



L'ENERGIA CHE TI ASCOLTA.

DIVISIONE GENERAZIONE ED ENERGY MANAGEMENT
AREA DI BUSINESS GENERAZIONE
UNITA' DI BUSINESS SULCIS

09010 Portofino, loc. Portovesme
T +39 0781 071211 - F +39 0781 071299

Spett.le

ISPRA
Via V. Brancati, 48
00144 ROMA

ARPAS
Via Palabanda, 9
00123 Cagliari

Portofino, **08 FEB. 2012**

Protocollo **269**

Oggetto: Decreto DVA-DEC-2011-0000017 del 25/01/2011
Autorizzazione Integrata Ambientale per l'esercizio della Centrale Turbogas
Enel Produzione SpA di Assemini – Metodi di analisi delle acque di scarico
paragrafo 5 PMC DEC AIA

In riferimento agli adempimenti di cui all'oggetto e alla nota ISPRA n. 18712 allegato G, Vi trasmettiamo copia dei Rapporti di Prova e della relazione d'equivalenza relativa al campionamento e analisi degli scarichi parziali "acque uscenti dal disoleatore" e "acque igienico-sanitarie".

Come anticipato nella nota n.175 del 25.1.2012, anche per gli scarichi in argomento, a seguito del perfezionamento del contratto per l'esecuzione delle attività in argomento, entro il mese di febbraio saranno ripetuti i monitoraggi presso gli scarichi della Centrale Turbogas Assemini. Nel restare a Vs. disposizione per eventuali ulteriori chiarimenti, si coglie l'occasione per porgere

Distinti saluti.


Michele Siciliano
Il Responsabile





Spett.le
ENEL PRODUZIONE S.p.A.
Zona Industriale Portovesme
09010 PORTOSCUSO CI
Fax

30/01/2012

Alla cortese attenzione Gentile Dott.ssa Alessandra Lenzu e Gentile Dott.ssa Alessandra Lenzu

Vi inviamo ☐ il(i) rapporto(i) di prova, ☐ relazione(i) seguente(i):

Customer/Field ID: Acqua disoleatore Lab ID: 01/72088 Report n°: 368943/12

Cogliamo l'occasione per porgerVi i nostri più cordiali saluti e Vi ringraziamo per aver collaborato con noi.

THEOLAB S.p.A.

RAPPORTO DI PROVA n° 368943/12

I risultati contenuti nel presente Rapporto di Prova si riferiscono esclusivamente al campione provato. Il presente Rapporto di Prova può essere riprodotto soltanto per intero. Il presente Rapporto di Prova non può essere alterato o riprodotto a scopo pubblicitario o promozionale senza l'autorizzazione scritta della THEOLAB S.p.A. Il presente Rapporto di prova è composto da pagine n° 2.

Cliente	ENEL PRODUZIONE S.p.A.		
Indirizzo	Zona Industriale Portovesme 09010 PORTOSCUSO (CI)		
Prime Contractor	ENEL PRODUZIONE S.p.A.		
Progetto/Contratto	-		
Base/Sito	Macchiareddu		
Matrice	Acqua reflua		
Data ricevimento	22-dic-11		
Identificazione del Cliente	Acqua disoleatore	Tipo N	
Identificazione interna	01 / 72088		
Data emissione Rapporto di Prova	27-gen-12		
Data Prelievo	19-dic-11		
Procedura di Campionamento	Prelievo effettuato a cura del Tecnici Theolab: Sig. Branchini ref verbale # COC_72088		
Note			

