



pH srl · via Bramante, 10/12 · I-50028 Barberino Tavarnelle

Spett. ENI SPA DISTRETTO CENTRO  
SETTENTRIONALE -  
VIA DEL MARCHESATO, 13 - MARINA DI RAVENNA  
(RA) - 48122

**OGGETTO: Decreto AIA n. 0000356 del 18/12/2019. Definizione metodi analitici per i parametri relativi agli scarichi idrici e emissioni e verifica di equivalenza con i metodi dell'Allegato G (nota ISPRA prot. n. 18712 del 01/06/2011 e s.m.i) e con il PMC-AIA della piattaforma Off-shore Barbara T-T2.**

La presente relazione tecnica è stata redatta al fine di fornire le valutazioni sull'equivalenza dei metodi analitici alternativi proposti dallo scrivente Laboratorio Accreditato rispetto a quelli indicati nelle tabelle riportate a pagg. 25-26 (Emissioni) e pagg. 30-37 (Scarichi idrici) del PMC-AIA.

Nel caso in cui il metodo proposto dal Laboratorio Esterno Accreditato risulti essere alternativo rispetto a quanto riportato nel PMC/Allegato G, viene descritta l'equivalenza tra i metodi sulla base delle indicazioni riportate nei "Criteri minimi di equivalenza" presenti in Allegato G stesso (rif. nota ISPRA prot. n. 0018712 del 01/06/2011 e successiva nota prot. n. 0016760 del 19/04/2013 "Definizione di modalità per l'attuazione dei Piani di Monitoraggio e Controllo PMC – Quinta Emanazione").

#### Tabella comparativa dei metodi analitici – acque reflue

Determinazione	Metodo PMC	Metodo Allegato G	Metodo proposto da Laboratorio	Note
pH	APAT-IRSA 2060; UNI EN ISO 10523:2012	US EPA Method 150.1, S.M. 4500-H B; Metodo APAT-IRSA CNR 2060	APAT-IRSACNR 2060	Il laboratorio utilizza metodo previsto da PMC
Temperatura	APAT-IRSA 2100	US EPA Method 170.1, S.M. 2550 B; Metodo APAT-IRSA CNR 2100	APAT-IRSA 2100	Il laboratorio utilizza metodo previsto da PMC
Conducibilità	APAT-IRSA 2030 UNI EN 27888:1995	APAT-IRSA 2030	APAT-IRSA 2030	Il laboratorio utilizza metodo previsto da PMC

pH S.R.L.  
TÜV SÜD Group

Sede legale e Laboratorio Alimenti: Via Sangallo, 29  
50028 Barberino Tavarnelle (FI)  
Uffici e Laboratorio Ambiente: Via Bramante, 10/12  
50028 Barberino Tavarnelle (FI)  
Società Unipersonale,  
soggetta al controllo e al coordinamento di  
TÜV SÜD AG

Sede legale e Laboratorio Alimenti  
Telefono: +39 055 8096.1  
Telefax: +39 055 8067850

Uffici e Laboratorio Ambiente  
Telefono: +39 055 8067.7  
Telefax: +39 055 8067850

[www.tuv.it/ph](http://www.tuv.it/ph)



Registro delle imprese di Firenze  
Cod. Fisc. e P. IVA 01964230484  
R.E.A.: 348260  
Cod. Identificazione CEE IT 01964230484  
Codice Destinatario RT48S3B



Solidi sospesi totali	APAT-IRSA 2090B	US EPA Method 160.2/ S.M. 2540 D; Metodo APAT-IRSA CNR 2090B	APAT-IRSA CNR 2090 B	Il laboratorio utilizza metodo previsto da PMC
Solidi sedimentabili	APAT-IRSA 2090C	APAT-IRSA CNR 2090C	APAT-IRSA CNR 2090 C	Il laboratorio utilizza metodo previsto da PMC
BOD5	APAT-IRSA CNR 5120; UNI EN 1899-1:2001; UNI EN 1899-2:2001	US EPA Method 405.1, S.M.5210 B, APAT-IRSA CNR 5120	S.M.5210 B	Il laboratorio utilizza metodo previsto da All. G
COD	APAT-IRSA 5130 ISPRA Man 117/2014 ISO 15705:2002	US EPA Method 410.4 S.M. 5220 C, APAT-IRSA CNR 5130	ISO 15705:2002	Il laboratorio utilizza metodo previsto da PMC
Azoto totale	APAT-IRSA 4060	APAT-IRSA CNR 4060	APAT-IRSA CNR 4060	Il laboratorio utilizza metodo previsto da PMC
Azoto Ammoniacale	APAT-IRSA 4030C; UNI 11669:2017	US EPA Method 350.2 SM 4500-NH3 APAT-IRSA 4030 C	APAT-IRSA 4030C	Il laboratorio utilizza metodo previsto da PMC
Azoto nitrico	APAT-IRSA 4020; UNI EN ISO 10304- 1:2009	APAT-IRSA 4020; EPA 9056A	EPA 9056A	Il laboratorio utilizza metodo previsto da All. G
Azoto nitroso	APAT-IRSA 4020; UNI EN ISO 10304- 1:2009	APAT-IRSA 4020; EPA 9056A	APAT-IRSA 4050	E' riportata nella presente relazione la comparazione del metodo utilizzato con i metodi di riferimento
Fosforo totale	APAT-IRSA 4110 A2; APAT-IRSA 4060 UNI EN ISO 11885:2009	EPA Method 365.3 APAT-IRSA CNR 4110 A2	APAT-IRSA CNR 4110 A2	Il laboratorio utilizza metodo previsto da PMC



