	1
2. DESCRIZIONE DELL'ATTUALE SISTEMA DI MONITORAGGIO DELLE EMISSIONI.....	1
2.1. Camino Turbogas 2.....	1
2.1.1. Linee di prelievo.....	1
3. PROCEDIMENTO.....	1
3.1. Metodiche utilizzate.....	1
3.2. Limite di rilevabilità dei metodi di riferimento.....	1
3.2.1. Monossido di carbonio (CO).....	1
3.3. Figure.....	1
4. RISULTATI.....	8
4.1. Correttezza dell' acquisizione dei segnali.....	9
5. APPENDICE.....	10
5.1. Riferimenti normativi.....	10
5.2. Tabelle.....	10
5.3. Elaborazioni e rapporti di prova.....	11

	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ROSEN S.p.A.</b> <b>ROSIGNANO SOLVAY (LI)</b> <b>Monitoraggio tenore monossido di carbonio (CO)</b>	Pagina	3 di 11
			Prot. n°	091g/11/FCCO
			Data	01/04/2011

## 1. PREMESSA

La Società **ROSEN Rosignano Energia S.p.A.** ha incaricato la Società **ECO CHIMICA ROMANA S.r.l.** di provvedere al monitoraggio in continuo del tenore di monossido di carbonio nei fumi prodotti dal Turbogas 2 (TG 2), installato presso lo stabilimento di Rosignano Solvay (LI), con le modalità di seguito specificate:

- monitoraggio in continuo del tenore di CO durante la fase di fermata;
- monitoraggio in continuo del tenore di CO durante la fase di avviamento.

### NOTA

I dati di Monossido di Carbonio rilevati da Eco Chimica Romana sono normalizzati rispetto a temperatura e pressione ed espressi su base secca.

### NOTA

Il monitoraggio in continuo, oggetto della presente campagna di verifica, è stato pianificato prevedendo l'impiego contestuale di due analizzatori distinti al fine di coprire un range più elevato possibile di oscillazioni del CO (0 – 1300 mg/Nm<sup>3</sup>; 0 – 12492 mg/Nm<sup>3</sup> (10000 ppm)). Nel corso delle fasi di fermata ed avviamento non sono stati prodotti livelli emissivi tali da richiedere l'utilizzo del sistema dotato di fondo scala più elevato.

**L'intervento è stato eseguito nei periodi 04/03/2011 e 07/03/2011**



ECO  
CHIMICA  
ROMANA

**ROSEN S.p.A.**  
**ROSIGNANO SOLVAY (LI)**  
Monitoraggio tenore monossido di  
carbonio (CO)

Pagina 4 di 11

Prot. n° 091g/11/FCO

Data 01/04/2011

## 2. DESCRIZIONE DELL'ATTUALE SISTEMA DI MONITORAGGIO DELLE EMISSIONI

Il Sistema di Monitoraggio delle Emissioni oggetto della verifica è stato fornito da ABB.

Le prove sono state effettuate con la finalità di monitorare l'andamento del CO nel corso delle fasi di fermata e avviamento dell'impianto.

### 2.1. CAMINO TURBOGAS 2

Nella tabella seguente sono riportate alcune caratteristiche del punto di emissione oggetto della presente campagna di verifica.

Dati Camino	
Forma camino	Cilindrica
Diametro camino interno	5,7 m
Altezza sbocco camino da terra	40 m
Contenuto indicativo del CO nei fumi al camino	
CO	0 + 1250 mg/Nm <sup>3</sup>

#### 2.1.1. LINEE DI PRELIEVO

Il campione aspirato dal camino viene convogliato dalla sonda di prelievo (posta a 30,175 m) all'armadio analisi posizionato a 22,85 m di quota mediante una linea riscaldata lunga circa 15 m.

Il P&I relativo all'installazione è riportato in appendice (§ 3.3).

In corrispondenza delle sonde di prelievo SME sono disponibili delle flange per l'esecuzione di misure di confronto.



### 3.PROCEDIMENTO

La verifica è stata eseguita con lo scopo di monitorare l'andamento del tenore di monossido di carbonio nel corso delle fasi di fermata e avviamento dell'impianto.

I dati significativi, relativi alla fase di fermata, coprono un intervallo temporale di circa 50 minuti.

I dati significativi, relativi alla fase di avviamento, coprono un intervallo temporale di circa 110 minuti.

#### 3.1.METODICHE UTILIZZATE

Di seguito una breve descrizione delle metodiche di campionamento e analisi utilizzate nel corso delle verifiche di cui al presente documento, preceduta da considerazioni inerenti i limiti di rilevabilità dei metodi stessi.

#### 3.2.LIMITE DI RILEVABILITÀ DEI METODI DI RIFERIMENTO

Per quanto riguarda il limite di rilevabilità (valori al di sotto del quale, per lo specifico metodo di misura, il risultato non può considerarsi attendibile per l'elevato grado d'incertezza) del metodo di riferimento, si considera il valore riportato in tabella seguente:

Parametro	Limite di rilevabilità strumentale
CO	0,2 % del fondo scala strumentale

##### 3.2.1.MONOSSIDO DI CARBONIO (CO)

La determinazione di questo inquinante è stata effettuata secondo quanto previsto dalla norma UNI EN 15058:2006. Questa prevede il campionamento con strumentazione automatica in continuo, che funziona secondo il principio di misura dell'assorbimento infrarosso non dispersivo (NDIR).

Nel corso di questa indagine è stato utilizzato un analizzatore IR, le cui caratteristiche sono riportate in Tabella I in appendice (§ 5.2).

Il metodo di assorbimento IR non dispersivo (NDIR) è basato sul principio che un gas composto da molecole diverse assorbe la radiazione infrarossa in corrispondenza di lunghezze d'onda caratteristiche di ogni molecola.



ECO  
CHIMICA  
ROMANA

**ROSEN S.p.A.**  
**ROSIGNANO SOLVAY (LI)**  
Monitoraggio tenore monossido di  
carbonio (CO)

Pagina	6 di 11
Prot. n°	091g/11/FCO
Data	01/04/2011

L'entità dell'assorbimento è correlato alla concentrazione della specie che lo ha provocato.

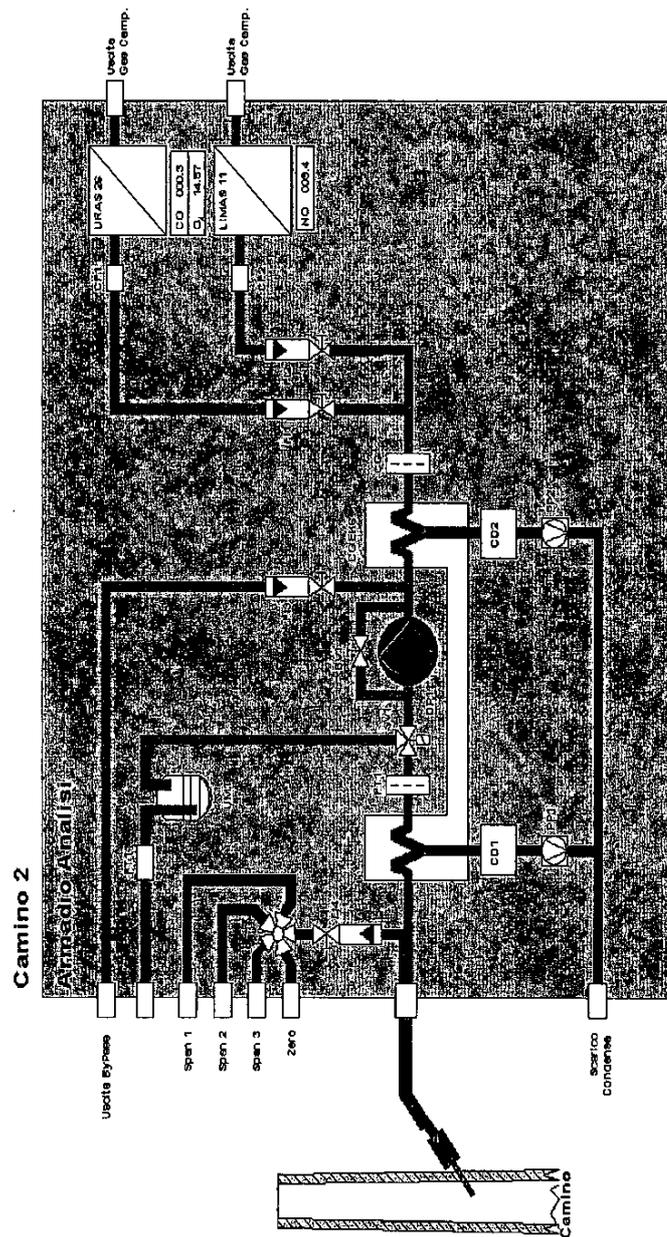
La taratura dello strumento è stata effettuata secondo quanto previsto dalla UNI EN 15058:2006.

La verifica di linearità viene effettuata secondo quanto previsto dalla norma UNI EN 14181:2005. Il Laboratorio esegue tale verifica sulla propria strumentazione di analisi con cadenza annuale.



### 3.3.FIGURE

Figura I – P&I della strumentazione SME installata.





ECO  
CHIMICA  
ROMANA

**ROSEN S.p.A.**  
**ROSIGNANO SOLVAY (LI)**  
Monitoraggio tenore monossido di  
carbonio (CO)

Pagina 8 di 11

Prot. n° 091g/11/FCO

Data 01/04/2011

#### 4.RISULTATI

I valori relativi al monitoraggio del monossido di carbonio, sono stati acquisiti con la frequenza di un secondo ed espressi in termini di medie minuto nel § 5.3 – Elaborazioni e rapporti di prova.



ECO  
CHIMICA  
ROMANA

ROSEN S.p.A.  
ROSIGNANO SOLVAY (LI)  
Monitoraggio tenore monossido di  
carbonio (CO)

Pagina 9 di 11

Prot. n° 091g/11/FCO

Data 01/04/2011

#### 4.1. CORRETTEZZA DELL' ACQUISIZIONE DEI SEGNALI

I segnali sono stati acquisiti, validati ed elaborati in maniera conforme a quanto stabilito dal D.Lgs. N°152 - 3 Aprile 2006 - Parte quinta - Alle gato VI.



	<b>ECO CHIMICA ROMANA</b>	<b>ROSEN S.p.A.</b> <b>ROSIGNANO SOLVAY (LI)</b> Monitoraggio tenore monossido di carbonio (CO)	Pagina	10 di 11
			Prot. n°	091g/11/FCO
			Data	01/04/2011

## 5.APPENDICE

### 5.1.RIFERIMENTI NORMATIVI

I riferimenti legislativi per l'esercizio dello SME e per la valutazione e la comunicazione dei risultati delle misure sono da ricercarsi di seguito:

- D. Lgs. N° 152 - 3 Aprile 2006 - Norme in materia ambientale - Parte quinta - Norme in materia di tutela dell'aria e di riduzione delle emissioni in atmosfera - Allegato VI - Criteri per la valutazione della conformità dei valori misurati ai valori limite di emissione.
- Decreto AIA DVA-DEC-2010-0000360 del 31/05/2010 rilasciato a Rosen Rosignano Energia S.p.A. per l'esercizio della Centrale termoelettrica di Rosignano.

Per quanto riguarda le procedure operative di campionamento, analisi e interpretazione dei dati sono state applicate le seguenti norme tecniche:

- UNI EN 15058:2006 - Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di monossido di carbonio (CO) - Metodo di riferimento: spettrometria a infrarossi non dispersiva.

### 5.2.TABELLE

Tabella I - Strumentazione di riferimento

Costruttore	Modello	Parametri rilevati	Principio di Misura	Fondo scala
ABB	Uras 14	CO	NDIR	0 - 1300 mg/Nm <sup>3</sup>

All'inizio di ogni campagna, la strumentazione ECR utilizzata per le prove, viene tarata in campo.

	ECO CHIMICA ROMANA	<b>ROSEN S.p.A.</b> <b>ROSIGNANO SOLVAY (LI)</b> Monitoraggio tenore monossido di carbonio (CO)	Pagina 11 di 11
			Prot. n° 091g/11/FCO
			Data 01/04/2011

### 5.3.ELABORAZIONI E RAPPORTI DI PROVA

Di seguito sono riportati i prospetti riassuntivi dei risultati delle analisi effettuate nel corso della presente verifica e i rapporti di prova relativi alle misure e ai campionamenti effettuati.

**ECO CHIMICA ROMANA**

Via Morsasco, 71 - 00166 Roma ☎ 0661905018 ☎ 0661905019  
 P. IVA 01367861000 - Iscr. Trib. Roma 7784/81 - C.C.I.A.A. 485644  
 http://www.ecochimicaromana.it - e-mail: info@ecochimicaromana.it



LAB N° 0286

*Il laboratorio prova opera in conformità ai requisiti prescritti dalla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005, con convenzione ACCREDIA n°0286. Ulteriori informazioni possono essere reperite sul sito www.accredia.it*

Roma, 1 aprile 2011

Spett.le  
**ROSEN Rosignano Energia S.p.A.**  
 Stabilimento di Rosignano Solvay  
 Via Piave, 6  
 57013 – Rosignano Solvay (LI)

**RAPPORTO DI PROVA N°1941/11**

(Pagina 1 di 3)

<i>Identificazione della prova</i>	
Monossido di Carbonio - Camino Turbogas 2	UNI EN 15058:2006

<i>Identificazione del punto di campionamento</i>	
Stabilimento	ROSEN Rosignano Energia S.p.A.
Punto di emissione	Camino Turbogas 2
Diámetro camino [m]	5,7 m
Superficie camino [m <sup>2</sup> ]	25,5
Altezza del camino dal suolo	40 m

<i>Personale che ha eseguito il campionamento</i>	
Nome e Cognome	Qualifica
Roberto Passerini	Operatore Tecnico
Giulio Calogero	Operatore Tecnico

<i>Risultati delle prove</i>
------------------------------

Data e ora di campionamento	CO - mg/Nm3 (fermata) <sup>(1)</sup>	O2 - %(v/v) (fermata) <sup>(1)</sup>
04/03/11 22:17	2,1	16,1
04/03/11 22:18	2,0	16,2
04/03/11 22:19	2,1	16,2
04/03/11 22:20	2,1	16,2
04/03/11 22:21	2,1	16,2
04/03/11 22:22	2,1	16,2

**NOTA**

I dati riportati nella tabella seguente sono medie al minuto calcolate dal ventiduesimo intervallo di secondo (es. il dato al minuto 04/03/11 22:31 rappresenta la media matematica dei dati raccolti nell'intervallo di tempo compreso tra 22:30:22 – 22:31:21).

**ECO CHIMICA ROMANA**

Via Marsasco, 71 - 00166 Roma ☎ 0661905018 ☎ 0661905019  
P. IVA 01367861000 - Iscr. Trib. Roma 7784/81 - C.C.I.A.A. 485644  
<http://www.ecochimicaromana.it> - e-mail: [info@ecochimicaromana.it](mailto:info@ecochimicaromana.it)



LAB N° 0286

*Il laboratorio prove opera in conformità ai requisiti prescritti dalla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005, con convenzione ACCREDIA n°0286. Ulteriori informazioni possono essere reperite sul sito [www.accredia.it](http://www.accredia.it)*

**RAPPORTO DI PROVA N°1941/11**

(Pagina 2 di 3)

**Risultati delle prove**

Data e ora di campionamento	CO - mg/Nm3 (fermata) <sup>(1)</sup>	O2 - %(v/v) (fermata) <sup>(1)</sup>
04/03/11 22:23	2,1	16,2
04/03/11 22:24	2,1	16,2
04/03/11 22:25	2,1	16,1
04/03/11 22:26	2,1	16,2
04/03/11 22:27	2,0	16,2
04/03/11 22:28	2,2	16,2
04/03/11 22:29	2,3	16,2
04/03/11 22:30	2,1	16,2
04/03/11 22:31	2,1	16,2
04/03/11 22:32	2,1	16,2
04/03/11 22:33	2,3	16,2
04/03/11 22:34	3,5	16,3
04/03/11 22:35	3,7	16,3
04/03/11 22:36	3,8	16,3
04/03/11 22:37	4,3	16,3
04/03/11 22:38	25,3	16,5
04/03/11 22:39	22,2	16,6
04/03/11 22:40	2,8	16,7
04/03/11 22:41	2,9	16,8
04/03/11 22:42	2,9	16,8
04/03/11 22:43	3,0	16,8
04/03/11 22:44	3,9	16,9
04/03/11 22:45	4,6	17,0
04/03/11 22:46	4,4	17,0
04/03/11 22:47	4,4	17,0
04/03/11 22:48	4,4	17,0
04/03/11 22:49	5,7	17,1
04/03/11 22:50	8,5	17,2
04/03/11 22:51	8,6	17,2
04/03/11 22:52	8,7	17,2
04/03/11 22:53	13,7	17,4
04/03/11 22:54	28,6	17,5
04/03/11 22:55	53,6	17,7



**ECO CHIMICA ROMANA**

Via Morsasco, 71 - 00166 Roma ☎ 0661905018 ☎ 0661905019  
P. IVA 01367861000 - Iscr. Trib. Roma 7784/81 - C.C.I.A.A. 485644  
http://www.ecochimicaromana.it - e-mail: info@ecochimicaromana.it



**ACCREDIA**  
L'ENTE ITALIANO DI ACCREDITAMENTO

LAB N° 0286

Il laboratorio prove opera in conformità ai requisiti prescritti dalla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005, con convenzione ACCREDIA n°0286. Ulteriori informazioni possono essere reperite sul sito www.accredia.it

### RAPPORTO DI PROVA N°1941/11

(Pagina 3 di 3)

Data e ora di campionamento	CO - mg/Nm <sup>3</sup> (fermata) <sup>(1)</sup>	O <sub>2</sub> - %(v/v) (fermata) <sup>(1)</sup>
04/03/11 22:56	101,7	17,9
04/03/11 22:57	200,6	18,0
04/03/11 22:58	303,4	18,1
04/03/11 22:59	337,9	18,2
04/03/11 23:00	508,7	18,3
04/03/11 23:01	546,6	18,3
04/03/11 23:02	539,3	18,3
04/03/11 23:03	537,8	18,3
04/03/11 23:04	665,1	18,5
04/03/11 23:05	802,2	18,5
04/03/11 23:06	890,4	18,7
04/03/11 23:07	956,2	18,8
04/03/11 23:08	629,4	20,0
04/03/11 23:09	18,3	20,8
04/03/11 23:10	7,4	20,9
04/03/11 23:11	5,7	20,9
04/03/11 23:12	4,8	20,9
04/03/11 23:13	4,2	20,9
04/03/11 23:14	3,8	20,9
04/03/11 23:15	3,8	20,9
04/03/11 23:16	3,6	20,9
04/03/11 23:17	3,2	20,9
04/03/11 23:18	3,0	20,9
04/03/11 23:19	2,4	20,9
04/03/11 23:20	2,4	20,9

<sup>(1)</sup> Valori espressi su base secca

#### Fine del rapporto di prova

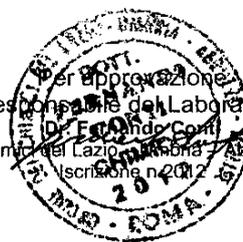
Tale Rapporto di Prova riguarda unicamente il/gli oggetto/i sottoposti a prova e non può essere riprodotto parzialmente, salvo approvazione scritta del laboratorio Eco Chimica Romana S.r.l.

