



L'ENERGIA CHE TI ASCOLTA.

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

09010 Portoscuso, 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

Portoscuso, 25 GEN. 2012

Protocollo 175

Oggetto: Decreto DVA-DEC-2011-0000017 del 25/01/2011
Autorizzazione Integrata Ambientale per l'esercizio della Centrale Turbogas
Enel Produzione SpA di Assemini – Proposta di differenti metodi di analisi per le
acque di scarico (nota prot. 1964 del 21/10/2011)

In riferimento alla nostra comunicazione di cui all'oggetto e alla nota ISPRA n. 43218 del 22/12/2011, in relazione alla Vostra richiesta di integrazioni, trasmettiamo la relazione d'equivalenza redatta dal Laboratorio incaricato per l'esecuzione delle attività di campionamento e analisi delle acque di scarico.

Vi comunichiamo altresì che si concluso l'iter di aggiudicazione del contratto inerenti le attività in argomento presso la Centrale Turbogas Assemini nel quale sono invece previsti i metodi indicati nell'allegato G della nota ISPRA n. 18712.

Immediatamente dopo all'operatività del suddetto contratto, comunque entro il mese di Febbraio 2012, vi segnaliamo che verranno immediatamente rieseguite le analisi su tutti i punti di scarico della Centrale Turbogas Assemini indipendentemente dalle scadenze previste dal vigente Piano di Monitoraggio e Controllo.



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

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 ^a
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

^aChemical 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 ^c
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	18 - 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	18 - 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	18 - 18	4
Nickel	98 - 101	6.1 - 6.7	18 - 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	18 - 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.

	METODO INDICATO DA ISPRA	Lim. RIL	Riproducibilità	METODO ALTERNATIVO INDICATO DA ISPRA	Lim. RIL	Incertezza	Inc Standard Methods \ EPA	METODO UTILIZZATO DA THEOLAB	Lim. RIL	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
Fosforo totale	EPA Method 365.3;	1.0 µg/L	NR	Metodo APAT-IRSA CIR 4110 A2	1 µg/L	5% (1)	ND	EPA 6020A 2007	3.5 µg/L	178.7%	12.7%
Manganese	UNI EN ISO 17294-2:2005;	3 µg/L	6.4%	APAT IRSA CIR 30108+31908	0.5 µg/L	7.3% - 10.9% (2)	46%	EPA 6020A 2007	0.18 µg/L	12.3%	12.3%
Ferro	EPA Method 236.2;	1 µg/L	NR	Metodo APAT-IRSA CIR 30108+31608	1.0 µg/L	8.2% - 22.8% (2)	ND	EPA 6020A 2007	1.1 µg/L	37.5%	12.3%
Nichel	US EPA Method 249.2;	1 µg/L	NR	Metodo APAT-IRSA CIR 30108+3220 B	2.0 µg/L	20.2% - 22.5% (3)	35%	EPA 6020A 2007	0.17 µg/L	13.6%	11.6%
Rame	UNI EN ISO 17294-2:2005;	1 µg/L	7.6%	Metodo APAT-IRSA CIR 30108+3250 B	1.0 µg/L	13.0% - 27.1% (3)	32%	EPA 6020A 2007	0.3 µg/L	59.8%	12.3%
Stagno	UNI EN ISO 17294-2:2005;	1 µg/L	20.3%	Metodo APAT-IRSA CIR 30108+3280 B	5.0 µg/L	14.9% (4)	ND	EPA 6020A 2007	0.15 µg/L	15.9%	10.7%
Zinco	UNI EN ISO 17294-2:2005;	1 µg/L	9.3%	Metodo APAT-IRSA CIR 3010 8+3320 A	0.05 mg/L	1% - 3% (5)	8.20%	EPA 6020A 2007	0.75 µg/L	47.0%	12.1%

(1) Determinazioni effettuate (n=5) da un singolo laboratorio su campioni di acque naturali a concentrazioni comprese tra 20 e 100 µg/L hanno fornito valori del coefficiente di variazione, CV (%) = (scarto tipo/valore medio) · 100

(2) : CV (%) interlaboratorio a 5 e 20 ug/L

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

(4) : CV (%) interlaboratorio

$$(5) : CV (\%) = (\text{scarto tipo/valore medio}) \cdot 100 \text{ a } 0,5 \text{ mg/L}$$

(6) : Reproducibility (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

Luca Spadaro