pH Labs

Aggiungi valore

Metalli: Alluminio, (Arsenico), Bario, Boro, Cadmio, Cromo, Manganese, Nichel, Piombo, Rame, (Selenio), Stagno, Zinco	UNI EN ISO 17294-2:2016; UNI EN ISO 11885:2009 APAT-IRSA 3020 (i singoli metodi APAT in AAS sono stati eliminati in quanto meno affidabili dei metodi in ICP-MS o IC-OES)	UNI EN ISO 17294-2:2005 (oltre a metodo in Ass. atomico specifico per singolo metallo)	EPA 3010 + EPA 6020	E' riportata in relazione la comparazione del metodo utilizzato con il metodo di riferimento
Metalli: Ferro	UNI EN ISO 17294-2:2016; UNI EN ISO 11885:2009 APAT-IRSA 3020 (il metodo APAT in AAS è stato eliminato in quanto meno affidabile dei metodi in ICP-MS o IC-OES)	EPA Method 236.2 APAT-IRSA CNR 3010B +3160B	EPA 3010 + EPA 6020	E' riportata in relazione la comparazione del metodo utilizzato con i metodi di riferimento
Metalli: Mercurio	UNI EN ISO 17294-2:2016; UNI EN ISO 12846:2016;	APAT-IRSA CNR 3200A1, A2 o A3; EPA 3015A + EPA 7470A; UNI EN ISO 12338:2003 UNI EN ISO1483:2008	EPA 3010 + EPA 6020	E' riportata in relazione la comparazione del metodo utilizzato con i metodi di riferimento
Cromo esavalente	APAT-IRSA 3150B2 APAT-IRSA 3150C	APAT-IRSA CNR 3150B2	EPA 7196 A	E' riportata in relazione la comparazione del metodo utilizzato con il metodo di riferimento
Tensioattivi anionici	APAT-IRSA 5170	APAT-IRSA CNR 5170	APAT-IRSA CNR 5170	Il laboratorio utilizza metodo previsto da PMC



Tensioattivi non ionici	APAT-IRSA CNR 5180	APAT-IRSA CNR 5180	UNI 10511-2	E' riportata nella presente relazione la comparazione del metodo utilizzato con il metodo di riferimento
Fenoli totali	APAT-IRSA 5070A2	APAT-IRSA CNR 5070A	APAT-IRSA CNR 5070 A	Il laboratorio utilizza metodo previsto da PMC
Fenoli clorurati	UNI EN ISO 12673:2001; EPA 3510C:1996 + EPA 8270E:2018	UNI EN ISO 12673:2001	EPA 3510C + EPA 8270E	Il laboratorio utilizza metodo previsto da PMC
Solventi clorurati	UNI EN ISO 10301:1999; EPA 5021A:2014 + EPA 8260D:2017; UNI EN ISO 15680:2003	APAT-IRSA 5150; UNI EN ISO 10201:1999; UNI EN ISO 15680	EPA 5030C + EPA 8260D (+EPA 3510C + EPA 8270E per il tetraclorobenzene)	E' riportata nella presente relazione la comparazione del metodo utilizzato con il metodo di riferimento
Aromatici non clorurati	APAT-IRSA 5140; EPA 5021A:2014 + EPA 8260D:2017	---	EPA 5030C + EPA 8260D	E' riportata nella presente relazione la comparazione del metodo utilizzato con il metodo di riferimento
Cloro Aromatici totali	APAT-IRSA 5140+5150; EPA 5021A:2014 + EPA 8260D:2017	---	EPA 5030C + EPA 8260D (+EPA 3510C + EPA 8270E per il tetraclorobenzene)	E' riportata nella presente relazione la comparazione del metodo utilizzato con il metodo di riferimento
BTEXS	UNI EN ISO 15680:2003; EPA 5021A:2014 + EPA 8260D:2017; APAT IRSA CNR 5140	UNI EN ISO 15680:2003; APAT IRSA CNR 5140	EPA 5030C + EPA 8260D	E' riportata nella presente relazione la comparazione del metodo utilizzato con il metodo di riferimento



Pesticidi clorurati	EPA 3510 + EPA 8270  APAT-IRSA CNR 5090 UNI EN ISO 6468:1999 EPA 3510 + EPA 8270  APAT IRSA 5060	EPA 3510 + EPA 8270  APAT-IRSA CNR 5090 UNI EN ISO 6468:1999	EPA 3510 + EPA 8270	Il laboratorio utilizza metodo previsto da PMC
Σ pesticidi organo fosforici	APAT-IRSA 5100	APAT-IRSA CNR 5100	EPA 3510 + EPA 8270	E' riportata in relazione la comparazione del metodo utilizzato con il metodo di riferimento
Σ erbicidi e assimilabili	APAT-IRSA 5060	APAT-IRSA CNR 5060 UNI EN ISO 11369:2000	EPA 3510 + EPA 8270	E' riportata in relazione la comparazione del metodo utilizzato con il metodo di riferimento
Cloro residuo	APAT-IRSA CNR 4080	APAT-IRSA CNR 4080	APAT-IRSA CNR 4080	Il laboratorio utilizza metodo previsto da PMC
Fosfati	APAT-IRSA 4020 UNI EN ISO 10304-1:2009	APAT-IRSA CNR 4020 EPA 9056A:2007	EPA 9056A	Il laboratorio utilizza metodo previsto da All. G
Fluoruri	APAT-IRSA 4020 UNI EN ISO 10304-1:2009	APAT-IRSA CNR 4020 EPA 9056A:2007	EPA 9056A	Il laboratorio utilizza metodo previsto da All. G
Cianuri	APAT-IRSA CNR 4070  M.U. 2251:2008	APAT-IRSA CNR 4070  US EPA OIA 1677	EPA 9014	E' riportata nella presente relazione la comparazione del metodo utilizzato con il metodo di riferimento
Cloruri	APAT-IRSA 4020 UNI EN ISO 10304-1:2009	APAT-IRSA CNR 4020 EPA 9056A:2007	EPA 9056A	Il laboratorio utilizza metodo previsto da All. G
Solfuri	APAT-IRSA 4160	APAT-IRSA CNR 4160	APHA 4500 S2 met. D	E' riportata nella presente relazione la comparazione del metodo utilizzato con il metodo di riferimento