Per redazione

Ing. Gianni Giordano

Per approvazione  
Responsabile del Laboratorio

Dr. Francesco Conti  
Ordine dei Chimici del Lazio, Umbria, Abruzzo - Molise  
iscrizione n° 2012



**ECO CHIMICA ROMANA**Via Morsasco, 71 - 00166 Roma ☎ 0661905018 ☎ 0661905019  
P. IVA 01367861000 - Iscr. Trib. Roma 7784/81 - C.C.I.A.A. 485644  
http://www.ecochimicaromana.it - e-mail: info@ecochimicaromana.it**ACCREDIA**  
L'ENTE ITALIANO DI ACCREDITAMENTO

LAB N° 0286

Il laboratorio prova opera in conformità ai requisiti prescritti dalla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005, con convenzione ACCREDIA n°0286. Ulteriori informazioni possono essere reperite sul sito www.accredia.it

Roma, 1 aprile 2011

Spett.le  
**ROSEN Rosignano Energia S.p.A.**  
Stabilimento di Rosignano Solvay  
Via Piave, 6  
57013 - Rosignano Solvay (LI)**RAPPORTO DI PROVA N°1942/11**

(Pagina 1 di 6)

Identificazione della prova	
Monossido di Carbonio - Camino Turbogas 2	UNI EN 15058:2006

Identificazione del punto di campionamento	
Stabilimento	ROSEN Rosignano Energia S.p.A.
Punto di emissione	Camino Turbogas 2
Diametro camino [m]	5,7 m
Superficie camino [m <sup>2</sup> ]	25,5
Altezza del camino dal suolo	40 m

Personale che ha eseguito il campionamento	
Nome e Cognome	Qualifica
Davide Valenti	Operatore Tecnico
Giulio Calogero	Operatore Tecnico

Data e ora di campionamento	CO - mg/Nm <sup>3</sup> (avviamento) <sup>(1)</sup>	O <sub>2</sub> - %(v/v) (avviamento) <sup>(1)</sup>
07/03/11 04:10	0,4	20,9
07/03/11 04:11	1,7	20,7
07/03/11 04:12	423,0	19,0
07/03/11 04:13	477,2	18,5
07/03/11 04:14	824,2	18,3
07/03/11 04:15	1266,1	18,7
07/03/11 04:16	1188,8	18,8

**NOTA**

I dati riportati nella tabella seguente sono medie al minuto calcolate dal dodicesimo intervallo di secondo (es. il dato al minuto 07/03/11 04:10 rappresenta la media matematica dei dati raccolti nell'intervallo di tempo compreso tra 04:10:12 - 04:11:11).

**ECO CHIMICA ROMANA**Via Morsasco, 71 - 00166 Roma ☎ 0661905018 ☎ 0661905019  
P. IVA 01367861000 - Iscr. Trib. Roma 7784/81 - C.C.I.A.A. 485644  
<http://www.ecochimicaromana.it> - e-mail: [info@ecochimicaromana.it](mailto:info@ecochimicaromana.it)**ACCREDIA**  
L'ENTE ITALIANO DI ACCREDITAMENTO

LAB N° 0286

*Il laboratorio prove opera in conformità ai requisiti prescritti dalla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005, con convenzione ACCREDIA n°0286. Ulteriori informazioni possono essere reperite sul sito [www.accredia.it](http://www.accredia.it)***RAPPORTO DI PROVA N° 1942/11**

(Pagina 2 di 6)

**Risultati delle prove**

Data e ora di campionamento	CO - mg/Nm <sup>3</sup> (avviamento) <sup>(1)</sup>	O <sub>2</sub> - %(v/v) (avviamento) <sup>(1)</sup>
07/03/11 04:17	1134,8	18,8
07/03/11 04:18	1099,0	18,9
07/03/11 04:19	1073,1	18,9
07/03/11 04:20	1049,7	18,9
07/03/11 04:21	1019,5	18,9
07/03/11 04:22	1007,2	18,9
07/03/11 04:23	1001,9	18,9
07/03/11 04:24	994,8	18,9
07/03/11 04:25	982,9	19,0
07/03/11 04:26	975,8	19,0
07/03/11 04:27	969,1	19,0
07/03/11 04:28	958,2	19,0
07/03/11 04:29	947,1	19,0
07/03/11 04:30	944,5	19,0
07/03/11 04:31	940,0	19,0
07/03/11 04:32	937,6	19,0
07/03/11 04:33	934,0	19,0
07/03/11 04:34	931,5	19,0
07/03/11 04:35	923,7	19,0
07/03/11 04:36	925,9	19,0
07/03/11 04:37	924,2	19,0
07/03/11 04:38	925,5	19,0
07/03/11 04:39	921,6	19,0
07/03/11 04:40	928,9	19,0
07/03/11 04:41	945,2	19,0
07/03/11 04:42	942,6	19,0
07/03/11 04:43	943,9	19,0
07/03/11 04:44	940,0	19,0
07/03/11 04:45	941,7	19,1
07/03/11 04:46	939,0	19,1
07/03/11 04:47	936,8	19,1

**ECO CHIMICA ROMANA**

Via Morsasco, 71 - 00166 Roma ☎ 0661905018 ☎ 0661905019  
P. IVA 01367861000 - Iscr. Trib. Roma 7784/81 - C.C.I.A.A. 485644  
<http://www.ecochimicaromana.it> - e-mail: [info@ecochimicaromana.it](mailto:info@ecochimicaromana.it)



LAB N° 0286

Il laboratorio prova opera in conformità ai requisiti prescritti dalla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005, con convenzione ACCREDIA n°0286. Ulteriori informazioni possono essere reperite sul sito [www.accredia.it](http://www.accredia.it)

**RAPPORTO DI PROVA N°1942/11**

(Pagina 3 di 6)

Data e ora di campionamento	CO - mg/Nm <sup>3</sup> (avviamento) <sup>(1)</sup>	O <sub>2</sub> - %(v/v) (avviamento) <sup>(1)</sup>
07/03/11 04:48	936,0	19,1
07/03/11 04:49	934,4	19,1
07/03/11 04:50	931,2	19,1
07/03/11 04:51	932,5	19,1
07/03/11 04:52	931,6	19,1
07/03/11 04:53	933,5	19,1
07/03/11 04:54	931,4	19,1
07/03/11 04:55	931,4	19,1
07/03/11 04:56	929,9	19,1
07/03/11 04:57	929,2	19,1
07/03/11 04:58	925,7	19,1
07/03/11 04:59	925,9	19,1
07/03/11 05:00	927,4	19,1
07/03/11 05:01	925,9	19,1
07/03/11 05:02	924,4	19,1
07/03/11 05:03	923,1	19,1
07/03/11 05:04	920,5	19,1
07/03/11 05:05	923,5	19,1
07/03/11 05:06	918,4	19,1
07/03/11 05:07	918,8	19,1
07/03/11 05:08	916,4	19,1
07/03/11 05:09	913,7	19,1
07/03/11 05:10	915,7	19,1
07/03/11 05:11	915,7	19,1
07/03/11 05:12	910,4	19,1
07/03/11 05:13	908,0	19,1
07/03/11 05:14	911,2	19,1
07/03/11 05:15	922,1	19,1
07/03/11 05:16	1082,0	18,8
07/03/11 05:17	1110,2	18,7
07/03/11 05:18	1104,8	18,7

**ECO CHIMICA ROMANA**

Via Morsasco, 71 - 00166 Roma ☎ 0661905018 ☎ 0661905019  
P. IVA 01367861000 - Iscr. Trib. Roma 7784/81 - C.C.I.A.A. 485644  
<http://www.ecochimicaromana.it> - e-mail: [info@ecochimicaromana.it](mailto:info@ecochimicaromana.it)



LAB N° 0286

*Il laboratorio prova opera in conformità ai requisiti prescritti dalla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005, con convenzione ACCREDIA n°0286. Ulteriori informazioni possono essere reperite sul sito [www.accredia.it](http://www.accredia.it)*

**RAPPORTO DI PROVA N° 1942/11**

(Pagina 4 di 6)

Data e ora di campionamento	CO - mg/Nm <sup>3</sup> (avviamento) <sup>(1)</sup>	O <sub>2</sub> - %(v/v) (avviamento) <sup>(1)</sup>
07/03/11 05:19	1109,0	18,7
07/03/11 05:20	1108,4	18,7
07/03/11 05:21	1114,6	18,7
07/03/11 05:22	1112,7	18,7
07/03/11 05:23	1110,7	18,7
07/03/11 05:24	1106,8	18,7
07/03/11 05:25	1110,3	18,7
07/03/11 05:26	1036,2	18,6
07/03/11 05:27	897,7	18,4
07/03/11 05:28	888,9	18,4
07/03/11 05:29	749,2	18,3
07/03/11 05:30	594,4	18,2
07/03/11 05:31	601,5	18,2
07/03/11 05:32	500,6	18,1
07/03/11 05:33	345,7	18,0
07/03/11 05:34	341,6	18,0
07/03/11 05:35	331,0	18,0
07/03/11 05:36	210,5	17,8
07/03/11 05:37	156,2	17,8
07/03/11 05:38	159,0	17,8
07/03/11 05:39	160,5	17,8
07/03/11 05:40	139,6	17,7
07/03/11 05:41	72,2	17,6
07/03/11 05:42	62,8	17,6
07/03/11 05:43	63,7	17,5
07/03/11 05:44	64,1	17,6
07/03/11 05:45	63,8	17,6
07/03/11 05:46	62,0	17,5
07/03/11 05:47	37,5	17,4
07/03/11 05:48	24,5	17,3
07/03/11 05:49	24,9	17,3
07/03/11 05:50	24,8	17,3

**ECO CHIMICA ROMANA**

Via Morsasco, 71 - 00166 Roma ☎ 0661905018 ☎ 0661905019  
P. IVA 01367861000 - Iscr. Trib. Roma 7784/81 - C.C.I.A.A. 485644  
<http://www.ecochimicaromana.it> - e-mail: [info@ecochimicaromana.it](mailto:info@ecochimicaromana.it)



LAB N° 0286

Il laboratorio prove opera in conformità ai requisiti prescritti dalla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005, con convenzione ACCREDIA n°0286. Ulteriori informazioni possono essere reperite sul sito [www.accredia.it](http://www.accredia.it)

**RAPPORTO DI PROVA N°1942/11**

(Pagina 5 di 6)

Data e ora di campionamento	CO - mg/Nm <sup>3</sup> (avviamento) <sup>(1)</sup>	O <sub>2</sub> - %(v/v) (avviamento) <sup>(1)</sup>
07/03/11 05:51	24,7	17,3
07/03/11 05:52	18,3	17,3
07/03/11 05:53	17,2	17,2
07/03/11 05:54	17,0	17,2
07/03/11 05:55	17,0	17,2
07/03/11 05:56	16,9	17,2
07/03/11 05:57	17,1	17,2
07/03/11 05:58	16,8	17,2
07/03/11 05:59	16,7	17,2
07/03/11 06:00	16,6	17,2
07/03/11 06:01	16,3	17,2
07/03/11 06:02	16,5	17,2
07/03/11 06:03	16,4	17,2
07/03/11 06:04	16,3	17,2
07/03/11 06:05	16,6	17,2
07/03/11 06:06	16,9	17,2
07/03/11 06:07	16,7	17,2
07/03/11 06:08	16,3	17,2
07/03/11 06:09	14,7	17,2
07/03/11 06:10	11,6	17,1
07/03/11 06:11	11,7	17,2
07/03/11 06:12	11,7	17,2
07/03/11 06:13	11,8	17,1
07/03/11 06:14	11,8	17,2
07/03/11 06:15	11,8	17,2
07/03/11 06:16	9,8	17,0
07/03/11 06:17	8,7	17,0
07/03/11 06:18	6,7	16,9
07/03/11 06:19	4,9	16,8
07/03/11 06:20	4,1	16,7
07/03/11 06:21	3,7	16,7
07/03/11 06:22	3,5	16,6
07/03/11 06:23	3,5	16,6
07/03/11 06:24	3,2	16,5



**ECO CHIMICA ROMANA**

Via Morsasco, 71 - 00166 Roma ☎ 0661905018 ☎ 0661905019  
P. IVA 01367861000 - Iscr. Trib. Roma 7784/81 - C.C.I.A.A. 485644  
http://www.ecochimicaromana.it - e-mail: info@ecochimicaromana.it



LAB N° 0286

Il laboratorio prove opera in conformità ai requisiti prescritti dalla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005, con convenzione ACCREDIA n°0286. Ulteriori informazioni possono essere reperite sul sito www.accredia.it

## RAPPORTO DI PROVA N° 1942/11

(Pagina 6 di 6)

Data e ora di campionamento	CO - mg/Nm <sup>3</sup> (avviamento) <sup>(1)</sup>	O <sub>2</sub> - %(v/v) (avviamento) <sup>(1)</sup>
07/03/11 06:25	3,2	16,4
07/03/11 06:26	3,1	16,3
07/03/11 06:27	3,0	16,2
07/03/11 06:28	2,8	16,2
07/03/11 06:29	2,9	16,2
07/03/11 06:30	2,8	16,1
07/03/11 06:31	2,8	16,1
07/03/11 06:32	2,8	16,1
07/03/11 06:33	2,5	15,9
07/03/11 06:34	2,5	15,9
07/03/11 06:35	2,5	15,9
07/03/11 06:36	2,6	16,0
07/03/11 06:37	2,6	16,0
07/03/11 06:38	2,6	16,0
07/03/11 06:39	2,6	16,0
07/03/11 06:40	2,6	16,1
07/03/11 06:41	2,6	16,1
07/03/11 06:42	2,7	16,1
07/03/11 06:43	2,8	16,1
07/03/11 06:44	3,0	16,0
07/03/11 06:45	3,2	16,1

<sup>(1)</sup> Valori espressi su base secca

### Fine del rapporto di prova

Tale Rapporto di Prova riguarda unicamente il/gli oggetto/i sottoposti a prova e non può essere riprodotto parzialmente, salvo approvazione scritta del laboratorio Eco Chimica Romana S.r.l.