Parametro Analizzato	Valore e IM	UM	MDL	Data Analisi Inizio Fine
Metodo di Prova 0 pH	APAT CNR IRSA 2060 Man 29 2003 + 6,11 ± 0,05	APAT CNR IRSA 2060 Man 29 2003 pH		27/12/11 - 27/12/11
Metodo di Prova 0 BOD5	APAT CNR IRSA 5120 Man 29 2003 + 120 ± 18	APAT CNR IRSA 5120 Man 29 2003 mg/L	5,57	27/12/11 - 01/01/12
Metodo di Prova 0 COD totale	APAT CNR IRSA 5130 Man 29 2003 + 355 ± 53	APAT CNR IRSA 5130 Man 29 2003 mg/L	4,95	27/12/11 - 27/12/11
Metodo di Prova 0 durezza totale come CaCO3	APAT CNR IRSA 2040 A Man 29 2003 + 404 ± 8	APAT CNR IRSA 2040 A Man 29 2003 °F	0,23	27/12/11 - 28/12/11
Metodo di Prova 0 solidi sospesi totali	APAT CNR IRSA 2090 B Man 29 2003 + 36,1 ± 3,6	APAT CNR IRSA 2090 B Man 29 2003 mg/L	0,625	30/12/11 - 30/12/11
Metodo di Prova 0 solidi sedimentabili	APAT CNR IRSA 2090 C Man 29 2003 + <0,1	APAT CNR IRSA 2090 C Man 29 2003 mL/L	0,1	27/12/11 - 27/12/11
Sostanze azotate				
Metodo di Prova 0 azoto ammoniacale come NH4	APAT CNR IRSA 4030 A2 C Man 29 2003 + <0,0982	APAT CNR IRSA 4030 A2 C Man 29 2003 mg/L	0,0982	27/12/11 - 27/12/11
Metodo di Prova 0 azoto nitrico come N	EPA 9056A 2007 + <0,0161	EPA 9056A 2007 mg/L	0,0161	27/12/11 - 28/12/11
0 azoto nitroso come N	<0,00176	mg/L	0,00176	27/12/11 - 28/12/11
Tensioattivi				
Metodo di Prova 0 - tensioattivi totali	Calcolo 1,11 ± 0,09		0,0638	----- 28/12/11

Parametro Analizzato	Valore e IM	UM	MDL	Data Analisi Inizio Fine
Tensioattivi				
Metodo di Prova	APAT CNR IRSA 5170 Man 29 2003 + APAT CNR IRSA 5170 Man 29 2003			
0 tensioattivi anionici (MBAS)	0,753 ± 0,075	mg/L	0,0614	28/12/11 - 28/12/11
Metodo di Prova	APAT CNR IRSA 5180 Man 29 2003 + APAT CNR IRSA 5180 Man 29 2003			
* tensioattivi non ionici	0,365 ± 0,055	mg/L	0,0638	28/12/11 - 28/12/11
Metodo di Prova	SLSP020-00 2006 Rev 2_0 + SLSP020-00 2006 Rev 2_0			
0 tensioattivi cationici	<0,0334	mg/L	0,0334	28/12/11 - 28/12/11
Anioni				
Metodo di Prova	EPA 9056A 2007 + EPA 9056A 2007			
0 cloruri	10,6 ± 2,1	mg/L	0,0912	27/12/11 - 28/12/11
0 fluoruri	1,49 ± 0,30	mg/L	0,0136	27/12/11 - 28/12/11
Metalli				
Metodo di Prova	EPA 3005A 1992 + EPA 6020A 2007			
0 ferro sul totale	2,84 ± 0,43	mg/L	0,00115	27/12/11 - 02/01/12
0 manganese sul totale	0,0576 ± 0,0086	mg/L	0,000179	27/12/11 - 02/01/12
0 nichel sul totale	0,00529 ± 0,00079	mg/L	0,000173	27/12/11 - 02/01/12
0 rame sul totale	0,00234 ± 0,00035	mg/L	0,000323	27/12/11 - 02/01/12
0 stagno sul totale	0,00181 ± 0,00027	mg/L	0,000128	27/12/11 - 02/01/12
0 zinco sul totale	0,306 ± 0,046	mg/L	0,000751	27/12/11 - 02/01/12
Metalli assimilabili				
Metodo di Prova	EPA 3005A 1992 + EPA 6020A 2007			
0 fosforo totale sul totale	0,0733 ± 0,0100	mg/L	0,00354	27/12/11 - 02/01/12
Sostanze oleose				
Metodo di Prova	APAT CNR IRSA 5160 A1 Man 29 2003 + APAT CNR IRSA 5160 A1 Man 29 2003			
0 sostanze oleose totali	36,0 ± 7,2	mg/L	4	29/12/11 - 29/12/11
Metodo di Prova	APAT CNR IRSA 5160 A2 Man 29 2003 + APAT CNR IRSA 5160 A2 Man 29 2003			
0 idrocarburi totali	12,0 ± 2,4	mg/L	4	29/12/11 - 29/12/11
Metodo di Prova	Calcolo			
0 - grassi oli animali/vegetali	24,0 ± 7,6	mg/L	4	----- - 29/12/11