Solfiti	APAT-IRSA 4150B	APAT-IRSA CNR 4150B	APAT-IRSA CNR 4150A	E' riportata nella presente relazione la comparazione del metodo utilizzato con il metodo di riferimento
Solfati	APAT-IRSA 4020 UNI EN ISO 10304-1:2009	APAT-IRSA CNR 4020 EPA 9056A:2007	EPA 9056A	Il laboratorio utilizza metodo previsto da All. G
Nitrati	APAT-IRSA 4020 UNI EN ISO 10304-1:2009	APAT-IRSA CNR 4020 EPA 9056A:2007	EPA 9056A	Il laboratorio utilizza metodo previsto da All. G
Grassi e oli animali e vegetali	APAT-IRSA 5160B1 + APAT-IRSA 5160B2	US EPA Method 1664A; APAT-IRSA CNR 5160	APAT-IRSA CNR 5160	Il laboratorio utilizza metodo previsto da All. G
Carbonio organico totale (TOC)	APAT-IRSA 5040;	--	APAT-IRSA 5040	Il laboratorio utilizza metodo previsto da PMC
Idrocarburi Totali	APAT-IRSA 5160 B2; UNI EN ISO 9377-2:2000	UNI EN ISO 9377-2:2000; APAT-IRSA 5160 B2	UNI EN ISO 9377-2:2000 + EPA 5030 + EPA 8015	Il laboratorio utilizza metodo previsto da PMC
IPA	APAT-IRSA 5080A; UNI EN ISO 17993:2005	APAT-IRSA CNR 5080; UNI EN ISO 17993:2005	EPA 3510C + EPA 8270E	E' riportata nella presente relazione la comparazione del metodo utilizzato con il metodo di riferimento
Diossine e furani	EPA 3500 + EPA 8290A; EPA 1613:1994	EPA 3500 + EPA 8290A;	EPA 3510C + EPA 8270E	Il laboratorio utilizza metodo previsto da PMC
Policlorobifenili	APAT-IRSA 5110 EPA 1668:2010	APAT-IRSA 5110	EPA 3510C + EPA 8270E	E' riportata nella presente relazione la comparazione del metodo utilizzato con il metodo di riferimento
Composti organici azotati	UNI EN ISO 10695:2006; EPA 5021A:2014 + EPA 8260D:2017	UNI EN ISO 10695:2006	EPA 5030C + EPA 8260D	E' riportata nella presente relazione la comparazione del metodo utilizzato con il metodo di riferimento
Residuo fisso (o Solidi totali disciolti)	UNI 10506:1996	---	UNI 10506:1996	Il laboratorio utilizza metodo previsto da All. G



Escherichia coli	APAT-IRSA7030C	APAT-IRSA CNR 7030	APAT-IRSA CNR 7030F	Il laboratorio utilizza metodo previsto da All. G
Saggio di tossicit� acuta (test con Vibrio fisheri)	APAT-IRSA 8030	APAT-IRSA CNR 8030	APAT-IRSA CNR 8030	Il laboratorio utilizza metodo previsto da PMC



### Tabella comparativa dei metodi analitici emissioni

Determinazione	Metodo PMC	Metodo Allegato G	Metodo proposto da Laboratorio	Note
Portata/velocità	UNI 10169-1:2013	UNI 10169:2001	UNI EN 16911-1:2013	Il laboratorio utilizza metodo previsto da PMC
Ossigeno	UNI EN 14789:2017	UNI EN 14789:2006; ISO 12039	UNI EN 14789:2017	Il laboratorio utilizza metodo previsto da PMC
Vapore acqueo	UNI EN 14790:2017	UNI EN 14790:2006	UNI EN 14790:2017	Il laboratorio utilizza metodo previsto da PMC
NOx	UNI EN 14792:2017	UNI EN 14792:2006; UNI 10878; ISO 10849	UNI EN 14792:2017	Il laboratorio utilizza metodo previsto da PMC
CO	UNI EN 15058:2017	UNI EN 15058:2006	UNI EN 15058:2017	Il laboratorio utilizza metodo previsto da PMC





**Dettaglio di comparazione tra metodi previsti da PMC / Allegato G e metodi alternativi proposti da pH srl, laboratorio esterno accreditato.**

**AZOTO NITROSO**

	Metodo	Principio del metodo / (strumentazione)
All.G e PMC	APAT CNR IRSA 4020	Cromatografia ionica
Laboratorio	APAT CNR IRSA 4050	Determinazione spettrofotometrica previa reazione con N-(1-naftil-etilendiammina (III))

	Metodo di riferimento APAT CNR IRSA 4020	Metodo Laboratorio APAT CNR IRSA 4050	Commenti
Specificità	Metodo idoneo per intervallo di concentrazione di nitriti tra 0.1 e 10 mg/l	Metodo applicabile alla matrice acque di scarico; metodo idoneo anche a acque saline con intervallo di concentrazione di nitriti tra 0.001 e 0.2 mg/l	Il metodo di riferimento in cromatografia ionica può subire interferenza dovuta all'intenso picco dei cloruri in acque saline
LoQ	<u>APAT CNR IRSA 4020</u> LoQ: 0,1 mg/l Nitriti (stimato da range)	<u>APAT CNR IRSA 4050</u> Dati sperimentali laboratorio LoD: 0,013 mg/l nitriti LoQ: 0,050 mg/l nitriti	LoQ inferiore a quello del metodo di riferimento
Incertezza (come CV%)	<u>APAT -IRSA 4020</u> su H2O nat+spike Dati sperimentali laboratorio pH CV%= 7.9 % a 5 mg/l N CV%=7,7 % a 0.5 mg/l N	<u>APAT CNR IRSA 4050</u> Dati sperimentali laboratorio CV%= 5.5 % a 0,03 mg/l N CV%= 0.6 % a 0,5 mg/l N	CV% inferiori a quelli del metodo di riferimento

Valutazione: il metodo utilizzato dal laboratorio può essere considerato equivalente al metodo di riferimento indicato nel PMC e nell'Allegato G