Per redazione  
Ing. Gianni Giordano



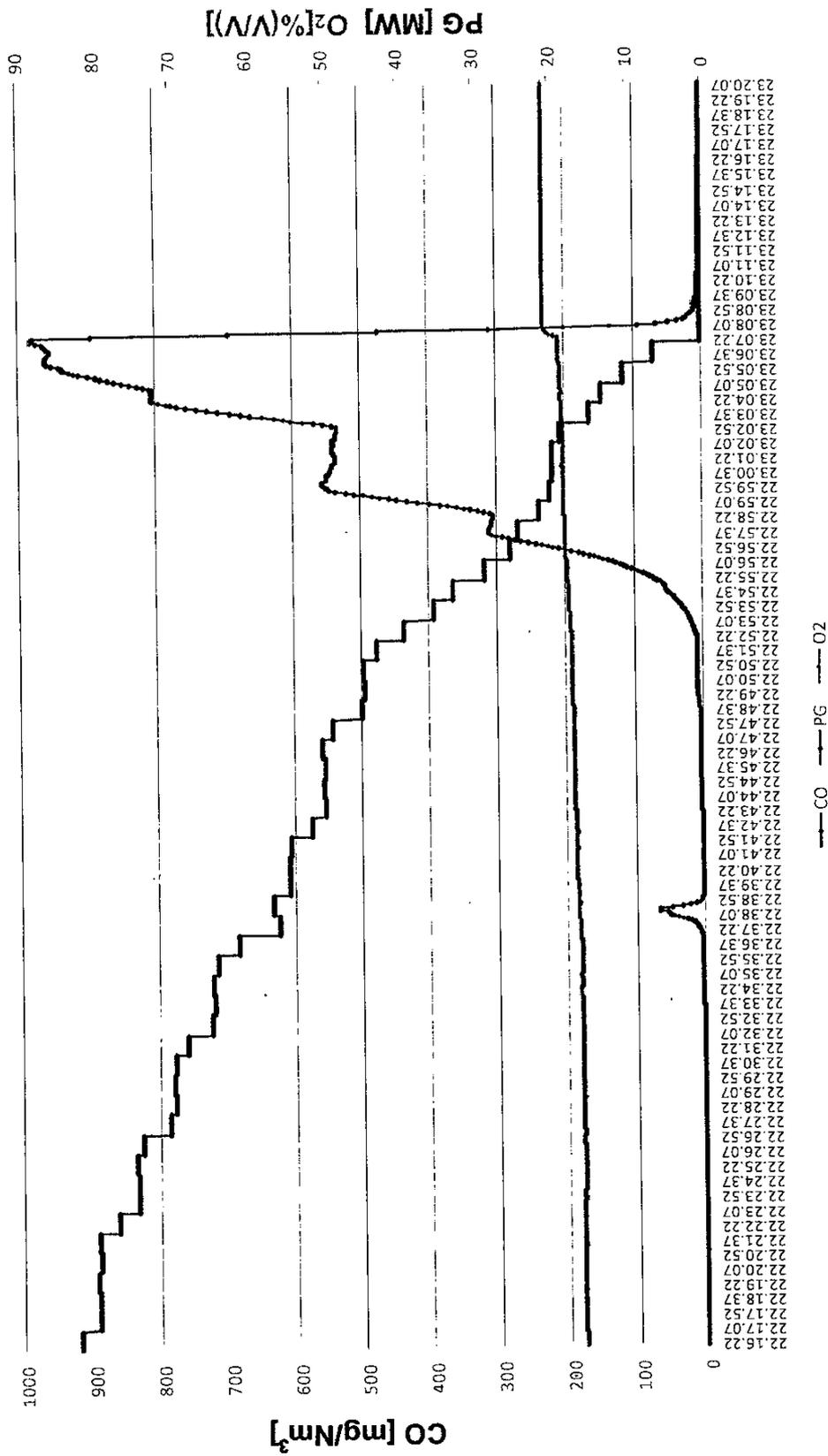
# **ALLEGATO I**

**Andamento temporale tenore CO in fase di fermata**

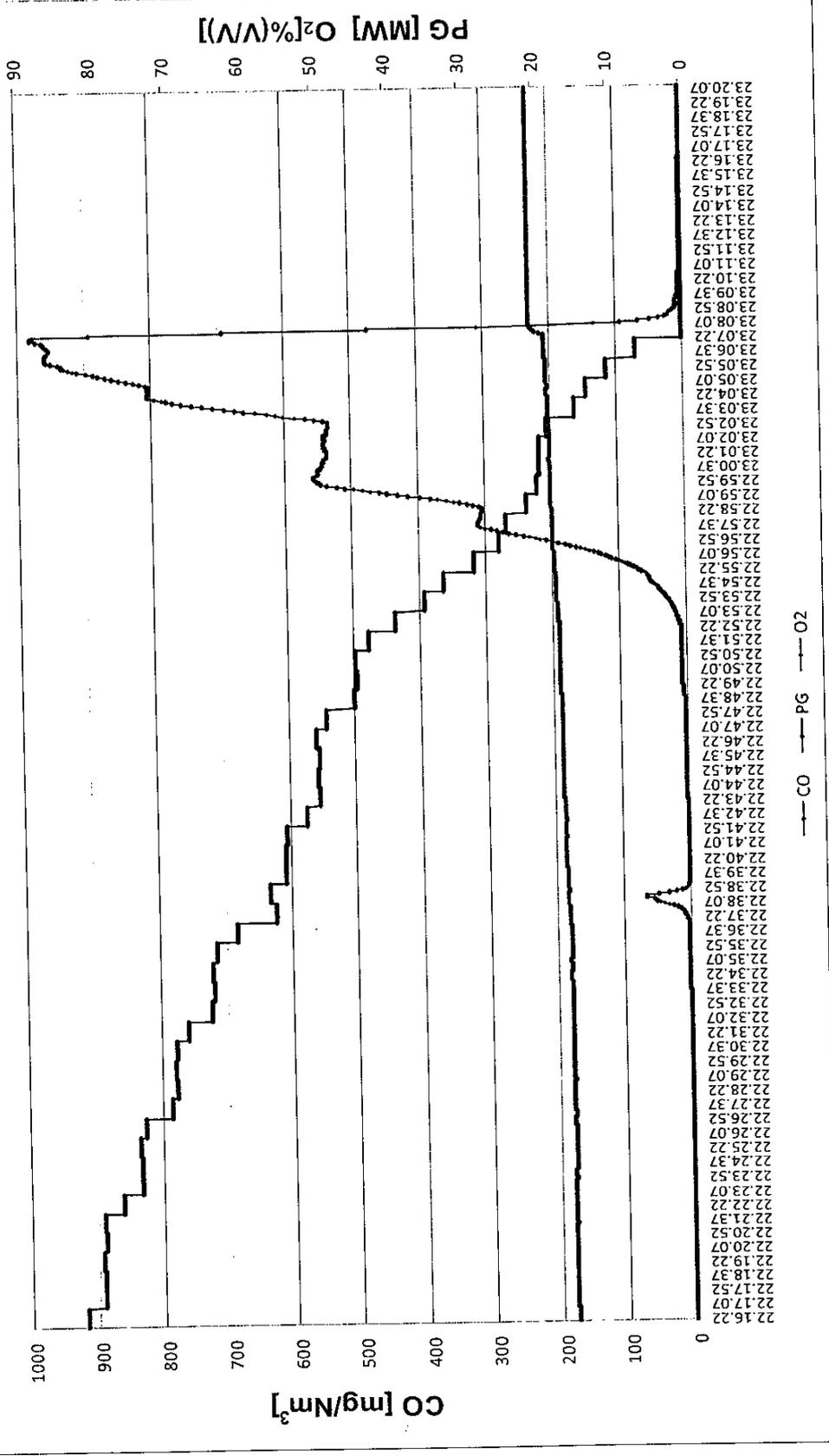
---

Data e ora di campionamento		Fermata impianto		
		ESR	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
		CO <sub>2</sub> (mg/m <sup>3</sup> ) (espresso su base secca)	O <sub>2</sub> (%(v/v)) (espresso su base secca)	CO <sub>2</sub> (ppm) (espresso su base secca)
04/03/2011	22.17	2,1	16,1	82,6
04/03/2011	22.18	2,0	16,2	80,2
04/03/2011	22.19	2,1	16,2	80,2
04/03/2011	22.20	2,1	16,2	80,4
04/03/2011	22.21	2,1	16,2	79,9
04/03/2011	22.22	2,1	16,2	80,2
04/03/2011	22.23	2,1	16,2	77,6
04/03/2011	22.24	2,1	16,2	75,0
04/03/2011	22.25	2,1	16,1	75,0
04/03/2011	22.26	2,1	16,2	75,2
04/03/2011	22.27	2,0	16,2	74,4
04/03/2011	22.28	2,2	16,2	70,8
04/03/2011	22.29	2,3	16,2	70,0
04/03/2011	22.30	2,1	16,2	70,2
04/03/2011	22.31	2,1	16,2	70,0
04/03/2011	22.32	2,1	16,2	68,4
04/03/2011	22.33	2,3	16,2	65,2
04/03/2011	22.34	3,5	16,3	64,7
04/03/2011	22.35	3,7	16,3	64,9
04/03/2011	22.36	3,8	16,3	64,4
04/03/2011	22.37	4,3	16,3	61,5
04/03/2011	22.38	25,3	16,5	56,2
04/03/2011	22.39	22,2	16,6	56,9
04/03/2011	22.40	2,8	16,7	54,8
04/03/2011	22.41	2,9	16,8	54,8
04/03/2011	22.42	2,9	16,8	54,5
04/03/2011	22.43	3,0	16,8	51,7
04/03/2011	22.44	3,9	16,9	49,9
04/03/2011	22.45	4,6	17,0	50,0
04/03/2011	22.46	4,4	17,0	49,8
04/03/2011	22.47	4,4	17,0	50,3
04/03/2011	22.48	4,4	17,0	48,9
04/03/2011	22.49	5,7	17,1	45,1
04/03/2011	22.50	8,5	17,2	44,7
04/03/2011	22.51	8,6	17,2	44,8
04/03/2011	22.52	8,7	17,2	43,2
04/03/2011	22.53	13,7	17,4	39,5
04/03/2011	22.54	28,6	17,5	35,5
04/03/2011	22.55	53,6	17,7	32,9
04/03/2011	22.56	101,7	17,9	28,7
04/03/2011	22.57	200,6	18,0	25,2
04/03/2011	22.58	303,4	18,1	24,3
04/03/2011	22.59	337,9	18,2	21,4
04/03/2011	23.00	508,7	18,3	20,0
04/03/2011	23.01	546,6	18,3	19,6
04/03/2011	23.02	539,3	18,3	19,7
04/03/2011	23.03	537,8	18,3	18,5
04/03/2011	23.04	665,1	18,5	14,7
04/03/2011	23.05	802,2	18,5	13,3
04/03/2011	23.06	890,4	18,7	10,4
04/03/2011	23.07	956,2	18,8	6,4
04/03/2011	23.08	629,4	20,0	0,3
04/03/2011	23.09	18,3	20,6	0,2
04/03/2011	23.10	7,4	20,9	0,2
04/03/2011	23.11	5,7	20,9	0,1
04/03/2011	23.12	4,8	20,9	0,1
04/03/2011	23.13	4,2	20,9	0,1
04/03/2011	23.14	3,8	20,9	0,1
04/03/2011	23.15	3,8	20,9	0,2
04/03/2011	23.16	3,6	20,9	0,2
04/03/2011	23.17	3,2	20,9	0,1
04/03/2011	23.18	3,0	20,9	0,1
04/03/2011	23.19	2,4	20,9	0,1
04/03/2011	23.20	2,4	20,9	0,1

Fase fermata 04/03/2011



Fase fermata 04/03/2011



## **ALLEGATO II**

**Andamento temporale tenore CO in fase di avviamento**

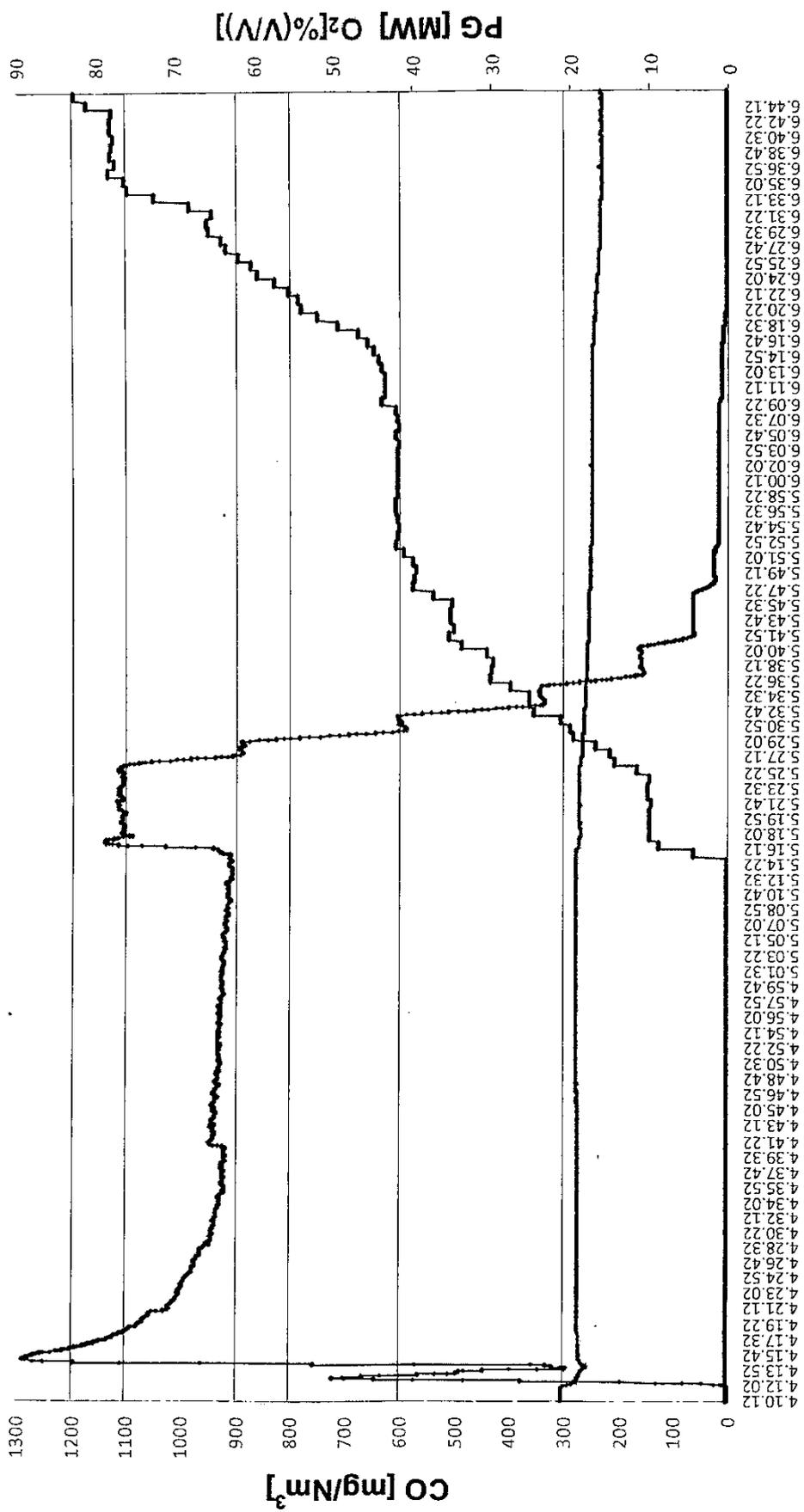
---

Data e ora di campionamento		Avviamento impianto		
		EGH	ROZ	PM10
		% CO <sub>2</sub> [(mg/Nm <sup>3</sup> ) (espr. su base secca)]	% O <sub>2</sub> [(%v/v)] (espr. su base secca)	PM10 [µg/m <sup>3</sup> ]
07/03/2011	4.10	0,4	20,9	0,1
07/03/2011	4.11	1,7	20,7	0,1
07/03/2011	4.12	423	19	0,1
07/03/2011	4.13	477,2	18,5	0,1
07/03/2011	4.14	824,2	18,3	0,1
07/03/2011	4.15	1266,1	18,7	0,1
07/03/2011	4.16	1188,8	18,8	0,1
07/03/2011	4.17	1134,8	18,8	0,1
07/03/2011	4.18	1099	18,9	0,1
07/03/2011	4.19	1073,1	18,9	0,2
07/03/2011	4.20	1049,7	18,9	0,2
07/03/2011	4.21	1019,5	18,9	0,2
07/03/2011	4.22	1007,2	18,9	0,2
07/03/2011	4.23	1001,9	18,9	0,3
07/03/2011	4.24	994,8	18,9	0,2
07/03/2011	4.25	982,9	19	0,1
07/03/2011	4.26	975,8	19	0,1
07/03/2011	4.27	969,1	19	0,1
07/03/2011	4.28	958,2	19	0,1
07/03/2011	4.29	947,1	19	0,2
07/03/2011	4.30	944,5	19	0,1
07/03/2011	4.31	940	19	0,3
07/03/2011	4.32	937,6	19	0,1
07/03/2011	4.33	934	19	0,1
07/03/2011	4.34	931,5	19	0,1
07/03/2011	4.35	923,7	19	0,2
07/03/2011	4.36	925,9	19	0,2
07/03/2011	4.37	924,2	19	0,1
07/03/2011	4.38	925,5	19	0,1
07/03/2011	4.39	921,6	19	0,1
07/03/2011	4.40	928,9	19	0,1
07/03/2011	4.41	945,2	19	0,1
07/03/2011	4.42	942,6	19	0,1
07/03/2011	4.43	943,9	19	0,1
07/03/2011	4.44	940	19	0,1
07/03/2011	4.45	941,7	19	0,1
07/03/2011	4.46	939	19	0,2
07/03/2011	4.47	936,8	19,1	0,1
07/03/2011	4.48	936	19,1	0,1
07/03/2011	4.49	934,4	19,1	0,1
07/03/2011	4.50	931,2	19,1	0,1
07/03/2011	4.51	932,5	19,1	0,1
07/03/2011	4.52	931,6	19,1	0,3
07/03/2011	4.53	933,5	19,1	0,2
07/03/2011	4.54	931,4	19,1	0,2
07/03/2011	4.55	931,4	19,1	0,1
07/03/2011	4.56	929,9	19,1	0,1
07/03/2011	4.57	929,2	19,1	0,1
07/03/2011	4.58	925,7	19,1	0,1
07/03/2011	4.59	925,9	19,1	0,1
07/03/2011	5.00	927,4	19,1	0,1
07/03/2011	5.01	925,9	19,1	0,1
07/03/2011	5.02	924,4	19,1	0,1
07/03/2011	5.03	923,1	19,1	0,1
07/03/2011	5.04	920,5	19,1	0,1
07/03/2011	5.05	923,5	19,1	0,1
07/03/2011	5.06	918,4	19,1	0,1
07/03/2011	5.07	918,8	19,1	0,1
07/03/2011	5.08	916,4	19,1	0,3
07/03/2011	5.09	913,7	19,1	0,2
07/03/2011	5.10	915,7	19,1	0,2
07/03/2011	5.11	915,7	19,1	0,2