Fine del Rapporto di Prova

* = Prova non accreditata da ACCREDITA. S = Prova eseguita presso Laboratorio Terzo in subappalto. T = Prova eseguita presso altro Laboratorio Theolab (non accreditato rispetto al presente Rapporto di Prova). 0 = Prova eseguita presso stazione permanente. I = Prova eseguita presso stazione temporanea. II = Prova eseguita presso stazione mobile. III = Prova eseguita fuori stazione

Il numero di contrassegno dei parametri indica la categoria nella quale rientrano le prove oggetto dell'Accreditamento ACCREDITA di questo Laboratorio. L'Accreditamento ACCREDITA costituisce un indice di competenza tecnica e gestionale del Laboratorio e non costituisce una garanzia rilasciata dal ACCREDITA sulle singole prestazioni eseguite dal Laboratorio.

I valori "MDL" ed "LoQ" indicano, se applicabili, il Limite di Rilevabilità ed il Limite di Quantificazione dei parametri provati, corretto per i fattori di scala (pesate, diluizioni) relativi alla Norma o Procedura richiamata. L'incertezza di misura (IM) espressa, è l'incertezza estesa calcolata utilizzando un fattore di copertura pari a 2 e livello di confidenza 95%. Per i metodi normati i gradi di libertà sono da assumersi come superiori a 30; per i metodi interni i gradi di libertà sono superiori a 10.

I valori R% indicano, se applicabili, il recupero medio dei determinandi. I risultati ottenuti con metodi empirici non sono corretti per il recupero.

Il Responsabile del Laboratorio





Spett.le
ENEL PRODUZIONE S.p.A.
Zona Industriale Portovesme
09010 PORTOSCUSO CI
Fax

27/01/2012

Alla cortese attenzione Gentile Dott.ssa Alessandra Lenzu e Gentile Dott.ssa Alessandra Lenzu

Vi inviamo ☐ il(i) rapporto(i) di prova, ☐ relazione(i) seguente(i):

Customer/Field ID: Acque domestiche da cono imohf Lab ID: 01/72065 Report n°: 368942/12

Cogliamo l'occasione per porgerVi i nostri più cordiali saluti e Vi ringraziamo per aver collaborato con noi.

THEOLAB S.p.A.

Luigi Cavallito

RAPPORTO DI PROVA n° 368942/12

I risultati contenuti nel presente Rapporto di Prova si riferiscono esclusivamente al campione provato. Il presente Rapporto di Prova può essere riprodotto soltanto per intero. Il presente Rapporto di Prova non può essere alterato o riprodotto a scopo pubblicitario o promozionale senza l'autorizzazione scritta della THEOLAB S.p.A. Il presente Rapporto di prova è composto da pagine n° 1.

Cliente	ENEL PRODUZIONE S.p.A.		
Indirizzo	Zona Industriale Portovesme 09010 PORTOSCUSO (CI)		
Prime Contractor	ENEL PRODUZIONE S.p.A.		
Progetto/ Contratto	-		
Base/ Sito	Assemini		
Matrice	Acqua reflua		
Data ricevimento	27-dic-11		
Identificazione del Cliente	Acque domestiche da cono imhof	Tipo N	
Identificazione interna	01 / 72065		
Data emissione Rapporto di Prova	27-gen-12		
Data Prelievo	22-dic-11 10.00		
Procedura di Campionamento	Prelievo effettuato a cura dei Tecnici Theolab: Sig. Stefano Farci ref verbale # COC_72065		

Note

Parametro Analizzato	Valore e IM	UM	MDL	Data Analisi	
				Inizio	Fine
Metodo di Prova 0 BOD5	APAT CNR IRSA 5120 Mar 29 2003 + <5,57	APAT CNR IRSA 5120 Mar 29 2003 mg/L	5,57	02/01/12 - 07/01/12	
Metodo di Prova 0 COD totale	APAT CNR IRSA 5130 Mar 29 2003 + 21,0 ± 3,2	APAT CNR IRSA 5130 Mar 29 2003 mg/L	4,96	02/01/12 - 02/01/12	
Metodo di Prova 0 solidi sospesi totali	APAT CNR IRSA 2090 B Mar 29 2003 + 157 ± 16	APAT CNR IRSA 2090 B Mar 29 2003 mg/L	0,5	03/01/12 - 03/01/12	