### METALLI:

**ALLUMINIO, ARSENICO, BARIO, BORO, CADMIO, CROMO TOTALE, FERRO, MANGANESE, MERCURIO, NICHEL, PIOMBO, RAME, STAGNO, SELENIO, ZINCO**

	Metodo	Principio del metodo / (strumentazione)
PMC + Ali.G	UNI EN ISO 17294-2:2016	Digestione acida e determinazione con spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato e spettrometro di massa (ICP-MS)
Laboratorio	EPA 3010 + EPA 6020	Digestione acida e determinazione con spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato e spettrometro di massa (ICP-MS) NOTA: il metodo EPA 6020 è il corrispondente statunitense del metodo europeo UNI EN ISO 17294-2, indicato come metodo di riferimento; utilizza la medesima tecnica strumentale (ICP-MS) e rispetto a quest'ultimo prevede un maggior numero di controlli qualità.

	Metodo di riferimento UNI EN ISO 17294-2:2016	Metodo laboratorio: EPA 3010 + EPA 6020	commenti
Specificità	Metodi specifico per la matrice acque	Metodo specifico per la matrice acque. Gli strumenti ICP-MS del laboratorio sono inoltre dotati di cella di collisione per minimizzare le interferenze	
LoD, LoQ	Vedi commenti	Vedi commenti	Poiché la tecnica strumentale è la stessa, non c'è differenza nell'uso da parte del laboratorio dei due metodi.



<p>Incertezza (come CV%)</p>	<p><u>UNI EN ISO 17294-2</u></p> <p>Dati indicati dal metodo per acque mineralizzate:</p> <p>Al – dati non riportati  Cd - CV%: 11% a 0,002 mg/l  Cr - CV%: 3,4% a 0,36 mg/l  Cu - CV%: 3,5% a 3,3 mg/l  Mn - CV%: 3,5% a 1,0 mg/l  Ni - CV%: 3,9% a 0,18 mg/l  Pb - CV%: 3,5% a 0,8 mg/l  Zn - CV%: 4,6% a 0,7 mg/l  Ba - CV%: 2,7% a 0,4 mg/l  B - dati non riportati  Sn - CV%: 3,9% a 0,4 mg/l  Se - dati non riportati  Fe - dati non riportati  As - CV%: 7,2% a 20 microg/l  Hg - dati non riportati</p>	<p><u>Dati sperimentali laboratorio:</u></p> <p>per acque mineralizzate:</p> <p>Al - CV%: 3,9% a 0,4 mg/l  Cd - CV%: 3,8% a 0,4 mg/l  Cr - CV%: 3,3% a 0,4 mg/l  Cu - CV%: 2,4% a 0,4 mg/l  Mn - CV%: 3,4% a 0,4 mg/l  Ni - CV%: 2,4% a 0,4 mg/l  Pb - CV%: 1,7% a 0,4 mg/l  Zn - CV%: 1,9% a 0,4 mg/l  Ba - CV%: 1,9% a 0,4 mg/l  B - CV%: 2,2% a 0,4 mg/l  Sn - CV%: 5,8% a 1,0 mg/l  Se - CV%: 2,2% a 0,4 mg/l  Fe- CV%=1,3 a 50 microg/l  As - CV%=2% a 10 microg/l  Hg - CV%=4% a 3 microg/l</p>	<p>Incertezza in linea o inferiore con quelle riportate per il metodo di riferimento</p>
----------------------------------	---	---	--

Valutazione: il metodo utilizzato dal laboratorio può essere considerato equivalente ai metodi di riferimento indicati nel PMC e nell'Allegato G.



## CROMO ESAVALENTE

	Metodo	Principio del metodo / Strumentazione
PMC	APAT-IRSA CNR 3150 C	Determinazione per via spettrofotometrica previa reazione con 1,5-difenilcarbazide
PMC + All.G	APAT-IRSA CNR 3150 B2	Determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico previa estrazione del complesso APDC-Cromo VI
Laboratorio	EPA 7196 A	NOTA: il metodo EPA 7196A proposto dal laboratorio è l'equivalente USEPA del metodo di riferimento APAT IRSA CNR 3150C. Utilizza la medesima tecnica strumentale e gli stessi reattivi e rispetto al metodo APAT IRSA CNR 3150C prevede un maggior numero di controlli qualità.

	Metodo di riferimento APAT-IRSA CNR 3150 B2	Metodo Laboratorio EPA 7196 A	Commenti
Specificità	Metodo applicabile alla matrice acque	Metodo applicabile alla matrice acque	
LoQ	0.1 µg/l, sopra 2 µg/l occorre diluizione del campione	<u>Dati sperimentali laboratorio</u> 0.0025 mg/l	Il metodo di riferimento APAT IRSA CNR 3150B2 offre maggiore sensibilità, ma ha campo di applicazione ristretto considerando il limite normativo della matrice acqua di scarico (0.2 mg/l)
Incertezza	CV =20 %	<u>Dati sperimentali laboratorio</u> CV = 7-8% (a 0.005 mg/l); CV = 1% (a 0.2 mg/l)	Il metodo utilizzato dal laboratorio offre maggiore precisione rispetto al metodo di riferimento APAT IRSA CNR 3150B2

Valutazione: il metodo proposto dal laboratorio può essere considerato equivalente ai metodi di riferimento indicati nel PMC e nell'Allegato G.