Data e ora di campionamento		Avviamento impianto		
		CO <sub>2</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> ) (espresso su base secca)	O <sub>2</sub> (%(v/v)) (espresso su base secca)	PG (MW)
07/03/2011	5.12	910,4	19,1	0,2
07/03/2011	5.13	908	19,1	0,1
07/03/2011	5.14	911,2	19,1	0,1
07/03/2011	5.15	922,1	19,1	4,4
07/03/2011	5.16	1082	18,8	6,6
07/03/2011	5.17	1110,2	18,7	9,9
07/03/2011	5.18	1104,8	18,7	10
07/03/2011	5.19	1109	18,7	10
07/03/2011	5.20	1108,4	18,7	9,9
07/03/2011	5.21	1114,6	18,7	9,8
07/03/2011	5.22	1112,7	18,7	10,1
07/03/2011	5.23	1110,7	18,7	10,3
07/03/2011	5.24	1106,8	18,7	10
07/03/2011	5.25	1110,3	18,7	11,6
07/03/2011	5.26	1036,2	18,6	14,3
07/03/2011	5.27	897,7	18,4	14,9
07/03/2011	5.28	888,9	18,4	16,7
07/03/2011	5.29	749,2	18,3	19,6
07/03/2011	5.30	594,4	18,2	20
07/03/2011	5.31	601,5	18,2	21,1
07/03/2011	5.32	500,6	18,1	24,4
07/03/2011	5.33	345,7	18	25,1
07/03/2011	5.34	341,6	18	25,2
07/03/2011	5.35	331	18	27,5
07/03/2011	5.36	210,5	17,8	30,1
07/03/2011	5.37	156,2	17,8	29,9
07/03/2011	5.38	159	17,8	29,8
07/03/2011	5.39	160,5	17,8	30,4
07/03/2011	5.40	139,6	17,7	33,6
07/03/2011	5.41	72,2	17,6	35,3
07/03/2011	5.42	62,8	17,6	34,7
07/03/2011	5.43	63,7	17,5	35,1
07/03/2011	5.44	64,1	17,5	35,1
07/03/2011	5.45	63,8	17,6	34,9
07/03/2011	5.46	62	17,5	37,4
07/03/2011	5.47	37,5	17,4	40
07/03/2011	5.48	24,5	17,3	39,8
07/03/2011	5.49	24,9	17,3	39,5
07/03/2011	5.50	24,8	17,3	39,9
07/03/2011	5.51	24,7	17,3	41,2
07/03/2011	5.52	18,3	17,3	42,2
07/03/2011	5.53	17,2	17,2	41,9
07/03/2011	5.54	17	17,2	41,8
07/03/2011	5.55	17	17,2	41,9
07/03/2011	5.56	16,9	17,2	42,1
07/03/2011	5.57	17,1	17,2	42,1
07/03/2011	5.58	16,8	17,2	41,9
07/03/2011	5.59	16,7	17,2	41,8
07/03/2011	6.00	16,6	17,2	41,9
07/03/2011	6.01	16,4	17,2	41,9
07/03/2011	6.02	16,5	17,2	42
07/03/2011	6.03	16,4	17,2	41,9
07/03/2011	6.04	16,3	17,2	41,8
07/03/2011	6.05	16,5	17,2	42,1
07/03/2011	6.06	16,9	17,2	41,7
07/03/2011	6.07	16,7	17,2	41,9
07/03/2011	6.08	16,3	17,2	42,1
07/03/2011	6.09	14,7	17,2	44
07/03/2011	6.10	11,6	17,1	43,6
07/03/2011	6.11	11,7	17,1	43,6
07/03/2011	6.12	11,7	17,1	43,6
07/03/2011	6.13	11,8	17,1	43,9

Data e ora di campionamento		Avviamento impianto		
		CO <sub>2</sub> - [mg/Nm <sup>3</sup> ] (espressi su base secca)	O <sub>2</sub> - [% (V)] (espressi su base secca)	PG - [MW]
07/03/2011	6.14	11,9	17,2	44,3
07/03/2011	6.15	11,8	17,2	44,9
07/03/2011	6.16	9,8	17,1	45,7
07/03/2011	6.17	8,7	17	46,9
07/03/2011	6.18	6,7	16,9	49,5
07/03/2011	6.19	4,9	16,8	52
07/03/2011	6.20	4,1	16,7	54,1
07/03/2011	6.21	3,7	16,7	54,5
07/03/2011	6.22	3,5	16,6	55,7
07/03/2011	6.23	3,5	16,6	57,5
07/03/2011	6.24	3,2	16,5	59,6
07/03/2011	6.25	3,2	16,4	60,5
07/03/2011	6.26	3,1	16,3	62,1
07/03/2011	6.27	2,9	16,3	63,6
07/03/2011	6.28	2,8	16,2	64,2
07/03/2011	6.29	2,9	16,2	65,9
07/03/2011	6.30	2,8	16,1	66
07/03/2011	6.31	2,8	16,1	65,5
07/03/2011	6.32	2,8	16,1	68,3
07/03/2011	6.33	2,5	15,9	72,6
07/03/2011	6.34	2,5	15,9	76
07/03/2011	6.35	2,5	15,9	76,4
07/03/2011	6.36	2,5	16	78,4
07/03/2011	6.37	2,6	16	77,7
07/03/2011	6.38	2,6	16	78,2
07/03/2011	6.39	2,6	16	78,1
07/03/2011	6.40	2,6	16,1	77,8
07/03/2011	6.41	2,6	16,1	78,1
07/03/2011	6.42	2,7	16,1	78,3
07/03/2011	6.43	2,8	16,1	78,1
07/03/2011	6.44	3	16,1	81,2
07/03/2011	6.45	3,2	16,1	82,8

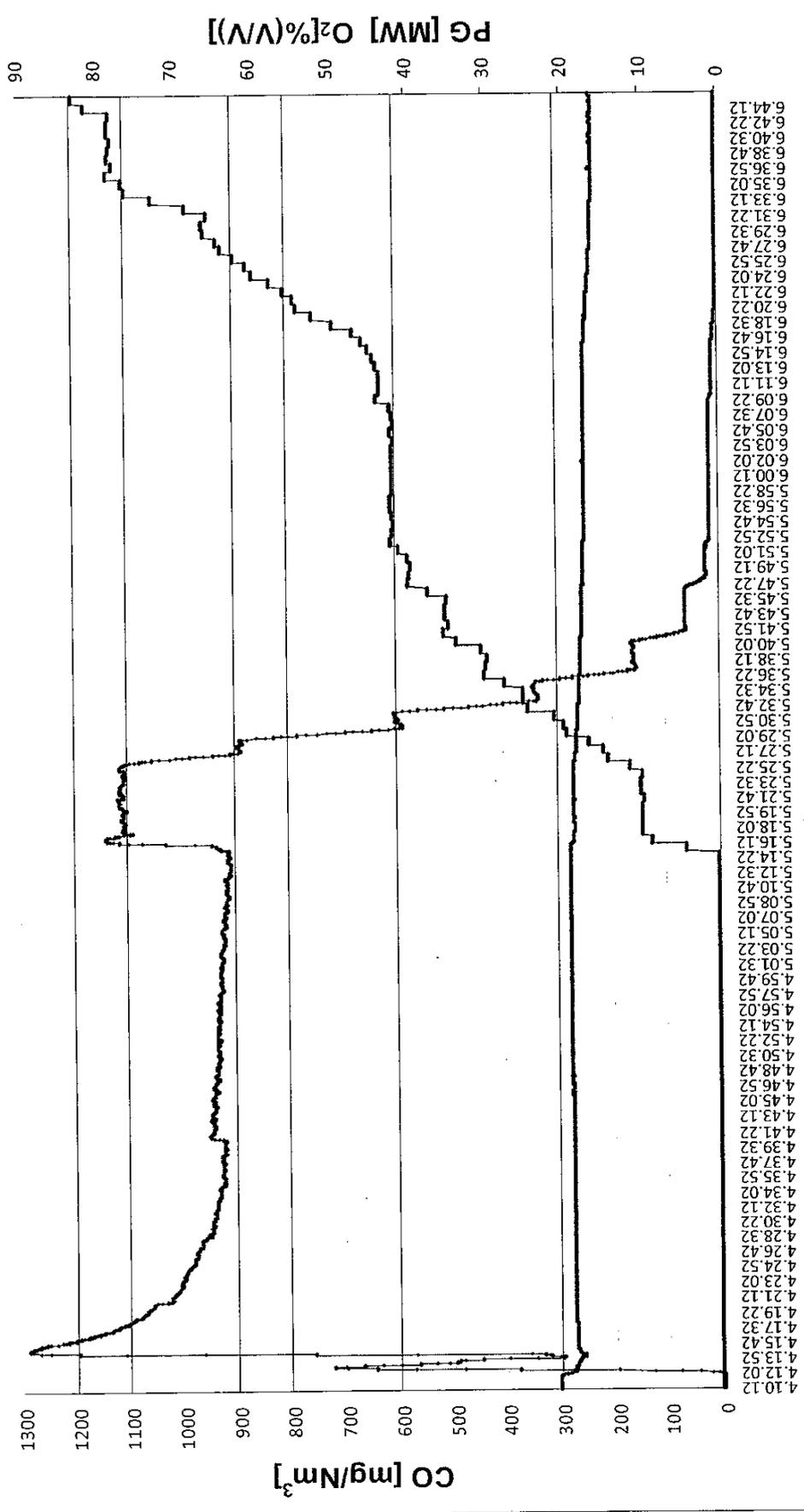
# Fase avviamento 07/03/2011



— CO — PG — O₂

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

### Fase avviamento 07/03/2011



— CO — PG — O₂

Spett.le ROSEN Spa

**OGGETTO:** VERIFICA DI EQUIVALENZA METODI ANALITICI**1. PREMESSA**

La presente nota tecnica riporta la documentazione e le conclusioni relativi al processo di verifica di equivalenza tra i metodi analitici utilizzati dal nostro Laboratorio e quelli indicati nel documento A.I.A. in vs possesso.

A tale scopo, infatti, sono state condotte una serie di analisi per verificare che i criteri indicati sulla specifica tecnica inviata da ISPRA fossero soddisfatti.

Il documento emesso dall'ente riporta che " *I criteri minimi di efficienza per i metodi di analisi equivalenti devono essere basati su un'incertezza di misura ( $k=2$ ) pari all'incertezza di misura del metodo di riferimento stimata al 100% e al 10% del limite di emissione.*"

Per la verifica del rispetto di tale criterio è stata dunque calcolata l'incertezza di misura dei metodi di prova in uso presso il nostro laboratorio e confrontata con quella riportata sui metodi indicati nell'AIA.

Nei paragrafi seguenti sono descritte le fasi operative di tale processo di verifica.

**2. DOCUMENTI DI RIFERIMENTO**

Allegati alla presente nota trasmettiamo i documenti in cui sono riportati in modo completo le informazioni e i dati tecnici riguardanti le prove di equivalenza. In particolare sono allegate:

- **Procedure Operative di Prova** relative ai seguenti determinazioni analitiche:

- Ferro
- Nichel
- Rame
- Fosforo totale
- Cromo Totale
- Zinco
- Ammoniaca
- AOX
- Cromo VI



Laboratorio di ricerca riconosciuto "Altamente Qualificato" da parte del Ministero della Università e Ricerca (MUR) secondo il Decreto Ministeriale 8 agosto 2000

Agenzia formativa accreditata dalla Regione Toscana ai sensi della DGR 968/07 per gli ambiti: Formazione Superiore e Formazione Continua (n.P10054)

Laboratorio riconosciuto dal Ministero della Sanità (prot. 600.5/59.619/1773) e iscritto al n. 004 dell'elenco regionale dei laboratori che effettuano analisi di autocontrollo delle industrie alimentari ai sensi della LR 9 marzo 2006, n. 9 (decreto 1236 del 20.03.2007)

Laboratorio con Sistema di Gestione Qualità certificato ai sensi della UNI EN ISO 9001 e con Sistema di Gestione Ambientale certificato ai sensi della UNI EN ISO 14001, da Certiquidity S.r.l.

SINCERT

LAB. N. 004  
PISA




CLASSIFICAZIONE  
E MEMBRO DELLA  
FEDERAZIONE C.I.S.




- Grassi e oli animali e vegetali
- Idrocarburi totali

Nelle Procedure Operative di Prova sono indicate:

- Specificità del metodo
- Limite di rilevabilità
- Limite di quantificazione
- Incertezza

In riferimento ai suddetti documenti e alle informazioni in essi contenute, di seguito riportiamo una tabella riassuntiva di confronto tra i valori di incertezza ricavati dalle prove sperimentali all'interno del nostro laboratorio e quelli indicati sui metodi AIA.

I valori di incertezza dei metodi AIA sono stati dunque ricavati dall'esame dei dati disponibili all'interno dei documenti ufficiali (metodi EPA, metodi APAT, ecc.) indicati nella specifica tecnica relativa al monitoraggio degli scarichi idrici prodotti dalla Centrale ROSEN Rosignano Energia S.p.A. (PMC del 18/05/10 allegato al Decreto AIA).

I valori di incertezza dei metodi impiegati dal nostro laboratorio sono stati invece calcolati secondo la nostra procedura interna PG14 "Stima dell'incertezza di misura" a livelli di concentrazione pari a circa il 10% e il 100% dei rispettivi limiti di emissione per le acque di scarico prescritti dall'Autorizzazione Integrata Ambientale in vostro possesso.

Tale procedura è stata validata dagli ispettori ACCREDIA in sede di audit di accreditamento.

In sintesi i valori di incertezza per i metodi indicati in AIA, sono stati calcolati utilizzando i dati di riproducibilità disponibili. L'incertezza estesa è stata stimata esprimendola in funzione dello scarto tipo di riproducibilità  $U = k \cdot S_R$  dove  $k = 2$  e  $S_R =$  scarto tipo di riproducibilità.

I valori di incertezza relativi ai metodi utilizzati dal nostro laboratorio sono stati invece calcolati per via metrologica a vari livelli. Tali valori sono indicati nei relativi Rapporti di Incertezza, come da nostre procedure interne.

Nella seguente tabella riassuntiva sono stati riportati sia i valori di incertezza dei metodi AIA, sia quelli del nostro laboratorio con il relativo giudizio di equivalenza.



Laboratorio di ricerca riconosciuto "Altamente Qualificato" da parte del Ministero della Università e Ricerca (MUR) secondo il Decreto Ministeriale 8 agosto 2000

Agenzia Formative accreditata dalla Regione Toscana ai sensi della DGR 968/07 per gli ambiti: Formazione Superiore e Formazione Continua (n. PD054)

Laboratorio riconosciuto dal Ministero della Sanità (art. 600.5/59.619/7773) e iscritto al n. 004 dell'elenco regionale dei laboratori che effettuano analisi di autocontrollo delle industrie alimentari ai sensi della LR 9 marzo 2006, n. 9 (decreto 1736 del 20.03.2007)

Laboratorio con Sistema di Gestione Qualità certificato ai sensi della UNI EN ISO 9001 e con Sistema di Gestione Ambientale certificato ai sensi della UNI EN ISO 14001, da Certiquality S.r.l.

SINCERT



CERTIFICAZIONE AMBIENTALE ELLI



Il giudizio di equivalenza è basato sul confronto delle incertezze a livelli simili.

In particolare considerando l'incertezza come uno scarto tipo, è possibile effettuare un test "chi quadro", valido appunto per il confronto di scarti tipi e varianze.

Questo test è riportato sulla norma UNI ISO 2854:1988 "Interpretazione statistica dei dati - Metodi per la stima dei valori e test relativi alle medie e alla varianze".

In sintesi:

$$\chi^2 = \frac{(n-1) \cdot U_A^2}{U_I^2}$$

$$\frac{\chi^2}{(n-1)} = \frac{U_A^2}{U_I^2}$$

$$\frac{\chi_1^2}{(n-1)} \leq \frac{U_A^2}{U_I^2} \leq \frac{\chi_2^2}{(n-1)}$$

$$\sqrt{\frac{\chi_1^2}{(n-1)}} \leq \frac{U_A}{U_I} \leq \sqrt{\frac{\chi_2^2}{(n-1)}}$$

$$A \leq \frac{U_A}{U_I} \leq B$$

Dove:

$\chi^2$ : funzione "chi quadro"

$n$ : numero di prove di ripetibilità per il calcolo di  $U_A$

$U_A$ : incertezza estesa stimata dal nostro laboratorio

$U_I$ : incertezza estesa derivata dai dati del metodo indicato dalla specifica tecnica

Per verificare il rispetto del criterio indicato da ISPRA (*I criteri minimi di efficienza per i metodi di analisi equivalenti devono essere basati su un'incertezza di misura (k=2) pari all'incertezza di misura del metodo di riferimento stimata al 100% e al 10% del limite di emissione*) è stato dunque calcolato il rapporto tra l'incertezza estesa stimata dal nostro laboratorio ( $U_A$ ) e l'incertezza estesa derivata dai dati del metodo indicato in AIA ( $U_I$ ); tale rapporto, secondo quanto indicato dalla norma UNI ISO 2854:1988 deve cadere all'interno di un intervallo (A - B) che è funzione dei gradi di libertà ( $\nu$ ).

I gradi di libertà sono calcolati dal numero delle prove di ripetibilità ( $n$ ) effettuate per il calcolo dell'incertezza del nostro laboratorio ( $\nu = n - 1$ ).

Sono quindi possibili tre casi:

- 1)  $\frac{U_A}{U_I} < A$  i metodi sono da ritenersi equivalenti se è possibile dimostrare la causa della miglior performance del nostro laboratorio
- 2)  $A \leq \frac{U_A}{U_I} \leq B$  i metodi sono equivalenti
- 3)  $\frac{U_A}{U_I} > B$  i metodi non sono equivalenti

In tutti i casi abbiamo effettuato 10 prove di ripetibilità:

$$v = 10 - 1 = 9$$

v	A	B
1	0,0316	2,241
2	0,160	1,921
3	0,268	1,765
4	0,348	1,669
5	0,408	1,602
6	0,454	1,551
7	0,491	1,512
8	0,522	1,480
9	0,548	1,454
10	0,570	1,431
11	0,589	1,412
15	0,646	1,354
20	0,692	1,307
30	0,748	1,251

La tabella di cui sopra indica i limiti di fiducia al 95 % di confidenza del rapporto  $U_A/U_I$ .