Fine del Rapporto di Prova

* = Prova non accreditata da ACCREDITA. S = Prova eseguita presso Laboratorio Terzo in subappalto. T = Prova eseguita presso altro Laboratorio Theolab (non accreditato rispetto al presente Rapporto di Prova). 0 = Prova eseguita presso stazione permanente, I = Prova eseguita presso stazione temporanea, II = Prova eseguita presso stazione mobile, III = Prova eseguita fuori stazione.
Il numero di contrassegno dei parametri indica la categoria nella quale rientrano le prove oggetto dell'Accreditamento ACCREDITA di questo Laboratorio. L'accreditamento ACCREDITA costituisce un indice di competenza tecnica e gestionale del Laboratorio e non costituisce una garanzia rilasciata dal ACCREDITA sulle singole prestazioni eseguite dal Laboratorio.
I valori "MDL" ed "LoQ" indicano, se applicabili, il Limite di Rilevabilità ed il Limite di Quantificazione dei parametri provati, corretto per i fattori di scala (pesate, diluizioni) relativi alla Norma o Procedura richiamata. L'incertezza di misura (IM) espressa, è l'incertezza estesa calcolata utilizzando un fattore di copertura pari a 2 e livello di confidenza 95%. Per i metodi normati i gradi di libertà sono da assumersi come superiori a 30; per i metodi interni i gradi di libertà sono superiori a 10.
I valori R% indicano, se applicabili, il recupero medio dei determinandi. I risultati ottenuti con metodi empirici non sono corretti per il recupero.

Il Responsabile del Laboratorio



Spett.le ENEL Produzione S.p.A
Unità di Business UB Sulcis

Volpiano, 17 gennaio 2012

Oggetto: Note tecniche metodi di analisi

Facendo seguito alla nota di ISPRA in relazione protocollo n.0043218 del 22/12/2011 vogliamo sottoporre alla Vs attenzione alcune note in merito all'utilizzo di metodi di prova alternativi rispetto alle indicazioni di gara, limitatamente ai parametri analitici sotto riportati.

PARAMETRO: Metalli

Il metodo proposto da Theolab (EPA 6020A 2007) per la determinazione dei singoli metalli utilizza la tecnologia dell'ICP/MS, a differenza di alcuni metodi di circuito EPA e APAT riportati nella specifica di ISPRA, che prevedono l'utilizzo dell'assorbimento atomico come tecnica analitica.

Il metodo ISPRA UNI EN ISO 17294 è un metodo parallelo al metodo di circuito americano EPA 6020, con medesima tecnica di analisi.

Si riportano alcuni estratti dal metodo EPA 6020A

METHOD 6020A

INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETRY

1.0 SCOPE AND APPLICATION

1.1 Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) is applicable to the determination of sub- $\mu\text{g/L}$ concentrations of a large number of elements in water samples and in waste extracts or digests (Refs. 1 and 2). When dissolved constituents are required, samples must be filtered and acid-preserved prior to analysis. No digestion is required prior to analysis for dissolved elements in water samples. Acid digestion prior to filtration and analysis is required for groundwater, aqueous samples, industrial wastes, soils, sludges, sediments, and other solid wastes for which total (acid-soluble) elements are required.

1.2 ICP-MS has been applied to the determination of over 60 elements in various matrices. Analytes for which EPA has demonstrated the acceptability of this method in a multilaboratory study on solid and aqueous wastes are listed below.