## TENSIOATTIVI NON IONICI

	Metodo	Principio del metodo / Strumentazione
All.G e PMC	APAT IRSA CNR 5180	Determinazione mediante titolazione con pirrolidintiocarbammato di sodio del bismuto rilasciato dopo ridissoluzione del precipitato formatosi dalla reazione tra tensioattivi e il reattivo di Dragendoff
Laboratorio	UNI 10511-2 1996	Determinazione di tensioattivi non ionici etossilati disciolti su acque metodo spettrofotometrico

	Metodo di riferimento APAT-IRSA 5180	Metodo Laboratorio UNI 10511-2 1996	Commenti
Specificità	Metodo applicabile alla matrice acque	Metodo applicabile alla matrice acque con ampio range di concentrazione	
LoQ	0.05 mg/l	0.03 mg/l	I metodi hanno analoga sensibilità
Incertezza	CV = 25-35 % (Incertezza di ripetibilità)	CV% <sub>R</sub> (Riproducibilità) : 35 % CV% <sub>r</sub> (Ripetibilità): 10 - 35 %	I metodi risultano avere precisione comparabile

Valutazione: il metodo utilizzato dal laboratorio può essere considerato equivalente al metodo di riferimento indicato nell'Allegato G e nel PMC.



## SOLVENTI CLORURATI

	Metodo	Principio del metodo / (strumentazione)
PMC	EPA 5021A + EPA 8260D	Spazio di testa statico + determinazione mediante gascromatografia accoppiata a spettrometro di massa.
All.G e PMC	UNI EN ISO 15680:2003	Determinazione mediante gascromatografia accoppiata a spettrometro di massa mediante desorbimento termico.
Laboratorio	EPA 5030 + EPA 8260	Determinazione mediante gascromatografia accoppiata a spazio di testa dinamico (purge & trap e desorbimento termico) con spettrometro di massa come rivelatore. NOTA: la combinazione dei metodi EPA 5030 (purge & trap) ed EPA 8260 (GC-MS : gascromatografia di composti volatili con spettrometro di massa come rivelatore) è il corrispondente statunitense del metodo europeo UNI EN ISO 15680, indicato come uno dei metodi di riferimento. Utilizza la medesima tecnica strumentale e rispetto al metodo UNI EN ISO 15680 prevede un maggior numero di controlli qualità. Inoltre il metodo EPA 8260 è indicato come parte strumentale del metodo di riferimento EPA 5021A + EPA 8260D

	Metodo di riferimento UNI EN ISO 15680:2003	Metodo laboratorio EPA 5030 + EPA 8260	Commenti
Specificità	Metodo applicabile alla matrice acque	Metodo applicabile alla matrice acque	
LoQ, LoD	LoQ non indicati nel metodo LoD riportati come indicativi, su più studi comparativi. per i vari analiti: compresi tra 0,001 e 0,01 microg/l in uno studio; tra 0,02 e 1 microg/l in altri.	<u>Dati sperimentali laboratorio</u> LOD per i vari analiti compresi tra 0,002 e 0,06 microg/l	LoQ equivalenti a quelli del metodo di riferimento.
Incertezza (come CV%)	CV%: riportati i risultati su più studi comparativi. per i vari analiti: da uno studio: CV% compresi tra 2 e 20% a 0,2 microg/l. da altri studi: CV% compresi tra 3,5 e 45% a 0,8 microg/l; CV% compresi tra 4 e 31% a 8 microg/l CV% compresi tra 3,0 e 9,5% a 40 microg/l.	<u>Dati sperimentali laboratorio</u> CV% tra 1,5 e 8 % (nell'intervallo tra 0,2 e 20 microg/l)	CV% inferiori a quelli riportati dal metodo di riferimento

Valutazione: il metodo utilizzato dal laboratorio può essere considerato equivalente ai metodi di riferimento indicati nel PMC e nell'Allegato G.



## AROMATICI NON CLORURATI

	Metodo	Principio del metodo / (strumentazione)
PMC	EPA 5021A + EPA 8260D	Spazio di testa statico + determinazione mediante gascromatografia accoppiata a spettrometro di massa.
PMC	APAT IRSA 5140	Determinazione mediante gascromatografia accoppiata a spazio di testa statico o dinamico (purge & trap).
Laboratorio	EPA 5030 + EPA 8260	Determinazione mediante gascromatografia accoppiata a spazio di testa dinamico (purge & trap e desorbimento termico) con spettrometro di massa come rivelatore. NOTA: l'introduzione del campione tramite purge & trap (una delle due configurazioni previste dal metodo di riferimento APAT IRSA CNR 5140) è la stessa dell'equivalente USEPA EPA 5030 proposto dal laboratorio. Inoltre il metodo EPA 8260 è indicato come parte strumentale del metodo di riferimento EPA 5021A + EPA 8260D

	Metodo di riferimento APAT IRSA 5140	Metodo laboratorio EPA 5030 + EPA 8260	Commenti
Specificità	Metodo applicabile alla matrice acque	Metodo applicabile alla matrice acque	
LoQ, LoD	LoQ circa 0,1 microg/l (nella configurazione con P&T)	<u>Dati sperimentali laboratorio</u>  LOQ circa 0,05 microg/l per i vari analiti	LoQ inferiori a quelli del metodo di riferimento.
Incertezza (come CV%)	CV%: compresi tra 2 e 3,4% a 2 microg/l.	<u>Dati sperimentali laboratorio</u>  CV% tra 1,5 e 3,5 % (nell'intervallo tra 0,2 e 20 microg/l)	CV% corrispondenti a quelli riportati dal metodo di riferimento

Valutazione: il metodo utilizzato dal laboratorio può essere considerato equivalente ai metodi di riferimento indicati nel PMC.