Tabella riassuntiva

ANALITA	METODO ISPRO	CONCENTRAZIONE	INCERTEZZA METODO ISPRO	METODO DI PROVA LABORATORI ARCHA	CONCENTRAZIONE	INCERTEZZA METODO LABORATORI ARCHA (*)	RAPPORTO U <sub>A</sub> /U <sub>I</sub>	VERIFICA EQUIVALENZA
FERRO	APAT CNR IRSA 3160 B Man 29 2003	5,0 µg/l	2,3 µg/l	APAT CNR IRSA 3020 Man 29 2003	14,5 µg/l	1,1 µg/l	0,33	CONFORME (1)
		-	-		311 µg/l	14 µg/l	-	-
		20,0 µg/l	3,3 µg/l		1871 µg/l	100 µg/l	-	-
NICHEL	APAT CNR IRSA 3220 B Man 29 2003	10,0 µg/l	1,6 µg/l	APAT CNR IRSA 3020 Man 29 2003	5,69 µg/l	2,28 µg/l	0,61	CONFORME
		-	-		311 µg/l	14 µg/l	-	-
		20,0 µg/l	2,9 µg/l		1908 µg/l	113 µg/l	-	-
RAME	APAT CNR IRSA 3250 B Man 29 2003	10,0 µg/l	1,9 µg/l	APAT CNR IRSA 3020 Man 29 2003	3,16 µg/l	0,97 µg/l	0,51	CONFORME (1)
		-	-		50,7 µg/l	2,4 µg/l	-	CONFORME
		20,0 µg/l	1,8 µg/l		537 µg/l	26 µg/l	-	-
FOSFORO	APAT CNR IRSA 4110 A2 Man 29 2003	20,0 µg/l	~2,0 µg/l	APAT CNR IRSA 3020 Man 29 2003	270 µg/l	14 µg/l	1,40	CONFORME
		-	-		2559 µg/l	179 µg/l	-	-
		100 µg/l	~10 µg/l		17623 µg/l	989 µg/l	-	-



Analisi, ricerca e formazione

Laboratorio ARCHA S.r.l.  
 Via di Isparta, 10/A - 54121 loc. Ospedaletto (PI)  
 Tel. +39 050 985165 (4 linee ricerca ordinaria)  
 Fax +39 050 985233 - www.archa.it - archa@archa.it  
 C.F. P.IVA, Iscr. Reg. Imp. di Pisa n. 01115340505  
 Registro Economico Amministrativo di Pisa n. 1401169  
 Capitale Sociale € 101.400,00 i.v.

ANALITA	METODO ISPRA	CONCENTRAZIONE	INCERTEZZA METODO ISPRA	METODO DI PROVA LABORATORI ARCHA	CONCENTRAZIONE	INCERTEZZA METODO LABORATORI ARCHA (*)	RAPPORTO U <sub>a</sub> /U <sub>i</sub>	VERIFICA EQUIVALENZA
CROMO	APAT CNR IRSA 3150 B1 Man 29 2003	5,0 µg/l	0,5 µg/l	APAT CNR IRSA 3020 Man 29 2003	1,94 µg/l	0,71 µg/l	1,42	CONFORME
		-	-		304 µg/l	12 µg/l	-	-
		10,0 µg/l	0,8 µg/l		1903 µg/l	74 µg/l	-	-
ZINCO	APAT CNR IRSA 3320 Man 29 2003	500 µg/l	9 - 31 µg/l	APAT CNR IRSA 3020 Man 29 2003	13,9 µg/l	2,6 µg/l	-	-
AMMONIACA	APAT CNR IRSA 4030 C Man 29 2003	0,33 mg/l	0,18 mg/l	APAT CNR IRSA 3030 Man 29 2003	167 µg/l	8 µg/l	0,89	CONFORME
		2,46 mg/l	0,71 mg/l		3,57 mg/l	0,81 mg/l	1,14	CONFORME
AOX	ISO 9562:2004	184 µg/l	36 µg/l	M.I. 2187 rev 0 2009	14,3 mg/l	0,7 mg/l	-	-
CROMO VI	APAT CNR IRSA 3150 B2 Man 29 2003	0,50 µg/l	0,20 µg/l	APAT CNR IRSA 3150 C Man 29 2003	233 µg/l	48 µg/l	1,33	CONFORME
		-	-		5,2 µg/l	0,2 µg/l	1,00	CONFORME
		-	-		24,7 µg/l	2,7 µg/l	-	-
-	-	-	-	-	112 µg/l	9 µg/l	-	-



LAB N° 0522



Laboratorio di ricerca farmaceutica "Alberoni" qualificato da parte del Ministero della Università e Ricerca (MUR) secondo il Decreto Ministeriale 8 agosto 2000  
 Agenzia Formazione accreditata dalla Regione Toscana ai sensi della L. 638/98/107 con gli art. 104 del decreto regionale di attuazione del Piano triennale di programmazione delle attività formative in materia di ricerca farmaceutica  
 Laboratorio riconosciuto dal Ministero della Sanità (art. 40/5/59/619/1770) e iscritto nel Registro ai sensi della UNI EN ISO 9001 e con Sistema di Gestione Ambientale certificato ai sensi della UNI EN ISO 14001, alla conformità S.r.l.



ANALITA	METODO ISPRO	CONCENTRAZIONE	INCERTEZZA METODO ISPRO	METODO DI PROVA LABORATORI ARCHA	CONCENTRAZIONE	INCERTEZZA METODO LABORATORI ARCHA (*)	RAPPORTO $U_A/U_T$	VERIFICA EQUIVALENZA
GRASSI E OLI ANIMALI E VEGETALI	APAT CNR IRSA 5160 B Man 29 2003	2,0 mg/l	0,4 mg/l	APAT CNR IRSA 5160 A1 e A2 Man 29 2003	5,6 mg/l	0,5 mg/l	1,25	CONFORME
					6,7 mg/l			
IDROCARBURI TOTALI	APAT CNR IRSA 5160 B2 Man 29 2003	0,30 mg/l	0,04 mg/l	APAT CNR IRSA 5160 A2 Man 29 2003	1,50 mg/l	0,05 mg/l	1,25	CONFORME
					4,60 mg/l		0,50 mg/l	

(\*) Rapporti di Incertezza di riferimento:  
 RI Fe APAT CNR IRSA 3020 Man 29 2003  
 RI Ni APAT CNR IRSA 3020 Man 29 2003  
 RI Cu APAT CNR IRSA 3020 Man 29 2003  
 RI P APAT CNR IRSA 3020 Man 29 2003  
 RI Cr APAT CNR IRSA 3020 Man 29 2003  
 RI Zn APAT CNR IRSA 3020 Man 29 2003  
 RI Ni<sub>2</sub> APAT CNR IRSA 3020 Man 29 2003  
 RI AOX M.I. 2187 rev 0 2009  
 RI CrVI APAT CNR IRSA 3150 C. Man 29 2003  
 RI Grassi e Oli APAT CNR IRSA 5160 A1 e A2 Man 29 2003  
 RI Idrocarburi tot APAT CNR IRSA 5160 A2 Man 29 2003

(1) Il valore del rapporto  $U_A/U_T$  risulta minore di A. La verifica è giudicata conforme in quanto è possibile ragionevolmente asserire che, per il livello di concentrazione considerato, la tecnica spettrometrica in emissione al plasma ottico (ICP-OES) di più recente tecnologia, utilizzata presso il nostro laboratorio, fornisce risultati migliori della tecnica spettrometrica di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica (ETA-AAS), indicata nella specifica tecnica ISPRO.

### 3. CONCLUSIONI

Dall'esame dei dati riportati nella Tabella riassuntiva si può evidenziare che i valori di incertezza ai livelli di concentrazione confrontabili (in grassetto) risultano conformi al criterio precedentemente illustrato.

E' possibile quindi concludere che l'equivalenza fra i metodi risulta verificata.

Pisa, 05/04/2011

LABORATORI ARCHA S.p.A.  
Via di Tegulioia, 10/A - 56121 OSPEDALETTO (PI)  
Tel. 050 985165 - Fax 050 985233  
Laboratori ARCHA S.p.A.  
P.IVA n. 01115340505



Laboratorio di ricerca riconosciuto "Altamente Qualificato" da parte del Ministero della Università e Ricerca (MUR) secondo il Decreto Ministeriale 8 agosto 2000

Agenzia Formativa accreditata dalla Regione Toscana ai sensi della DGR 968/07 per gli ambiti Formazione Superiore e Formazione Continua (n. P00054)

Laboratorio riconosciuto dal Ministero della Sanità (prot. 6005/59.619/1773) e iscritto al n. 004 dell'elenco regionale dei laboratori che effettuano analisi di autocontrollo delle industrie alimentari ai sensi della LR 9 marzo 2006, n. 9 (Decreto 1236 del 20.03.2007)

Laboratorio con Sistema di Gestione Qualità certificato ai sensi della UNI EN ISO 9001 e con Sistema di Gestione Ambientale certificato ai sensi della UNI EN ISO 14001, da Certifiqualità S.r.l.

SINCERT



LABORATORIO  
E SPEDIZIONE  
PER CORRISPONDENZA



# ALLEGATO

## PROCEDURE OPERATIVE DI PROVA



Laboratorio di ricerca riconosciuto "Abilmente Qualificato" da parte del Ministero della Università e Ricerca (MUR) secondo il Decreto Ministeriale 8 agosto 2000

Agenzia Formativa accreditata dalla Regione Toscana ai sensi della DGR 968/07 per gli ambiti Formazione Superiore e Formazione Continua (n. P0054)

Laboratorio riconosciuto dal Ministero dello Sviluppo (prot. 600.5/58.619/1773) e iscritto al n. 004 dell'elenco regionale dei laboratori che effettuano analisi di autocontrollo delle industrie alimentari ai sensi della LR 9 marzo 2006, n. 9 (Decreto 1236 del 20.03.2007)

Laboratorio con Sistema di Gestione Qualità certificato ai sensi della UNI EN ISO 9001 e con Sistema di Gestione Ambientale certificato ai sensi della UNI EN ISO 14001, da Certiquality S.r.l.









**1. DATI IDENTIFICATIVI E RIFERIMENTI**

DETERMINAZIONE DI: **FERRO, NICHEL, RAME, FOSFORO, CROMO, ZINCO in acque grezze, potabili e scarico**

METODO: ICP-OES

PRINCIPIO: Determinazione simultanea di specie metalliche mediante spettrometria al plasma.

RIFERIMENTO: APAT CNR IRSA MET 3020 MAN. 29/2003

NUMERO VOLUME ARCHIVIO 76

**2. SCOPO**

Scopo della presente procedura è di descrivere le corrette modalità operative per la determinazione dei seguenti elementi totali, disciolti o presenti sotto forma di particolato:

Cromo- Rame-Ferro-Nichel- Fosforo- Zinco.

**3. OGGETTO DELLA PROVA (MATRICE)**

- Acqua grezza
- Acqua potabile e di scarico.

**4. CAMPO DI MISURA****4.1. RANGE DI MISURA**

Analita	Min	Max
	(µg/l)	(µg/l)
Cr 267.716	1	878
Cu 327.393	2	878
Fe 238.204	12	1510
Ni 232.003	7	2825
Zn 206.200	12	1510
P 213.617	200	2550

Verifica  
Firma Tecnico. *[Signature]* data 22/04/09

Approvazione  
Firma Responsabile *[Signature]* data 22/04/09

**4.2. LIMITE DI RILEVABILITA'**

ANALITA	DL (µg/l) metodo	DL (µg/l) ARCHA	ANALITA	DL (µg/l) metodo	DL (µg/l) ARCHA
Cr	10	2.3	Se	100	2.3
Cu	10	4.2	Si	20	42
Fe	20	1.1	Sn	100	15
Ni	2	0.5	V	10	12
P	5	1.8	Zn	5	5.8
Zn	5	1.8	Zn	5	5.8

**5. APPARECCHIATURE:**

- Vetreria da laboratorio: bicchieri, imbuti con filtro, matracci tarati e pipette
- Piastra riscaldante
- Centrifuga 3000 rpm.
- ICP-OES

**6. . CAMPIONI E MATERIALI DI RIFERIMENTO**

Si utilizzano i seguenti materiale di riferimento certificati:

Soluzione 29 elementi [codice ICP-200.7-6]: per costruire le rette di taratura

Soluzione 23 elementi[codice ICP AM-6]: da utilizzare come fonte esterna per i controlli qualità

Soluzioni 1 interferenti [codice WIR CAL4]: da utilizzare come verifica interferenti

Soluzioni 2 interferenti [codice WIR CAL5]: da utilizzare come verifica interferenti

**7. CAMPIONAMENTO E CONSERVAZIONE**

**(specifiche campionamento, condizioni ambientali, stabilizzazione, ecc)**

Fare riferimento alle Istruzioni Generali contenute nella IO 005, IO 006 e IO 013 e al Metodo APAT CNR IRSA MET 3020 MAN. 29/2003.

Si utilizzano esclusivamente bottiglie nuove di polietilene lavate opportunamente lavate con detergente e risciacquate con acqua deionizzata.

La bottiglia deve essere avvinata con il campione, prima di essere riempita e chiusa ermeticamente, facendo uso di controtappo. Il campione viene stabilizzato portando la soluzione a pH inferiore a 2 utilizzando acido nitrico concentrato (50 ml HNO<sub>3</sub> per ogni litro di campione).

Se è prevista la determinazione del fosforo è necessario prelevare un'aliquota di campione in bottiglia di vetro scuro separata (NB. Il detergente da utilizzare per il lavaggio della bottiglia non deve contenere

fosfati). Se il campione viene analizzato entro le 24 ore successive al campionamento esso non necessita di stabilizzazione altrimenti acidificare con acido solforico (pH inferiore a 2).  
Tutti i campioni vengono conservati ad una temperatura tra 2 e 5°C e comunque inferiore rispetto a quella di campionamento.

Nel caso in cui sia richiesta la determinazione degli elementi totali il campione viene stabilizzato con l'aggiunta di acido secondo le precedenti indicazioni e si procede con l'analisi.

Nel caso in cui sia richiesta la determinazione gli elementi disciolti è necessario filtrare il campione mediante una membrana filtrante con porosità di 0,45 µm scartando i primi 50 - 100 ml di campione. Acidificare opportunamente il campione filtrato e conservare per l'analisi.

Nel caso in cui si voglia procedere alla determinazione degli elementi presenti sotto forma di particolato, è necessario conservare la membrana filtrante 0,45 µm utilizzata per la filtrazione avendo cura di annotare il volume di campione che è stato filtrato. Procedere all'analisi secondo le indicazione riportate al paragrafo 8.5.

## 8. MODALITA' OPERATIVE

### 8.1. REAGENTI

Cod.	Tipo	Preparazione	Rischi connessi	Durata
1.1	Acido nitrico superpuro R 35	Utilizzare reagenti superpuri	HNO <sub>3</sub> conc.	 etichetta
1.2	Acido cloridrico 0.2 M	Utilizzare soluzione commerciale		
1.3	Soluzione di riferimento certificata con 29 Elementi [cod. ICP-200.7-6]	Preparare le necessarie soluzioni di riferimento diluendo la soluzione di riferimento madre secondo le modalità riportate nell'apposito foglio dei calcoli denominato (soluzioni std) archiviato nella cartelle "QUALITA" utilizzando come solvente acqua acidificata (0.5 ml di HNO <sub>3</sub> [1.1] ogni 100 ml di acqua deionizzata).		1 mese
1.4	Soluzione di Bianco Reagenti [HNO <sub>3</sub> 1%]	Acqua acidificata (0.5 ml di HNO <sub>3</sub> [1.1] ogni 100 ml di acqua deionizzata).		1 mese
1.5	Soluzione Controllo dello Strumento (QCS)	Si diluisce un volume di soluzione di riferimento certificata ICP-200-7.6 con le stesse modalità seguite per la preparazione delle soluzioni utilizzate per le rette di taratura, al fine di preparare una soluzione di controllo a concentrazione idonea (100 ppb) per procedere al controllo delle prestazioni strumentali		

Cod.	Tipo	Preparazione	Rischi connessi	Durata
1.6	Soluzione di taratura. Si utilizza una soluzione esterna certificata 23 Elementi (QCT)	Si diluisce un volume di soluzione di riferimento certificata ICP-AM-6 con le stesse modalità seguite per la preparazione delle soluzioni utilizzate per le rette di taratura, al fine di preparare una soluzione di controllo a concentrazione idonea (100 ppb) per la verifica delle rette di taratura attingendo da una fonte esterna		1 giorno.Preparare al momento dell' uso
1.7	Soluzione Controllo dello Strumento (QCH)	Si diluisce un volume di soluzione di riferimento certificata ICP-200-7.6 con le stesse modalità seguite per la preparazione delle soluzioni utilizzate per le rette di taratura, al fine di preparare una soluzione di controllo a concentrazione idonea (1000 ppb) per procedere al controllo delle prestazioni strumentali.		
1.8	Soluzione Bianco Taratura	Si prepara nelle stesse condizioni applicate per la preparazione delle soluzioni di riferimento utilizzate per le rette di taratura omettendo ovviamente la soluzione madre certificata.		
1.9	Soluzione di controllo interferenze QCI-1 (cod. WIR-CAL-4) contenente i seguenti elementi:As-Tl 100 mg/l Cd-Pb-Se 50 mg/l	In un matraccio da 50 ml contenente 20 ml di acqua deionizzata e 0.5 ml di HNO <sub>3</sub> [1.1] aggiungere 50 µl di soluzione WIR-CAL-4 e portare a volume con acqua deionizzata.		1 giorno.Preparare al momento dell' uso
1.10	Soluzione di controllo interferenze QCI-2 (cod. WIR-CAL-5) contenente i seguenti elementi:As-K 50 mg/l La-Mn-Ni-Sr-Zn 10 mg/l Ba-Mg 1 mg/l	In un matraccio da 50 ml contenente 20 ml di acqua deionizzata e 0.5 ml di HNO <sub>3</sub> [1.1] aggiungere 0.5 ml di soluzione WIR-CAL-4 e portare a volume con acqua deionizzata.		1 giorno.Preparare al momento dell' uso

## 8.2. INTERFERENZE

**Interferenze spettrali:** sovrapposizione delle righe spettrali che possono essere compensate tramite correzione informatica, sovrapposizione non risolta di uno spettro di banda molecolare, tali effetti possono essere evitati cambiando lunghezza d'onda.

**Interferenze da rumore di fondo:** emesso da fenomeni continui di ricombinazione o da luce passiva proveniente dalla emissione di righe di elementi ad alta concentrazione. Tali interferenze possono essere compensate da una correzione del fondo adiacente alla riga dell'analita in esame.

**Interferenze fisiche:** sono associate alla nebulizzazione del campione ed ai procedimenti di trasporto. La viscosità e la tensione superficiale di un campione possono determinare fenomeni di in accuratezze che possono essere ridotte attraverso la diluizione del campione

**Interferenze chimiche:** sono determinate da formazione di composti molecolari, da effetti di ionizzazione e vaporizzazione di materiali disciolti. Tali effetti possono essere marginati previa aggiunta di soluzioni tampone o le procedure di aggiunte note.