Element		CASRN*
Aluminum	(Al)	7429-90-5
Antimony	(Sb)	7440-36-0
Arsenic	(As)	7440-38-2
Barium	(Ba)	7440-39-3
Beryllium	(Be)	7440-41-7
Cadmium	(Cd)	7440-43-9
Calcium	(Ca)	7440-70-2
Chromium	(Cr)	7440-47-3
Cobalt	(Co)	7440-48-4
Copper	(Cu)	7440-50-8
Iron	(Fe)	7439-89-6
Lead	(Pb)	7439-92-1
Magnesium	(Mg)	7439-95-4
Manganese	(Mn)	7439-96-5
Mercury	(Hg)	7439-97-6
Nickel	(Ni)	7440-02-0
Potassium	(K)	7440-09-7
Selenium	(Se)	7782-49-2
Silver	(Ag)	7440-22-4
Sodium	(Na)	7440-23-5
Thallium	(Tl)	7440-28-0
Vanadium	(V)	7440-62-2
Zinc	(Zn)	7440-66-6

*Chemical Abstract Service Registry Number

Il metodo EPA 6020A 2007 è stato validato dall'Ente Governativo Americano espressamente sulla base di circuiti multilaboratorio e comparato con i metodi che utilizzano tecnica AAS (spettrofotometria in assorbimento atomico) in fornetto di grafite (indicati da ISPRA).

Acceptability of this method for an element was based upon the multi-laboratory performance compared with that of either furnace atomic absorption spectrophotometry or inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. It should be noted that one multilaboratory study was conducted in 1988 and advances in ICP-MS instrumentation and software have been made since that time and additional studies have been added with validation and improvements in performance of the method. Performance, in general, exceeds the multilaboratory performance data for the listed elements. It is expected that current performance will exceed the multi-laboratory performance data for the listed elements (and others) that are provided in Sec. 13.0. The lower limit of quantitation and linear ranges will vary with the matrices, instrumentation, and operating conditions. In relatively simple matrices, quantitation limits will generally be below 0.1 µg/L. Less sensitive elements (like Se and As) and desensitized major elements may be 1.0 µg/L or higher.

TABLE 3

EXAMPLE ICP-MS MULTI-LABORATORY PRECISION AND ACCURACY DATA
FOR AQUEOUS SOLUTIONS

Element	Comparability ^a Range	%RSD Range	N ^b	S ^b
Aluminum	95 - 100	11 - 14	14 - 14	4
Antimony	d	5.0 - 7.6	16 - 16	3
Arsenic	97 - 114	7.1 - 48	16 - 16	4
Barium	91 - 99	4.3 - 9.0	16 - 16	5
Beryllium	103 - 107	8.6 - 14	13 - 14	3
Cadmium	98 - 102	4.6 - 7.2	16 - 20	3
Calcium	99 - 107	5.7 - 23	17 - 18	5
Chromium	95 - 105	13 - 27	16 - 18	4
Cobalt	101 - 104	8.2 - 8.5	16 - 18	3
Copper	85 - 101	6.1 - 27	17 - 18	5
Iron	91 - 900	11 - 150	10 - 12	5
Lead	71 - 137	11 - 23	17 - 18	6
Magnesium	98 - 102	10 - 15	16 - 16	5
Manganese	95 - 101	8.8 - 15	16 - 18	4
Nickel	98 - 101	6.1 - 6.7	16 - 18	2
Potassium	101 - 114	9.9 - 19	11 - 12	5
Selenium	102 - 107	15 - 25	12 - 12	3
Silver	104 - 105	5.2 - 7.7	13 - 16	2
Sodium	82 - 104	24 - 43	9 - 10	5
Thallium	88 - 97	9.7 - 12	16 - 18	3
Vanadium	107 - 142	23 - 68	8 - 13	3
Zinc	93 - 102	6.8 - 17	16 - 18	5

Data obtained from Ref. 12.

^a Comparability refers to the percent agreement of mean ICP-MS values to those of the reference technique (ICP-AES or GFAA).

L'equivalenza del metodo è riconosciuta da comparabilità con la tecnica proposta da ISPRA (GFAA) indicata all'interno del metodo di analisi ed anche evidenziata da risultati positivi nella partecipazione di Theolab a circuiti interlaboratoriali.

Si veda circuito UNICHIM acque di scarico 19°ciclo con utilizzo della tecnica in ICP/MS in parallelo alla tecnica AAS.

I metodi sono da ritenersi equivalenti.

Tensioattivi

Riguardo la determinazione dei tensioattivi non ionici si propone di eseguire la determinazione con il metodo APAT IRSA CNR 5180 a partire dall'anno 2012.