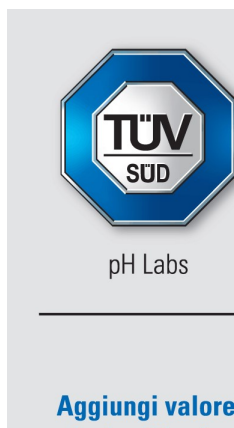
## CLORO AROMATICI TOTALI

	Metodo	Principio del metodo / (strumentazione)
PMC	EPA 5021A + EPA 8260D	Spazio di testa statico + determinazione mediante gascromatografia accoppiata a spettrometro di massa.
PMC	APAT IRSA 5140 - 5150	Determinazione mediante gascromatografia accoppiata a spazio di testa statico o dinamico (purge & trap).
Laboratorio	EPA 5030 + EPA 8260	Determinazione mediante gascromatografia accoppiata a spazio di testa dinamico (purge & trap e desorbimento termico) con spettrometro di massa come rivelatore. NOTA: l'introduzione del campione tramite purge & trap (una delle due configurazioni previste dai metodi di riferimento APAT IRSA CNR 5140 e 5150) è la stessa dell'equivalente USEPA EPA 5030 proposto dal laboratorio. Inoltre il metodo EPA 8260 è indicato come parte strumentale del metodo di riferimento EPA 5021A + EPA 8260D

	Metodo di riferimento APAT IRSA 5140 - 5150	Metodo laboratorio EPA 5030 + EPA 8260	Commenti
Specificità	Metodo applicabile alla matrice acque	Metodo applicabile alla matrice acque	
LoQ, LoD	LoQ circa 0,1 microg/l (nella configurazione con P&T)	<u>Dati sperimentali laboratorio</u>  LOQ 0,05 microg/l per i vari analiti	LoQ inferiori a quelli del metodo di riferimento.
Incertezza (come CV%)	APAT IRSA 5140 CV%: compresi tra 2 e 3,4% a 2 microg/l.  APAT IRSA 5150 CV%: compresi tra 2,4 e 14% a 2 microg/l. CV%: compresi tra 1,1 e 5,6% a 10 microg/l.	<u>Dati sperimentali laboratorio</u>  CV% tra 1,5 e 3,5 % (nell'intervallo tra 0,2 e 20 microg/l)	CV% inferiori o corrispondenti a quelli riportati nei metodi di riferimento

Valutazione: il metodo utilizzato dal laboratorio può essere considerato equivalente ai metodi di riferimento indicati nel PMC.





## BTEXS

	Metodo	Principio del metodo / (strumentazione)
PMC	EPA 5021A + EPA 8260D	Spazio di testa statico + determinazione mediante gascromatografia accoppiata a spettrometro di massa.
All.G e PMC	UNI EN ISO 15680:2003	Determinazione mediante gascromatografia accoppiata a spettrometro di massa mediante desorbimento termico.
Laboratorio	EPA 5030 + EPA 8260	Determinazione mediante gascromatografia accoppiata a spazio di testa dinamico (purge & trap e desorbimento termico) con spettrometro di massa come rivelatore. NOTA: la combinazione dei metodi EPA 5030 (purge & trap) ed EPA 8260 (GC-MS : gascromatografia di composti volatili con spettrometro di massa come rivelatore) è il corrispondente statunitense del metodo europeo UNI EN ISO 15680, indicato come uno dei metodi di riferimento. Utilizza la medesima tecnica strumentale e rispetto al metodo UNI EN ISO 15680 prevede un maggior numero di controlli qualità. Inoltre il metodo EPA 8260 è indicato come parte strumentale del metodo di riferimento EPA 5021A + EPA 8260D

	Metodo di riferimento UNI EN ISO 15680:2003	Metodo laboratorio EPA 5030 + EPA 8260	Commenti
Specificità	Metodo applicabile alla matrice acque	Metodo applicabile alla matrice acque	
LoQ, LoD	LoQ non indicati nel metodo LoD riportati come indicativi, su più studi comparativi. per i vari analiti: compresi tra 0,001 e 0,01 microg/l in uno studio; tra 0,05 e 0,2 microg/l in altri.	<u>Dati sperimentali laboratorio</u> LOD circa 0,05 microg/l per i vari analiti	LoD equivalenti a quelli del metodo di riferimento.
Incertezza (come CV%)	CV%: riportati i risultati su più studi comparativi. per i vari analiti: da uno studio: CV% compresi tra 4 e 13% a 0,2 microg/l. da altri studi: CV% compresi tra 4 e 9% tra 0,8 e 8 microg/l; CV% compresi tra 2,5 e 6,5% 40 microg/l.	<u>Dati sperimentali laboratorio</u> CV% tra 1,5 e 2,5 % (nell'intervallo tra 0,2 e 20 microg/l)	CV% inferiori a quelli riportati dal metodo di riferimento

Valutazione: il metodo utilizzato dal laboratorio può essere considerato equivalente al metodo di riferimento indicato nel PMC e nell'Allegato G.



## SOMMATORIA PESTICIDI ORGANOFOSFORICI

	Metodo	Principio del metodo / (strumentazione)
All.G + PMC	APAT CNR IRSA 5100	Determinazione gascromatografica previa estrazione con diclorometano e concentrazione dell'estratto
Laboratorio	EPA 3510C + EPA 8270E	Determinazione gascromatografica, previa estrazione con solvente organico, con detector GC-MS/MS (spettrometro di massa con triplo quadrupolo)

	Metodo di riferimento APAT CNR IRSA 5100	Metodo laboratorio EPA 3510C + EPA 8270E	Commenti
Specificità	Metodo applicabile alla matrice acque	Metodo applicabile alla matrice acque	
LoQ	LOQ: tra 0,1 ed 1 microg/l per la maggior parte degli analiti	LoQ = 0,005 microg/l per la maggior parte degli analiti	LoQ inferiori a quelli riportati nel metodo di riferimento
Incertezza (come CV%)	Non indicata nel metodo	CV% tra 6 e 12% a 0,01 microg/l circa per i vari analiti CV% tra 6 e 14% a 0,25 microg/l circa per i vari analiti	

Valutazione: il metodo proposto dal laboratorio può essere considerato equivalente al metodo di riferimento indicato nel PMC e nell'Allegato G



## SOMMATORIA ERBICIDI ED ASSIMILABILI

	Metodo	Principio del metodo / (strumentazione)
All.G + PMC	APAT CNR IRSA 5060	Estrazione liq-liq o assorbimento su resine e successiva determinazione mediante gascromatografia accoppiata a spettrometro di massa
Laboratorio	EPA 3510C + EPA 8270E	Determinazione gascromatografica, previa estrazione con solvente organico, con detector GC-MS/MS (spettrometro di massa con triplo quadrupolo) NOTA: la combinazione dei metodi EPA 3510 (estrazione liquido-liquido) ed EPA 8270 (GC-MS : gascromatografia di composti organici semivolatili con spettrometro di massa come rivelatore) è il corrispondente USEPA del metodo APAT IRSA 5060 (nella configurazione estrazione liquido/liquido + analisi GC/MS), indicato come uno dei metodi di riferimento. Utilizza la medesima tecnica strumentale e rispetto al metodo APAT IRSA 5060 prevede un maggior numero di controlli qualità.