Nell'esame di nuove matrici o matrici insolite si dovrebbero verificare i risultati comparandoli con quelli ottenuti con altre tecniche analitiche, come la spettrometria di assorbimento atomico.

### 8.3. VARIAZIONI AL METODO

Nessuna

### 8.4. PROCEDIMENTO

**-GENERALITA':** Preparare lo strumento secondo gli appropriati parametri operativi secondo quanto indicato nella specifica Istruzione d'uso dello strumento. Prima di iniziare, lasciare che lo strumento raggiunga la stabilità termica. Lanciare la configurazione operativa appropriata sul computer. Acquisire le soluzioni di riferimento [1.3] in modo da costruire le varie rette di taratura, flussando tra una soluzione e l'altra il sistema con il Bianco Reagenti [1.4]. Prima di iniziare la sequenza dei campioni, analizzare la soluzione di riferimento con la più alta concentrazione e verificare che il risultato non discosti più del 5% rispetto al valore effettivo. Procedere con l'acquisizione dei campioni flussando il sistema con il Bianco Reagenti [1.4] e flussare di nuovo tra un campione e l'altro. Analizzare la soluzione di controllo dello strumento [QCS] [1.5] e il Bianco Taratura [1.8] ogni 10 campioni.

**-CONTROLLO DELLE PRESTAZIONI STRUMENTALI:** Analizzare una appropriata soluzione di controllo QCS [1.5] ogni 10 campioni e verificare che le concentrazioni ottenute dei vari analiti abbiano uno scarto minore di  $\pm 5\%$  dei valori attesi, per determinare la deriva dello strumento. Inoltre verificare che, analizzando la soluzione di controllo QCS ogni 10 campioni, il risultato si trovi entro i limiti di 2 volte lo scarto tipo rispetto al valore medio (es. valore trovato dopo 2 acquisizione del QCS  $15 \pm 0.5$  il risultato atteso la terza volta dovrà rientrare tra 16 e 14).

In caso contrario interrompere l'analisi e ritarare lo strumento. Per verificare i fattori di correzione interelementari analizzare la soluzione QCS all'inizio, alla fine ed a intervalli regolari durante l'analisi dei campioni. I risultati devono ricadere all'interno dei limiti stabiliti di 2 volte lo scarto tipo del valore medio. In caso contrario interrompere l'analisi e ritarare lo strumento.

Per verificare l'assenza di interferenti si può procedere alla diluizione in serie: nel caso in cui l'analita in esame sia presente in concentrazione elevata, almeno 10 volte il DL dopo la diluizione, verificare che il valore ottenuto concordi entro il 5% con il valore ottenuto analizzando il campione TQ; in caso ciò non si ottenga è probabile che vi sia la presenza di una interferenza chimica o fisica. Si può procedere anche alla taratura mediante aggiunte note al fine di verificare la presenza di interferenze dovute ad un effetto matrice; un'aggiunta al TQ ad un livello minimo di 10 volte il DL (massimo 100 volte) deve dar luogo ad un recupero che vada dal 90 al 110% rispetto al valore trovato analizzando normalmente il campione.

**-CONTROLLO INDIPENDENTE DELLA TARATURA:** Analizzare la soluzione di riferimento QCT [1.6] preparata da una fonte esterna rispetto quella utilizzata per la preparativa delle soluzioni utilizzate per le rette di taratura. Con questa soluzione si verifica la stabilità delle soluzioni di taratura. Ogni settimana si procede alla verifica controllando che i risultati non presentino uno scarto maggiore del 10% dal valore effettivo. Analizzare una soluzione di taratura QCT [1.6] ed un bianco reattivi [1.8] ogni 25 campioni.

**-METODO DELLEAGGIUNTE NOTE:** Questa tecnica permette di compensare gli effetti di incremento o decremento del segnale causati da uno dei componenti del campione, che determinano una pendenza da quella delle soluzioni di taratura.

Prelevare 2 aliquote dello stesso campione, ciascuna di volume  $V_x$ . Aggiungere alla soluzione A un piccolo volume  $V_s$  di una soluzione di analita concentrata nel solvente mentre non aggiungere niente alla soluzione B. Misurare i segnali analitici delle soluzioni A e B e correggere i segnali che NON provengono dagli analita. Calcolare la concentrazione del campione sconosciuta  $p_x$  nel modo seguente:

$$p_x = (S_b \times V_s \times p_s) / ((S_a - S_b) \times V_x)$$

dove:

$S_a, S_b$  segnali analitici (corretti per il bianco) delle soluzioni A e B

$V_s$  è il volume aggiunto dell'analita in ml

$V_x$  è il volume delle aliquote identiche in ml

$p_s$  è la concentrazione dell'analita aggiunto in mg/l

Scegliere  $V_s$  e  $p_s$  in modo che  $S_a$  sia mediamente almeno 2 volte  $S_b$

#### 8.5. B) PROCEDIMENTO ANALITICO

##### **DETERMINAZIONE ELEMENTI DISCIOLTI**

**FASE PRELIMINARE:** Filtrare il campione su membrana filtrante 0.45  $\mu\text{m}$  di porosità immediatamente dopo il prelievo (utilizzare apparecchiature filtranti di vetro o PTFE per evitare contaminazioni). Avvinare l'apparecchiatura di filtrazione con 50 - 100 ml di campione scartando questa porzione. Acidificare il campione filtrato con 0.5 ml di  $\text{HNO}_3$  [1.1] per 100 ml in modo da assicurarsi che il pH del campione sia  $< 2$ .

Analizzare il campione filtrato e conservato TQ. L'acidità della matrice acida e la concentrazione acida delle soluzioni di taratura deve essere la stessa. Se si è formato un precipitato, questo deve essere ridisciolto prima dell'analisi mediante un'aggiunta supplementare di acido.

##### **DETERMINAZIONE ELEMENTI NEL PARTICOLATO**

**FASE PRELIMINARE** Filtrare un volume noto di campione che non abbia subito nessun trattamento di conservazione, su membrana filtrante 0.45  $\mu\text{m}$  immediatamente dopo il prelievo.

Il campione, derivante dalla filtrazione di un volume noto di campione su membrana filtrante viene mineralizzato in un becker aggiungendo 4 ml di  $\text{HNO}_3$  [1.1]. Coprire con vetrino orologio e scaldare

lentamente. Dopo che la membrana si è disciolta, aumentare la temperatura della piastra e digerire il materiale. Quando quasi tutto l'acido è evaporato, lasciare raffreddare, aggiungere 3 ml HNO<sub>3</sub> [1.1], coprire con vetrino orologio e continuare a riscaldare fino a digestione completa, apprezzabile dalla comparsa di un colore chiaro del digerito. Far evaporare quasi completamente (2 ml) lasciare raffreddare ed aggiungere 10 ml HCl [1.2] e 15 ml di acqua deionizzata e scaldare per 15' per sciogliere il materiale precipitato. Lasciare raffreddare, sciacquare il vetrino e le pareti del becker con acqua deionizzata e filtrare il campione se necessario. Portare a volume adeguato a seconda degli elementi da determinare, in funzione della loro sensibilità di lettura e dei limiti di legge che devono rispettare. Affiancare all'intera procedura un bianco. Il campione è pronto per essere avviato all'analisi strumentale.

### **DETERMINAZIONE ELEMENTI TOTALI**

**FASE PRELIMINARE** Acidificare 100 ml di con 0.5 ml HNO<sub>3</sub> [1.1], in modo da assicurare un ph < 2. Non filtrare il campione prima di sottoporlo a lavorazione.

Evaporare quasi totalmente senza andare a secchezza. In caso di digestione incompleta aggiungere acqua e ripetere la procedura. Sciogliere il residuo in 1 ml di HNO<sub>3</sub> [1.1] e in un po' d'acque e portare a volume di 100 ml con acqua.

#### **8.6. CALCOLI**

Il software che gestisce l'ICP permette di avere i risultati direttamente nell'unita'di misura desiderata e normalizzati nel caso vi sia stata una diluizione.

Il risultato è quindi direttamente trasferito direttamente su eLABora, nell'apposito modello di calcolo.

#### **9. VALIDITA' DEI RISULTATI**

Il risultato della prova non è da ritenersi valido se i controlli strumentali effettuati prima e durante le analisi non rientrano nei parametri imposti dal metodo.

#### **10. REGISTRAZIONE DEI DATI E RAPPORTO DI PROVA**

Il risultato della misura è riportato sul report strumentale che potrà essere rintracciato in base al numero di "dataset" e al numero identificativo del campione stesso.

Il valore della misura è quindi riportato su eLABora.

Nel Rapporto di Prova non deve essere aggiunta alcuna indicazione particolare oltre a quelle già previste nella Procedura Interna PG08 "Gestione Laboratorio" nel paragrafo relativo alla presentazione dei risultati.

## 11. INCERTEZZA DI MISURA

L'incertezza di misura è stata calcolata sulla base di quanto previsto dalla Procedura Interna PG14 "Stima dell'incertezza di misura".

I risultati delle prove effettuate allo scopo di quantificare tale incertezza sono stati registrati sul relativo Rapporto di Incertezza ed inseriti nel programma di gestione del laboratorio eLABora che calcola automaticamente il valore finale di incertezza in funzione della concentrazione rilevata.

La stima per il calcolo dell'incertezza è stata valutata ai seguenti livelli di concentrazione:

Analita	Concentrazione (µg/l)	Incetezza (µg/l)
Ferro	14,5	1,1
	311	14
	1871	100
Nichel	5,69	2,28
	311	14
	1908	113
Rame	3,16	0,97
	50,7	2,4
	537	26
Fosforo	270	14
	2559	179
	17623	989
Cromo	1,94	0,71
	304	12
	1904	74
Zinco	13,8	2,6
	167	8

## 12. INFORMAZIONI SICUREZZA E AMBIENTE

Ciascun composto chimico utilizzato per l'applicazione della procedura deve essere trattato come se presentasse un potenziale rischio per la salute e per questo si consiglia di ridurre al minimo e con tutti i mezzi possibili i tempi di esposizione a questi composti chimici. Gli acidi forti corrodono e provocano ustioni e per questo è necessario indossare camice, guanti e occhiali protettivi. L'acido nitrico emana vapori tossici per cui è necessario lavorare sotto cappa.



**PROCEDURA OPERATIVA di PROVA n.2144**

MOD AQ006/PG11

Rif. procedura

PG011

Pag.9 di 9

Rev. 01

del 22/04/2009

I residui di reazione devono essere gettati negli appositi raccoglitori degli scarti di reazione acidi (CER 070704). Anche il primo risciacquo della vetreria deve essere raccolto in tali contenitori e per nessuna ragione gettato direttamente nello scarico del lavandino.

**1. DATI IDENTIFICATIVI E RIFERIMENTI**

DETERMINAZIONE DI: **CROMO ESAVALENTE in acque naturali e di scarico**

METODO: Spettrofotometrico

PRINCIPIO: Reazione in mezzo acido del cromo a formare un complesso colorato e lettura spettrofotometrica.

CODICE ARCHA: 2075

RIFERIMENTO: APAT CNR-IRSA 3150 C Man. 29/2003

NUMERO VOLUME ARCHIVIO 76

**2. SCOPO**

Reazione del cromo esavalente con difenilcarbazide per formare, in mezzo acido, un complesso rosso-violetto, la cui intensità di colorazione è direttamente proporzionale alla concentrazione di ioni cromo.

**3. OGGETTO DELLA PROVA (MATRICE)**

Acque naturali e di scarico.

**4. CAMPO DI MISURA****4.1. RANGE DI MISURA**

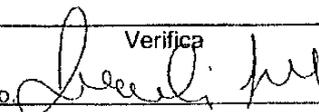
4- 1000 µg/l

**4.2. LIMITE DI RILEVABILITA'**

4 µg/l

**5. APPARECCHIATURE**

- ✓ Spettrofotometro UV/Visibile
- ✓ Matracci da 100 ml Classe A
- ✓ Cuvette in vetro

Firma Tecnico  Verifica data 11/03/09

Firma Responsabile  Approvazione data 11/3/09

**6. CAMPIONI E MATERIALI DI RIFERIMENTO**

Soluzione di dicromato di potassio

**7. CAMPIONAMENTO E CONSERVAZIONE (specifiche campionamento, condizioni ambientali, stabilizzazione, ecc)**

Filtrare con filtro da 0,45 µm subito dopo la raccolta e conservare in frigorifero al massimo per 2-3 giorni dalla data di prelievo.

**8. MODALITA' OPERATIVE**
**8.1. REAGENTI**

Cod.	Tipo	Preparazione	Pericolosità	Durata
1.1	Soluzione concentrata di Cr VI 50 mg/L	sciogliere in acqua 0,1414 g di dicromato potassio ( $K_2Cr_2O_7$ ), previamente essiccato in stufa a 110°C per almeno due ore, portare a volume in matraccio da un litro.	$K_2Cr_2O_7$   R 49/46/21/25-38/41/43/50-53	
1.2	Soluzione diluita di Cr VI 5 mg/L	Prelevare 10,0 ml della soluzione concentrata 1.1 trasferire in un matraccio tarato da 100 ml e portare a volume con acqua	Sol. $K_2Cr_2O_7$   R 49/46/21/25-38/41/43/50-53	
1.3	Acido solforico concentrato	Usare reagente in commercio	$H_2SO_4$ R 35 	
1.4	Soluzione di acido solforico diluito 1:1	Ad un volume di acqua aggiungere con cautela un egual volume di acido solforico concentrato 1.3	$H_2SO_4$ R 35 	
1.5	Soluzione di difenilcarbazide	Sciogliere 0,25 g di 1,5-difenilcarbazide in 50 ml di acetone	1,5 difenilcarbazi de  R 36-37-38 Acetone 	Conservare in bottiglia scura e rinnovare la soluzione quando si decolora

### 8.2. INTERFERENZE

Interferenze positive: sali di mercurio e molibdeno a concentrazioni superiori a 200 mg/L, vanadio a concentrazione superiore di un fattore dieci a quella del cromo VI, ferro trivalente (colorazione giallina) a concentrazioni maggiori di 1 mg/L.

Interferenze negative: sostanze ossidanti, come NO<sub>2</sub> a concentrazioni maggiori di 5 mg/L e cloro libero a concentrazioni superiori a 2 mg/L, acqua ossigenata.

### 8.3. VARIAZIONI AL METODO

Nessuna.

### 8.4. PROCEDIMENTO

#### TARATURA:

Trasferire 0,20 ml; 5,00 ml; 10,0 ml; 15,00 e 20,00 ml della soluzione diluita di cromo VI (1.2) in matracci tarati da 100 ml e portare a volume con acqua. Si ottengono così soluzioni di riferimento aventi, rispettivamente, concentrazioni di cromo VI pari a 10 µg/L; 250 µg/L; 500 µg/L; 700 µg/L e 1000 µg/L. preparare anche un bianco con 100 ml di acqua da trattare come le altre soluzioni.

Aggiungere 1 ml di acido solforico (1.4) e 2 ml di soluzione di difenilcarbazide (1.7). mescolare con cura ed attendere lo sviluppo del colore per 5 minuti. Trasferire un'aliquota di ciascuna soluzione di riferimento nella cella di misura e leggere a 540 nm l'assorbanza corrispondente usando come riferimento il bianco preparato precedentemente.

#### DETERMINAZIONE:

Trasferire 100 ml del campione in matraccio tarato da 100ml, aggiungere 1 ml di acido solforico (1.4) e 2 ml di difenilcarbazide (1.7). Mescolare ed attendere lo sviluppo del colore per 5-10 minuti.

Trasferire un' aliquota della soluzione nella cella di misura e leggere a 540 nm l'assorbanza usando come riferimento 100 ml di acqua trattata come il campione.

### 8.5. CALCOLI

Dal valore di assorbanza risalire alla concentrazione di cromo VI nel campione utilizzando la curva di taratura.

## 9. VALIDITA' DEI RISULTATI

Nessuna indicazione particolare.

## 10. REGISTRAZIONE DEI DATI E RAPPORTO DI PROVA

Il risultato della misura deve essere registrato in modo chiaro e leggibile sul Mod.AQ015/PG08 o sul Mod.AQ008/PG08.

Nel Rapporto di Prova non deve essere aggiunta alcuna indicazione particolare oltre a quelle già previste nella Procedura Interna PG08 "Gestione Laboratorio" nel paragrafo relativo alla presentazione dei risultati.

## 11. INCERTEZZA DI MISURA

L'incertezza di misura è stata calcolata sulla base di quanto previsto dalla Procedura Interna PG14 "Stima dell'incertezza di misura".

I risultati delle prove effettuate allo scopo di quantificare tale incertezza sono stati registrati sul relativo Rapporto di Incertezza ed inseriti nel programma di gestione del laboratorio eLABora che calcola automaticamente il valore finale di incertezza in funzione della concentrazione rilevata.

La stima per il calcolo dell'incertezza è stata valutata ai seguenti livelli di concentrazione:

Analita	Concentrazione (µg/l)	Incetezza (µg/l)
Cromo Esavalente	5,2	0,2
	24,7	2,7
	112	9

## 12. INFORMAZIONI SICUREZZA E AMBIENTE

Il Cromo esavalente è cancerogeno. Per tale motivo occorre ridurre per quanto possibile l'esposizione ed il contatto indossando guanti di protezione e lavorando sotto aspirazione o indossando l'apposita maschera di protezione.

Gli scarti di reazione devono essere raccolti nell'apposito contenitore ("Scarti di reazione a base acquosa CER 070704").

**1. DATI IDENTIFICATIVI E RIFERIMENTI**

DETERMINAZIONE DI: **IDROCARBURI TOTALI in acque naturali, di mare e di scarico**

METODO: Gravimetrico  
PRINCIPIO: Analisi gravimetrica di un estratto organico proveniente da un'acqua.  
CODICE ARCHA: 2136  
RIFERIMENTO: APAT CNR IRSA 5160 A2 Man 29 2003  
NUMERO VOLUME ARCHIVIO: 76

**2. SCOPO**

Estrazione con n-esano all'80% e MTBE al 20% (metil-tert-butilettere) dopo acidificazione.  
Purificazione su colonna di Gel di silice.  
Evaporazione dell'estratto e determinazione gravimetrica del residuo.