Nella tabella sotto riportata vengono indicate le metodologie analitiche indicate in specifica tecnica e quanto utilizzato da Theolab.

Per ciascun parametro vengono riportati i limiti di rilevanza e incertezza di misura/ riproducibilità del metodo, in modo da verificare i criteri di equivalenza riportati al par. 4.1 del documento.

L'incertezza di misura riportata è l'incertezza estesa, determinata sperimentalmente su base metrologica e confermata dall'esecuzione di campioni LCS per ciascun analita. Sono indicati i valori di incertezza ai due livelli di concentrazione, al 10% del limite di legge e al valore del limite di legge.

Analita	METODO INDICATO DA SUPRA	Lim. RE	Riproducibilità	METODO ALTERNATIVO INDICATO DA INFRA	Lim. RE	Incertezza	Inc. Standard Methods / EPA	METODO UTILIZZATO DA THEOLAB	Lim. RE	Incertezza estesa al valore inferiore al 1° punto curva di calibrazione - 10% limite di legge	Incertezza estesa al medio punto della curva di calibrazione - limite di legge
Bisfenolo A	EPA Method 385.3; UIC EN ISO 17294-2:2005;	10 µg/L	NR	Metodo APAT-IRSA C18-18 A2	1 µg/L	5% - (1)	ND	EPA 6020A 2007	3,3 µg/L	17,7%	12,7%
Fluorene	EPA Method 216.2; EPA Method 216.2;	3 µg/L	0,4%	APAT-IRSA C18-18 A2	0,5 µg/L	2,2% - 10,9% (2)	40%	EPA 6020A 2007	0,18 µg/L	23,8%	12,3%
Acetilfenolo	UIC EN ISO 17294-2:2005;	1 µg/L	NR	Metodo APAT-IRSA C18-18 A2	1,0 µg/L	8,2% - 22,8% (2)	ND	EPA 6020A 2007	0,17 µg/L	37,5%	12,3%
Fluorene	UIC EN ISO 17294-2:2005;	1 µg/L	NR	Metodo APAT-IRSA C18-18 A2	1,0 µg/L	20,2% - 22,5% (2)	25%	EPA 6020A 2007	0,17 µg/L	13,8%	11,6%
Fluorene	UIC EN ISO 17294-2:2005;	1 µg/L	7,6%	Metodo APAT-IRSA C18-18 A2	1,0 µg/L	13,8% - 27,1% (3)	32%	EPA 6020A 2007	0,17 µg/L	59,8%	12,3%
Fluorene	UIC EN ISO 17294-2:2005;	1 µg/L	20,3%	Metodo APAT-IRSA C18-18 A2	1,0 µg/L	14,9% (4)	ND	EPA 6020A 2007	0,13 µg/L	15,9%	10,7%
Fluorene	UIC EN ISO 17294-2:2005;	1 µg/L	9,3%	Metodo APAT-IRSA C18-18 A2	0,05 mg/L	1% - 2% (5)	8,20%	EPA 6020A 2007	0,75 µg/L	47,8%	12,2%

(1) Determinazioni effettuate (a-d) da un unico laboratorio su campioni di acqua naturali e reazioni composte tra 20 e 200 µg/L. Base: livello di incertezza di metodo, CV (N) = (parte spec/volume medio) 200

(2) : CV (N) interlaboratorio a 5 e 20 µg/L

(3) : Riproducibilità (N) a 10 e 20 µg/L

(4) : CV (N) interlaboratorio

(5) : CV (N) = (parte spec/volume medio) 200 a 50 mg/L

(6) : Riproducibilità (CV), CV is the coefficient of variation

I metodi eseguiti da Theolab sono equivalenti a quelli da Voi richiesti e soddisfano almeno uno dei due indicatori indicati in Allegato G nota ISPRA 18712 del 01/06/2011, tra cui:

- incertezza di misura estesa pari all'incertezza del metodo di riferimento al limite di emissione e al 10% del limite di emissione
- limite di quantificazione pari o inferiore a quello del metodo di riferimento

Rimaniamo a Vs disposizione per qualsiasi esigenza a riguardo

Theolab S.p.A