	Metodo di riferimento APAT CNR IRSA 5100	Metodo laboratorio EPA 3510C + EPA 8270E	Commenti
Specificità	Metodo applicabile alla matrice acque	Metodo applicabile alla matrice acque	
LoQ	LOQ: 0,05 microg/l	LoQ = 0,005 microg/l	LoQ inferiori a quelli riportati nel metodo di riferimento
Incertezza (come CV%)	Non indicata nel metodo	CV% tra 6 e 12% a 0,01 microg/l circa per i vari analiti CV% tra 6 e 14% a 0,25 microg/l circa per i vari analiti	

Valutazione: il metodo proposto dal laboratorio può essere considerato equivalente al metodo di riferimento indicato nel PMC e nell'Allegato G



## CIANURI

	Metodo	Principio del metodo / Strumentazione
All.G e PMC	APAT IRSA CNR 4070	Determinazione spettrofotometrica previa reazione con cloramina T
Laboratorio	EPA 9014	Determinazione spettrofotometrica previa reazione con cloramina T NOTA: il metodo EPA 9014 è il corrispondente USEPA del metodo APAT IRSA 4070 (nella configurazione di determinazione spettrofotometrica). Utilizza la medesima tecnica strumentale e rispetto al metodo APAT IRSA 4070 prevede un maggior numero di controlli qualità.

	Metodo di riferimento APAT-IRSA 4070	Metodo Laboratorio EPA 9014	Commenti
Specificità	Metodo applicabile alla matrice acque	Metodo applicabile alla matrice acque	
LoQ	LOQ: 0.02 mg/l	<u>Dati sperimentali laboratorio</u> LOQ: 0.01 mg/l	LoQ equivalente a quello del metodo di riferimento.
Incertezza	CV% = 2% a 0,5 mg/l	<u>Dati sperimentali laboratorio</u> CV%: 3% a 0,05 mg/l CV%: 2% a 0,2 mg/l	CV% equivalenti a quelli del metodo di riferimento.

Valutazione: il metodo utilizzato dal laboratorio può essere considerato equivalente al metodo di riferimento indicato nell'Allegato G e nel PMC.



## SOLFITI

	Metodo	Principio del metodo / Strumentazione
All.G + PMC	APAT-IRSA 4150 B	Determinazione mediante cromatografia ionica
Laboratorio	APAT-IRSA 4150 A	Determinazione mediante titolazione con tiosolfato di sodio dell'eccesso di iodio non reagito in ambiente acido

	Metodi All.G APAT-IRSA 4150 B	Metodo Laboratorio APAT-IRSA 4150 A	Commenti
Specificità	Metodo applicabile alla matrice acque	Metodo applicabile alla matrice acque	
LoQ	0.1 mg/l	0.1 mg/l	I metodi hanno medesima sensibilità
Incertezza	CV = 2 % (Incertezza di ripetibilità),	CV da metodo 15 % Accuratezza: 5-10% a 2-5 mg/l CV del laboratorio 10% (a 2 mg/l)	NOTA: all'incertezza globale del metodo di riferimento contribuisce tuttavia anche l'incertezza di taratura, significativa alle basse concentrazioni dell'analita da determinare



## SOLFURI

	Metodo	Principio del metodo / Strumentazione
All.G e PMC	APAT IRSA CNR 4160	Determinazione mediante titolazione con tiosolfato di sodio dell'eccesso di iodio non reagito in ambiente acido
Laboratorio	APHA 4500 S2 met. D	Determinazione spettrofotometrica previa reazione col cloruro ferrico e dimetil-p-fenilendiammina

	Metodo di riferimento APAT-IRSA 4160	Metodo Laboratorio APHA 4500 S2 met. D	Commenti
Specificità	Metodo applicabile alla matrice acque (vedi commento)	Metodo applicabile alla matrice acque	Il limite di quantificazione (LOQ) del metodo di riferimento è alto per l'applicazione alle acque di scarico, corrispondendo al limite normativo
LoQ	LOQ: 1 mg/l	<u>Dati sperimentali laboratorio</u> LOQ: 0,1 mg/l	LoQ inferiore a quello del metodo di riferimento.
Incertezza	CV% = 1% a 10 mg/l	<u>Dati sperimentali laboratorio</u> CV%: 3% a 0,1 mg/l CV%: 2% a 0,8 mg/l	CV% almeno equivalenti a quelli del metodo di riferimento (i cui dati sono a concentrazione molto superiore).

Valutazione: il metodo utilizzato dal laboratorio può essere considerato equivalente al metodo di riferimento indicato nell'Allegato G e nel PMC.



## IPA

	Metodo	Principio del metodo / (strumentazione)
All.G e PMC	APAT IRSA CNR 5080	Determinazione mediante analisi in gascromatografia/spettrometria di massa previa estrazione liquido-liquido o su fase solida
Laboratorio	EPA 3510C + EPA 8270E	Determinazione gascromatografica, previa estrazione con solvente organico, con detector GC-MS/MS (spettrometro di massa con triplo quadrupolo) NOTA: la combinazione dei metodi EPA 3510 (estrazione liquido-liquido) ed EPA 8270 (GC-MS : gascromatografia di composti organici semivolatili con spettrometro di massa come rivelatore) è il corrispondente USEPA del metodo APAT IRSA 5080 (nella configurazione estrazione liquido/liquido + analisi GC/MS), indicato come uno dei metodi di riferimento. Utilizza la medesima tecnica strumentale e rispetto al metodo APAT IRSA 5080 prevede un maggior numero di controlli qualità.