**3. OGGETTO DELLA PROVA (MATRICE):**

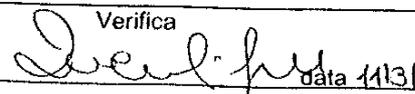
Acque naturali, di mare e di scarico.

**4. CAMPO DI MISURA****4.1. RANGE DI MISURA**

1 mg/l – 500 mg/l

**4.2. LIMITE DI RILEVABILITÀ**

1 mg/l

Firma Tecnico. 	Verifica	Firma Responsabile 	Approvazione
	data 11/3/09		data 11/3/09

**5. APPARECCHIATURE**

Cod.	Tipo
1.1	Imbuto separatore 2000 ml
1.2	Palloni da distillazione da 250 ml
1.3	Beacker da 100 ml
1.4	Filtri di tipo GF/F
1.5	Rotavapor con bagno termostatico
1.6	Stufa
1.7	Normale vetreria da laboratorio
1.8	Colonnina in vetro di diametro 10 mm e lunghezza 300 mm munita di rubinetto in teflon

**6. MATERIALI DI RIFERIMENTO**

Non è previsto l'utilizzo di MR.

**7. CAMPIONAMENTO E CONSERVAZIONE**

(specifiche campionamento, condizioni ambientali, stabilizzazione, ecc)

Fare riferimento alle istruzioni generale contenute nella IO 005, IO 006 e IO 013

La conservazione deve avvenire in frigorifero a 4 °C ed al riparo dalla luce. Il campione deve essere acidificato in campo con acido minerale fino a pH 2. Il campione va estratto entro 4 giorni dall'arrivo in laboratorio.

**8. MODALITA' OPERATIVE**
**8.1. REAGENTI**

Codice	Tipo	Preparazione	Pericolosità	Durata
2.1	Miscela di n-esano (80) e MTBE(metil-tert-butiletere) (20)	Mescolare 800ml di n-esano con 200 ml di MTBE		1 anno
2.2	Acido cloridrico diluito (1:1)	Miscelare 500 ml di acido cloridrico concentrato con 500 ml di acqua		1 anno
2.3	Cloruro di Sodio	Reagente in uso		
2.4	Solfato di Sodio anidro	Trattato a 400 °C in stufa per 4 ore		1 anno
2.5	Gel di silice attivato	Attivare a 140°C in stufa per 12 h		1 anno

**8.2. INTERFERENZE**

Sono da considerarsi interferenti l'incompleta eliminazione dell'acqua dall'estratto organico, questo comporta una sovrastima delle sostanze oleose presenti a causa della comparsa di cristalli di sodio solfato dopo l'essiccamento. Tale interferenza può essere rimossa sciogliendo nuovamente l'estratto nel solvente di estrazione procedendo all'allontanamento del solfato per filtrazione.

**8.3. VARIAZIONI AL METODO**

Nessuna

**8.4. PROCEDIMENTO**

Estrazione e purificazione Il procedimento descritto è relativo a volumi di campione di 2 litri. Trasferire il campione in un imbuto separatore da 2 litri (1.1) con rubinetto di teflon Controllare che il pH sia  $\leq 2$ , in caso contrario aggiungere altro HCl. Aggiungere 10 g di cloruro di sodio. Versare nell'imbuto 100 ml di soluzione estraente (2.1) dopo aver lavato con la stessa la bottiglia che aveva contenuto il campione. Dopo qualche secondo di agitazione è opportuno sfiatare l'imbuto allo scopo di ridurre la pressione al suo interno. Agitare vigorosamente per 2 minuti e lasciare separare le due fasi. Preparare una colonna cromatografia (1.8) con 5 cm di gel di silice (2.5) e 3 g di sodio solfato anidro (2.4). Lasciar percolare l'estratto ottenuto e raccoglierlo in un pallone da 250 ml (1.2) Ripetere le operazioni effettuate. Lavare la colonnina due volte facendo passare 15 ml di miscela alla volta e raccogliere nel pallone da 250 ml. Concentrare l'estratto a 10 ml mediante l'utilizzo di un rotavapor (1.5) tenendo il bagno termostatico a 80°C.

L'estratto viene raccolto in un beacker da 100 ml tarato e messo in stufa a 55°C per 60 minuti. Lasciar raffreddare nell'essiccatore

**8.5. CALCOLI**

La quantità di sostanze oleose estraibili con la soluzione di 2.1, espressa in milligrammi per litro è dato da:

Idrocarburi totali

$$I.T. (mg/l) = \frac{(C - D)}{V}$$

Dove:

C = è la massa in mg del residuo del bicchierino, estratto dal campione.

D = è la massa in mg dell'eventuale residuo rimasto dopo una prova in bianco, condotta su 230 ml soluzione 1.1.

V = è il volume in ml del campione impiegato.

## 9. VALIDITA' DEI RISULTATI

I risultati ottenuti dovranno essere compresi nel range di misura per ogni singolo analita.

## 10. REGISTRAZIONE DEI DATI E RAPPORTO DI PROVA

Il risultato della misura è riportato sul report strumentale che potrà essere rintracciato in base al numero di "dataste" e al numero identificativo del campione stesso.

Il valore della misura è quindi riportato su eLABora.

Nel Rapporto di Prova non deve essere aggiunta alcuna indicazione particolare oltre a quelle già previste nella Procedura Interna PG08 "Gestione Laboratorio" nel paragrafo relativo alla presentazione dei risultati.

## 11. INCERTEZZA DI MISURA

L'incertezza di misura è stata calcolata sulla base di quanto previsto dalla Procedura Interna PG14 "Stima dell'incertezza di misura".

I risultati delle prove effettuate allo scopo di quantificare tale incertezza sono stati registrati sul relativo Rapporto di Incertezza ed inseriti nel programma di gestione del laboratorio eLABora che calcola automaticamente il valore finale di incertezza in funzione della concentrazione rilevata.

La stima per il calcolo dell'incertezza è stata valutata ai seguenti livelli di concentrazione:

Analita	Concentrazione (mg/l)	Incetezza (mg/l)
Idrocarburi Totali	1,50	0,05
	4,60	0,50

## 12. INFORMAZIONI SICUREZZA E AMBIENTE

Ciascun composto chimico utilizzato per l'applicazione della procedura deve essere trattato come se presentasse un potenziale rischio per la salute e per questo si consiglia di ridurre al minimo e con tutti i mezzi possibili i tempi di esposizione a questi composti chimici. I residui di reazione devono essere gettati negli appositi raccoglitori degli scarti di reazione per SOLVENTI. Anche il primo risciacquo della vetreria deve essere raccolto in tali contenitori e per nessuna ragione gettato direttamente nello scarico del lavandino.

**1. DATI IDENTIFICATIVI E RIFERIMENTI**

DETERMINAZIONE DI:

**GRASSI E OLI ANIMALI E VEGETALI in acque naturali, di mare e di scarico**

METODO:

Gravimetrico

PRINCIPIO:

Analisi gravimetrica di un estratto organico proveniente da un'acqua.

CODICE ARCHA

2137

RIFERIMENTO:

APAT CNR IRSA 5160 A1 + A2 Man 29 2003

NUMERO VOLUME ARCHIVIO

76

**2. SCOPO**

Estrazione con n-esano all'80% e MTBE al 20% (metil-tert-butiletere) dopo acidificazione.

Purificazione su colonna i Gel di silice.

Evaporazione dell'estratto e determinazione gravimetrica del residuo.

**3. OGGETTO DELLA PROVA (MATRICE):**

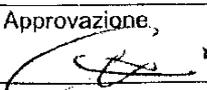
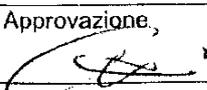
Acque naturali, di mare e di scarico.

**4. CAMPO DI MISURA****4.1. RANGE DI MISURA**

2 mg/l – 500 mg/l

**4.2. LIMITE DI RILEVABILITÀ**

2 mg/l

Firma Tecnico		Verifica		data	11/03/09	Firma Responsabile		Approvazione		data	11/03/09
---------------	---	----------	---	------	----------	--------------------	---	--------------	---	------	----------

**5. APPARECCHIATURE**

Cod.	Tipo
1.1	Imbuto separatore 2000 ml
1.2	Palloni da distillazione da 250 ml
1.3	Beacker da 100 ml
1.4	Filtri di tipo GF/F
1.5	Rotavapor con bagno termostatico
1.6	Stufa
1.7	Normale vetreria da laboratorio
1.8	Colonnina in vetro di diametro 10 mm e lunghezza 300 mm munita di rubinetto in teflon

**6. MATERIALI DI RIFERIMENTO**

Non è previsto l'utilizzo di MR.

**7. CAMPIONAMENTO E CONSERVAZIONE**

(specifiche campionamento, condizioni ambientali, stabilizzazione, ecc)

Fare riferimento alle istruzioni generale contenute nella IO 005, IO 006 e IO 013

La conservazione deve avvenire in frigorifero a 4 °C ed al riparo dalla luce. Il campione deve essere acidificato in campo con acido minerale fino a pH 2. Il campione va estratto entro 4 giorni dall'arrivo in laboratorio.

**8. MODALITA' OPERATIVE**
**8.1. REAGENTI**

Codice	Tipo	Preparazione	Durata
2.1	Miscela n-esano/MTBE 80:20	Miscelare 800 ml di n-esano con 200 ml di MTBE	1 anno
2.2	Acido cloridrico diluito (1:1)	Miscelare 500 ml di acido cloridrico concentrato con 500 ml di acqua	1 anno
2.3	Cloruro di Sodio	Reagente in uso	
2.4	Solfato di Sodio anidro	Trattato a 400 °C in stufa per 4 ore	1 anno
2.5	Gel di silice attivato	Attivare a 140°C in stufa per 12 h	1 anno

### 8.2. INTERFERENZE

Sono da considerarsi interferenti l'incompleta eliminazione dell'acqua dall'estratto organico, questo comporta una sovrastima delle sostanze oleose presenti a causa della comparsa di cristalli di sodio solfato dopo l'essiccamento. Tale interferenza può essere rimossa sciogliendo nuovamente l'estratto nel solvente di estrazione procedendo all'allontanamento del solfato per filtrazione.

### 8.3. VARIAZIONI AL METODO

Nessuna variazione di rilievo al metodo

### 8.4. PROCEDIMENTO

Estrazione per sostanze oleose totali Il procedimento descritto è relativo a volumi di campione di 2 litri. Trasferire il campione in un imbuto separatore da 2 litri (1.1) con rubinetto di teflon. Controllare che il pH sia  $\leq 2$ , in caso contrario aggiungere altro HCl (2.2). Aggiungere 10 g di cloruro di sodio (2.3). Versare nell'imbuto 100 ml di soluzione estraente (2.1) dopo aver lavato con la stessa la bottiglia che aveva contenuto il campione. Dopo qualche secondo di agitazione è opportuno sfiatare l'imbuto allo scopo di ridurre la pressione al suo interno. Agitare vigorosamente per 2 minuti e lasciare separare le due fasi, filtrare l'estratto organico su di un filtro (1.4) contenente 3 g di solfato di sodio (2.4) e raccoglierlo in un pallone da 250 ml (1.2). Ripetere l'operazione una seconda volta. Lavare il solfato di sodio con due aliquote da 15 ml di miscela (2.1) e raccogliere nel pallone. Concentrare l'estratto a 10 ml mediante l'utilizzo di un rotavapor (1.5) tenendo il bagno termostatico a 80°C.

Trasferire il tutto in un contenitore tarato e portare a secchezza a 55°C per 60 minuti (1.6). Lasciare raffreddare in essiccatore per 30 minuti e pesare.

Estrazione e purificazione per idrocarburi totali Il procedimento descritto è relativo a volumi di campione di 2 litri. Trasferire il campione in un imbuto separatore da 2 litri (1.1) con rubinetto di teflon. Controllare che il pH sia  $\leq 2$ , in caso contrario aggiungere altro HCl. Aggiungere 10 g di cloruro di sodio. Versare nell'imbuto 100 ml di soluzione estraente (2.1) dopo aver lavato con la stessa la bottiglia che aveva contenuto il campione. Dopo qualche secondo di agitazione è opportuno sfiatare l'imbuto allo scopo di ridurre la pressione al suo interno. Agitare vigorosamente per 2 minuti e lasciare separare le due fasi. Preparare una colonna cromatografia (1.8) con 5 cm di gel di silice (2.5) e 3 g di sodio solfato anidro (2.4). Lasciar percolare l'estratto ottenuto e raccoglierlo in un pallone da 250 ml (1.2). Ripetere le operazioni effettuate. Lavare la colonnina due volte facendo passare 15 ml di miscela (2.1) alla volta e raccogliere nel pallone da 250 ml. Concentrare l'estratto a 10 ml mediante l'utilizzo di un rotavapor (1.5) tenendo il bagno termostatico a 80°C.

L'estratto viene raccolto in un beacker da 100 ml tarato e messo in stufa a 55°C per 60 minuti. Lasciar raffreddare nell'essiccatore

**8.5. CALCOLI**

La quantità di sostanze oleose estraibili con la soluzione di 2.1, espressa in milligrammi per litro è dato da:

Sostanze oleose totali

$$\text{S.O.T. (mg/l)} = \frac{(A - B)}{V}$$

Dove:

A = è la massa in mg del residuo del bicchierino, estratto dal campione.

B = è la massa in mg dell'eventuale residuo rimasto dopo una prova in bianco, condotta su 230 ml soluzione 1.1.

V = è il volume in ml del campione impiegato.

Idrocarburi totali

$$\text{I.T. (mg/l)} = \frac{(C - D)}{V}$$

Dove:

C = è la massa in mg del residuo del bicchierino, estratto dal campione.

D = è la massa in mg dell'eventuale residuo rimasto dopo una prova in bianco, condotta su 230 ml soluzione 1.1.

V = è il volume in ml del campione impiegato.

Grassi e oli animali e vegetali

$$(\text{mg/l}) = \text{S.O.T.} - \text{I.T.}$$

**9. VALIDITA' DEI RISULTATI**

I risultati ottenuti dovranno essere compresi nel range di misura per ogni singolo analita.

**10. REGISTRAZIONE DEI DATI E RAPPORTO DI PROVA**

Il risultato della misura è riportato sul report strumentale che potrà essere rintracciato in base al numero di "datate" e al numero identificativo del campione stesso.

Il valore della misura è quindi riportato su eLABora.

Nel Rapporto di Prova non deve essere aggiunta alcuna indicazione particolare oltre a quelle già previste nella Procedura Interna PG08 "Gestione Laboratorio" nel paragrafo relativo alla presentazione dei risultati.

### 11. INCERTEZZA DI MISURA

L'incertezza di misura è stata calcolata sulla base di quanto previsto dalla Procedura Interna PG14 "Stima dell'incertezza di misura".

I risultati delle prove effettuate allo scopo di quantificare tale incertezza sono stati registrati sul relativo Rapporto di Incertezza ed inseriti nel programma di gestione del laboratorio eLABora che calcola automaticamente il valore finale di incertezza in funzione della concentrazione rilevata.

La stima per il calcolo dell'incertezza è stata valutata ai seguenti livelli di concentrazione:

Analita	Concentrazione (mg/l)	Incetezza (mg/l)
Grassi e Oli Animali e Vegetali	5,6	0,5
	52,3	6,7

### 12. INFORMAZIONI SICUREZZA E AMBIENTE

Ciascun composto chimico utilizzato per l'applicazione della procedura deve essere trattato come se presentasse un potenziale rischio per la salute e per questo si consiglia di ridurre al minimo e con tutti i mezzi possibili i tempi di esposizione a questi composti chimici. I residui di reazione devono essere gettati negli appositi raccoglitori degli scarti di reazione per SOLVENTI. Anche il primo risciacquo della vetreria deve essere raccolto in tali contenitori e per nessuna ragione gettato direttamente nello scarico del lavandino.

I campioni contenenti idrocarburi dovranno essere raccolti e smaltiti come campioni pericolosi.

**1. DATI IDENTIFICATIVI E RIFERIMENTI**

DETERMINAZIONE DI: **AMMONIO in acque dolci naturali, trattate e di scarico**

METODO: Cromatografia ionica in fase liquida

PRINCIPIO: Determinazione simultanea di ammonio mediante cromatografia ionica.

RIFERIMENTO: APAT CNR IRSA MET 3030 MAN. 29/2003

NUMERO VOLUME ARCHIVIO 76

**2. SCOPO**

Scopo della presente procedura è quello di definire le corrette modalità operative per l'esecuzione della prova di determinazione di ioni ammonio disciolti mediante cromatografia ionica in fase liquida utilizzando un rivelatore a conducibilità, combinati con un dispositivo soppressore.

**3. OGGETTO DELLA PROVA (MATRICE)**

Il metodo è applicabile a tutte le acque dolci naturali (superficiali, sotterranee, potabili, minerali e meteoriche), alle acque trattate e alle acque di scarico sia domestiche che industriali.

**4. CAMPO DI MISURA**

Il metodo è applicabile, utilizzando un loop da 25 µl, tra i seguenti valori:

Ammonio: 0,1-10 mg/l.

Campioni che presentano concentrazioni più elevate possono essere opportunamente diluiti, mentre quelli aventi concentrazione inferiore al limite di applicabilità (0,1 mg/l) possono essere analizzati utilizzando loop di iniezione maggiori, fino a 200 µl.

**4.1. RANGE DI MISURA**

La retta di taratura utilizzata per la quantificazione dei campioni ha i seguenti intervalli:

Ammonio: 0,1 – 1 mg/l.

**4.2. LIMITE DI RILEVABILITA'**

Da prove su 10 campioni di bianco:

LR: Ammonio: 0,005 mg/l;

LQ: Ammonio: 0,01 mg/l.

Verifica  
Firma Tecnico. *M. Toller* data 22/4/09

Approvazione.  
Firma Responsabile *[Signature]* data 22/4/09

## 5. APPARECCHIATURE:

Cromatografo ionico DIONEX DX 120 n. 142, composto da:

1. Serbatoio dell'eluente
2. Pompa
3. Sistema di iniezione del campione con loop di campionamento (25 $\mu$ l)
4. Precolonne GC12A + GC15
5. Colonna di separazione CS12A
6. Rivelatore a conducibilità con un dispositivo soppressore
7. Software Chromeleon
8. Autocampionatore

Il sistema di separazione deve essere in grado di fornire un'adeguata efficienza e risoluzione nella separazione dei picchi degli analiti: i valori accettabili dei parametri cromatografici (ad una concentrazione di 1 mg/L per ciascun analita) sono i seguenti:

Fattore di capacità:  $0,5 < k < 12$

Efficienza:  $N > 2000$  piatti teorici (per il potassio 1500 v. 8.3)

Fattore di risoluzione:  $R > 1$

Fattore di asimmetria:  $0 < A_s < 4$

Tutti questi parametri sono ricavabili direttamente da software Chromeleon.

Il calcolo di tutti i parametri cromatografici della colonna deve essere effettuato almeno due volte l'anno; per matrici più complesse la verifica deve essere più frequente. Nel caso in cui la colonna non presenti più requisiti cromatografici sufficienti, si deve procedere al lavaggio e rigenerazione della colonna secondo le istruzioni della casa costruttrice, o alla sostituzione della medesima.

Altre apparecchiature:

- Matracci tarati classe A;
- Pipette tarate;
- Bilancia analitica;
- Apparecchi di filtrazione a membrana, con filtri a membrana con porosità di 0,45 $\mu$ m.

## 6. CAMPIONI E MATERIALI DI RIFERIMENTO

Soluzione di riferimento certificata monoelemento:

- $NH_4 = 1000 \mu\text{g/ml}$  (cod. IC-AMU-100);

## 7. CAMPIONAMENTO E CONSERVAZIONE

(specifiche campionamento, condizioni ambientali, stabilizzazione, ecc)

Il campionamento deve essere eseguito in accordo con quanto previsto dalla sezione 1030 "Metodi di campionamento". Particolare attenzione deve essere rivolta alla manipolazione al fine di non introdurre nessun tipo di contaminazione: la concentrazione di  $\text{NH}_4$  può risentire dell'attività biologica del campione. Pertanto per la conservazione del campione è necessario acidificare per acido nitrico fino a  $\text{pH} = 3$  e i campioni devono essere analizzati nel minor tempo possibile dopo il prelievo (per l'ammonio al più tardi entro 48 ore), conservando il campione in frigorifero a  $4^\circ\text{C}$ . Utilizzare recipienti in materiale plastico: polietilene o polipropilene.

## 8. MODALITA' OPERATIVE

### 8.1. REAGENTI

Cod.	Tipo	Preparazione	Rischi connessi	Durata
1.1	Eluente: Acido metansolfonico 18 mM	Sciogliere 2,33 ml di soluzione in 1500 ml di acqua deionizzata e portare a 2000 ml.		Una sessione di analisi
1.2	Soluzioni madri monoelemento a titolo certificato di ca 1000 ppm	Si utilizzano soluzioni commerciali.		Data indicata sulla confezione
1.3	Soluzione mista di riferimento	In un matraccio tarato da 50 ml trasferire pesando su bilancia analitica il seguente volume: $\text{NH}_4 = 0,5\text{ml}$ Portare a volume con acqua deionizzata.		2 settimane
1.4	Soluzioni per taratura	Diluire, in matracci tarati da 50 ml, la soluzione di riferimento (1.3) pesando su bilancia analitica i seguenti volumi e portando a volume: $0,5\text{ml} - 1,6\text{ml} - 2,8\text{ml} - 3,9\text{ml} - 5\text{ml}$ .		Giornaliera

### 8.2. INTERFERENZE

Sostanze con tempi di ritenzione simili a quelli dell'analita d'interesse. Questo tipo di interferenza è facilmente individuabile perché produce picchi parzialmente sovrapposti. In questi casi è necessario modificare la forza dell'eluente o cambiare il tipo di colonna. Nel caso di interferenze tra i picchi è necessario ottimizzare la separazione in modo da ottenere un fattore di risoluzione  $R > 1$ . Una soluzione può essere quella di diluire il campione o utilizzare un loop di iniezione più piccolo. La risoluzione sodio-ammonio risulta problematica, soprattutto nel caso in cui il sodio sia presente in concentrazione notevolmente superiore a quella dell'ammonio. In caso di presenza di sostanze organiche con elevata affinità per le resine scambiatrici ioniche a base aromatica, come polifenoli, tensioattivi e acidi umici, può essere necessario filtrare il campione su cartucce in grado di trattenere questo tipo di sostanze facilmente individuabili con picchi molto

allargati o disturbi sul cromatogramma. L'analisi frequente di campioni ricchi di metalli disciolti col tempo può portare ad una perdita di efficienza della colonna, pertanto è consigliato l'uso di cartucce disponibili in commercio. Per campioni contenenti particolato si consiglia la filtrazione preventiva su membrane da 0,45 µm.

### 8.3. VARIAZIONI AL METODO

Per ottimizzare la separazione sodio/ammonio, su suggerimento della casa costruttrice, si utilizza una precolonna aggiuntiva. La separazione migliora a scapito di un leggero decadimento delle prestazioni cromatografiche per il potassio (efficienza e stabilità del tempo di ritenzione), che rispetto all'ammonio è un parametro raramente richiesto. Essendo in ogni caso il segnale più isolato rispetto agli altri, una maggiore tolleranza dei parametri strumentali non incide l'affidabilità del risultato.

### 8.4. PROCEDIMENTO

#### **Ottimizzazione dei parametri strumentali**

Attendere che tutte le soluzioni di riferimento, l'eluente ed i campioni siano a temperatura ambiente. Settare lo strumento per iniziare le analisi e lasciare stabilizzare l'intero sistema per almeno 30' e verificare la stabilità della conducibilità.

#### **Verifica della funzionalità strumentale**

Iniettare una soluzione di riferimento, a scelta all'interno dell'intervallo di lavoro.

Verificare la risoluzione tra i picchi ( $R > 1$ ) e la riproducibilità dei tempi di ritenzione rispetto all'ultimo controllo (massimo  $\pm 5\%$ ,  $\pm 15\%$  per il potassio v. 8.3). È necessario, inoltre, verificare un bianco per l'individuazione della presenza di eventuali interferenti dovuti al sistema.

#### **Taratura**

Il volume di iniezione deve essere uguale per le soluzioni di riferimento e per i campioni. L'utilizzo di un "loop" prevede che sia condizionato da almeno 3 volumi di campione prima dell'iniezione. Per l'iniezione può essere utilizzata sia una siringa che l'autocampionatore. Iniettare in sequenza le soluzioni di riferimento (1.4) e costruire la retta di taratura per ogni analita. Nel nostro caso si costruiscono rette di taratura utilizzando 5 punti.

Se si evidenzia uno scostamento dalla linearità ( $R^2 < 0,999$  oppure variazione dei valori dei fattori di risposta RF più elevata del  $\pm 5\%$  attorno al valore medio di RF), è consigliabile interpolare i punti dalle soluzioni di

riferimento con una curva di taratura quadratica. Nel caso dell'ammonio, lo scostamento dalla linearità è più evidente si utilizza quindi una regressione quadratica.

Verificare la curva di taratura, almeno ogni 25 campioni e alla fine della sessione di analisi, mediante l'iniezione di una soluzione di riferimento di controllo avente concentrazione compresa nell'intervallo di lavoro.

Se il valore dell'area della soluzione di riferimento di controllo iniettato si discosta per  $\pm 5\%$  dal valore dell'area della stessa soluzione di riferimento utilizzata per la curva di taratura, è necessario ripetere la taratura.

### 8.5. CALCOLI

La concentrazione di ammonio nel campione si ricava direttamente dalla curva di taratura costruita per l'analita.

Mediante calcolo è possibile esprimere il dato di ammonio anche nelle seguenti forme:

- Ammoniacca da calcolo: utilizzando il fattore moltiplicativo 0,9441
- Azoto ammoniacale da calcolo: utilizzando il fattore moltiplicativo 0,7765

### 9. VALIDITA' DEI RISULTATI

I risultati ottenuti dovranno essere compresi nel range di misura. Qualora la concentrazione risulti essere maggiore dell'estremo superiore, sarà necessario diluire il campione.

### 10. REGISTRAZIONE DEI DATI E RAPPORTO DI PROVA

La registrazione dei dati necessari alla verifica delle prestazioni strumentali deve avvenire su apposito foglio di calcolo denominato "Verifiche APAT" archiviato sul PC collegato allo strumento.

Il risultato della misura è riportato sul report strumentale che potrà essere rintracciato in base al numero di "dataset" e al numero identificativo del campione stesso.

Il valore della misura è quindi riportato su eLABora.

Nel Rapporto di Prova non deve essere aggiunta alcuna indicazione particolare oltre a quelle già previste nella Procedura Interna PG08 "Gestione Laboratorio" nel paragrafo relativo alla presentazione dei risultati.

## 11. INCERTEZZA DI MISURA

L'incertezza di misura è stata calcolata sulla base di quanto previsto dalla Procedura Interna PG14 "Stima dell'incertezza di misura".

I risultati delle prove effettuate allo scopo di quantificare tale incertezza sono stati registrati sul relativo Rapporto di Incertezza ed inseriti nel programma di gestione del laboratorio eLABora che calcola automaticamente il valore finale di incertezza in funzione della concentrazione rilevata.

La stima per il calcolo dell'incertezza è stata valutata ai seguenti livelli di concentrazione:

Analita	Concentrazione (mg/l)	Incetezza (mg/l)
Ammonio	3,78	0,86
	15,1	0,7
Ammoniaca (da calcolo)	3,57	0,81
	14,3	0,7
Azoto ammoniacale (da calcolo)	2,94	0,67
	11,1	0,6

## 12. INFORMAZIONI SICUREZZA E AMBIENTE

I reagenti utilizzati per questa prova non presentano rischi particolari per la salute e la sicurezza degli operatori.

Tuttavia le soluzioni utilizzate devono comunque essere manipolate con la massima attenzione.

L'eluente esausto raccolto in contenitore apposito, essendo fortemente diluito, non deve essere smaltito come rifiuto speciale.

I campioni analizzati devono essere smaltiti secondo la procedura PA07 "Gestione Rifiuti".

**1. DATI IDENTIFICATIVI E RIFERIMENTI**

DETERMINAZIONE DI:

**AOX (Organoalogenati adsorbibili)**

METODO:

Spettrofotometrico

PRINCIPIO:

Adsorbimento degli AOX su filtrino di carbone attivo, eliminazione dei cloruri, digestione e lettura fotometrica

CODICE ARCHA:

2187

RIFERIMENTO:

M.I. 2187 rev 0 2009

**2. SCOPO**

Determinazione dei composti organo clorurati adsorbibili su carbone attivo. Dopo eliminazione dei cloruri si procede alla digestione dei composti adsorbiti. I cloruri formati vengono determinati per via colorimetrica

**3. OGGETTO DELLA PROVA (MATRICE)**

Acque di processo e di scarico dell'industria chimica, cartaria e tessile; acque potabili.

**4. CAMPO DI MISURA****4.1. RANGE DI MISURA**

0,05 – 3,0 mg/l

**4.2. LIMITE DI RILEVABILITA'**

0,01 mg/l (determinato su 10 letture di bianchi)

**5. APPARECCHIATURE**

- Pipette automatiche da 1 e 5 ml
- Matracci classe A con capacità di 10, 50, 100 ml
- Spettrofotometro UV-VIS HACH LANGE DR 5000
- Termostato HACH LANGE LT 200
- Agitatore magnetico
- Filtri per siringa in cellulosa rigenerata con diametro 25 mm e porosità 0,45 µm

Verifica

Firma Tecnica

data 15/5/09

Approvazione

Firma Responsabile

data 15/5/09

**6. CAMPIONI E MATERIALI DI RIFERIMENTO**

2,4,6-triclorofenolo Aldrich cod. T5530-1

**7. CAMPIONAMENTO E CONSERVAZIONE (specifiche campionamento, condizioni ambientali, stabilizzazione, ecc)**

Campionare in bottiglia di vetro e con tappo in Teflon, conservare in ambiente refrigerato (4 °C).

**8. MODALITA' OPERATIVE**
**8.1. REAGENTI**

Cod.	Tipo	Preparazione	Pericolosità	Durata
1.1	Kit per adsorbimento LZC 390 HACH LANGE	-	infiammabile,  	Vedere scadenza indicata sulla confezione
1.2	Cuvette per AOXAOX LCK 390 HACH LANGE	-	comburente,  	Vedere scadenza indicata sulla confezione

**8.2. INTERFERENZE**

Interferenze da parte dei cloruri se superiori a 3 g/l. Dati sottostimati in caso di DOC > 100 mg/l. Sovrastime in caso di torbidità presente nella soluzione digerita. La torbidità può essere rimossa filtrando a 0,45 µm. Sovrastime in caso di colorazione presente nella soluzione digerita. La colorazione può essere eliminata diluendo preventivamente il campione.

**8.3. VARIAZIONI AL METODO**

Nessuna

**8.4. PROCEDIMENTO**

Il metodo viene riconosciuto automaticamente dallo strumento grazie alla lettura del codice a barre. Verificare periodicamente la retta di taratura, su almeno tre punti, con soluzioni acquose di 2,4,6-triclorofenolo preparate il giorno stesso. Deve essere verificata l'accuratezza al punto 4.4.

Portare il campione alla temperatura di 15 – 25 °C e a pH compreso tra 4 e 9. Il pH di soluzioni fortemente tamponate deve essere misurato prima dell'adsorbimento (dopo l'aggiunta della soluzione A) e se necessario corretto con acido nitrico concentrato fino a pH 2.

Preparazione della provetta di reazione: Impostare il termostato a 100 °C, in un provettone di reazione aggiungere 3,6 ml della soluzione C (LCK 390 C) e un cucchiaino raso (non di più) del

Reattivo D (LCK 390 D). Solubilizzare bene il Reattivo D nella Soluzione C. Chiudere il provetone e lasciar riposare.

Adsorbimento: aggiungere 40 ml di campione nel provetto (tacca indicatrice), aggiungere 2 ml di Soluzione A (LCK 390 A), controllare che il pH sia fra 2 e 3, se più alto aggiungere acido nitrico concentrato. Inserire il magnetino nel provetone, prelevare un filtro Carbodisk dal blister e mediante pinzetta inserirlo nel supporto metallico attaccato al tappo in gomma. Immergere subito il filtro nella soluzione e chiudere. Agitare su piastra magnetica a velocità tale da provocare un menisco alto circa 2 cm. Agitare per 15 minuti.

Separazione dei cloruri: togliere il tappo di gomma con il filtro Carbodisk, svuotare il provetone e lasciare il magnetino. Mettere sul provetone il tappo di gomma con l'imbutino. Con le pinzette mettere il filtro Carbodisk nell'imbutino in modo che aderisca alla base. Lavare rapidamente con 4 aliquote da 5 ml (non di meno) di Soluzione B (LCK 390 B). La Soluzione B deve essere distribuita al centro del filtro che deve risultare sommerso. Rimuovere il filtro Carbodisk utilizzando le pinzette in modo che aderisca alle pareti interne dell'imbutino. Metterlo poi nel provetone di reazione precedentemente preparato, evitando un prolungato contatto con l'aria. Chiudere subito il provetone e invertirlo.

Digestione: mettere il provetone nel termostato per 2 ore a 100 °C. Passate le 2 ore, invertire il provetone e lasciar raffreddare per almeno 45 minuti. Una volta raffreddato, se presente torbidità, filtrare a 0,45 µm con filtro da siringa.

Letture: Pipettare nella cuvetta test 0,3 ml della Soluzione E (LCK 390 E) e 1,5 ml del campione digerito limpido. Curare di non aspirare le fibre del filtro Carbodisk, lasciarle sedimentare. Tappare la cuvetta e mescolare per 3 minuti. Pulire bene la cuvetta esternamente e procedere alla lettura, dopo aver letto la cuvetta del bianco.

#### 8.5. **CALCOLI**

Letture dirette della concentrazione in mg/l. Nel caso di campioni diluiti, moltiplicare per il fattore di diluizione.

#### 9. **VALIDITA' DEI RISULTATI**

Si ritengono validi i risultati all'interno dell'intervallo di misura ottenuti da campioni digeriti limpidi (filtrati o no).

#### 10. **REGISTRAZIONE DEI DATI E RAPPORTO DI PROVA**

Il risultato della misura deve essere registrato in modo chiaro e leggibile sul Mod.AQ015/PG08 o sul Mod.AQ008/PG08.

Nel Rapporto di Prova non deve essere aggiunta alcuna indicazione particolare oltre a quelle già previste nella Procedura Interna PG08 "Gestione Laboratorio" nel paragrafo relativo alla presentazione dei risultati.

Ripartire il risultato con 3 cifre significative.

### 11. INCERTEZZA DI MISURA

L'incertezza di misura è stata calcolata sulla base di quanto previsto dalla Procedura Interna PG14 "Stima dell'incertezza di misura".

I risultati delle prove effettuate allo scopo di quantificare tale incertezza sono stati registrati sul relativo Rapporto di Incertezza ed inseriti nel programma di gestione del laboratorio eLABora che calcola automaticamente il valore finale di incertezza in funzione della concentrazione rilevata.

La stima per il calcolo dell'incertezza è stata valutata ai seguenti livelli di concentrazione:

Analita	Concentrazione (µg/l)	Incetezza (µg/l)
AOX	233	48

### 12. INFORMAZIONI SICUREZZA E AMBIENTE

Lavorare sotto aspirazione nella fase di preparazione del campione. Smaltire le cuvette utilizzate secondo le disposizioni del fornitore (HACH-LANGE).