	Metodo di riferimento APAT IRSA CNR 5080	Metodo laboratorio EPA 3510C + EPA 8270E	Commenti
Specificità	Metodo applicabile alla matrice acque	Metodo applicabile alla matrice acque	
LoQ, LoD	LoQ: 0,005 microg/l	<u>Dati sperimentali laboratorio</u> LOQ: 0,005 microg/l	LoQ equivalenti a quelli del metodo di riferimento.
Incertezza (come CV%)	CV%: non riportati	<u>Dati sperimentali laboratorio</u> CV% tra 2,5 e 9% a 0,005 microg/l, in dipendenza degli analiti; CV% tra 4 e 7% a 1 microg/l, in dipendenza degli analiti;	

Valutazione: il metodo utilizzato dal laboratorio può essere considerato equivalente al metodo di riferimento indicato nel PMC e nell'Allegato G.



## POLICLOROBIFENILI (PCB)

	Metodo	Principio del metodo / (strumentazione)
All.G e PMC	APAT IRSA CNR 5110	Determinazione in gascromatografia/spettrometria di massa previa estrazione con miscela n-esano/diclorometano e purificazione
Laboratorio	EPA 3510C + EPA 8270E	<p>Determinazione gascromatografica, previa estrazione con solvente organico, con detector GC-MS/MS (spettrometro di massa con triplo quadrupolo)</p> <p>NOTA: la combinazione dei metodi EPA 3510 (estrazione liquido-liquido) ed EPA 8270 (GC-MS : gascromatografia di composti organici semivolatili con spettrometro di massa come rivelatore) è il corrispondente USEPA del metodo APAT IRSA 5080 (nella configurazione estrazione liquido/liquido + analisi GC/MS), indicato come uno dei metodi di riferimento. Utilizza la medesima tecnica strumentale e rispetto al metodo APAT IRSA 5080 prevede un maggior numero di controlli qualità.</p> <p>Inoltre l'utilizzo dello spettrometro di massa con triplo quadrupolo (possibilità indicata nella versione EPA 8270E) rende il metodo più sensibile e con meno interferenze.</p>

	Metodo di riferimento APAT IRSA CNR 5110	Metodo laboratorio EPA 3510C + EPA 8270E	Commenti
Specificità	Metodo applicabile alla matrice acque	Metodo applicabile alla matrice acque	
LoQ, LoD	LoQ: molto inferiore a 0,1 microg/l per ogni congenere	<u>Dati sperimentali laboratorio</u>  LOQ: 0,005 microg/l per ogni congenere I	LoQ equivalenti a quelli del metodo di riferimento.
Incertezza (come CV%)	CV%: non riportati	<u>Dati sperimentali laboratorio</u>  CV% tra 4 e 20% a 0,005 microg/l, in dipendenza del congenere; CV% tra 5 e 15% a 1 microg/l, in dipendenza del congenere.	

Valutazione: il metodo utilizzato dal laboratorio può essere considerato equivalente al metodo di riferimento indicato nel PMC e nell'Allegato G.





## SOLVENTI ORGANICI AZOTATI

	Metodo	Principio del metodo / (strumentazione)
PMC	EPA 5021A + EPA 8260D	Spazio di testa statico + determinazione mediante gascromatografia accoppiata a spettrometro di massa.
Laboratorio	EPA 5030 + EPA 8260	Determinazione mediante gascromatografia accoppiata a spazio di testa dinamico (purge & trap e desorbimento termico) con spettrometro di massa come rivelatore. NOTA: la configurazione con purge & trap (EPA 5030) consente una maggiore sensibilità rispetto alla configurazione con spazio di testa statico (EPA 5021).

	Metodo di riferimento EPA 5021A + EPA 8260D	Metodo laboratorio EPA 5030C + EPA 8260D	Commenti
Specificità	Metodo applicabile alla matrice acqu	Metodo applicabile alla matrice acque	
LoQ, LoD	Non riportati	<u>Dati sperimentali laboratorio</u>  LOD circa 0,5 microg/l per i vari analiti	
Incertezza (come CV%)	Non riportati	<u>Dati sperimentali laboratorio</u>  CV% = 8% a 25 microg/l CV% = 3% a 1 mg/l	

Valutazione: il metodo utilizzato dal laboratorio può essere considerato equivalente al metodo di riferimento indicato nel PMC.



## Criteri utilizzati per l'espressione delle Performances del Metodo

LoQ (limite di quantificazione): la più bassa concentrazione alla quale l'analita può essere quantificato.

LoD (limite di determinazione): la più bassa concentrazione alla quale può essere affermata la presenza dell'analita, ma la cui concentrazione può essere solo stimata.

Operativamente il LoQ può essere determinato in più modi: come il primo punto della curva di calibrazione; oppure come la concentrazione corrispondente a 10 volte lo scarto tipo del bianco, ovvero, per i metodi che prevedono la registrazione in continuo di un segnale, come la concentrazione che produce un segnale di entità pari a 10 volte quella della linea di zero.

Operativamente il LoD può essere determinato in più modi: come circa 3 volte lo scarto tipo su misure eseguite a livello del LoQ, oppure come la concentrazione corrispondente a 3 volte lo scarto tipo del bianco, ovvero, per i metodi che prevedono la registrazione in continuo di un segnale, come la concentrazione che produce un segnale di entità pari a 3 volte quella della linea di zero.

Incertezza estesa del laboratorio: intervallo di valori entro i quali è stimato si abbia una ragionevole confidenza di trovare il risultato della misurazione. Si considera come confidenza il 95% di probabilità.

CV % : Coefficiente di variazione percentuale, definito come  $CV\% = 100 \times (\text{scarto tipo} / \text{valore medio})$ .

Calcolato sui risultati a seguito di ripetizioni di analisi su più campioni o aliquote dei campioni, è indicazione della precisione del metodo e collegabile alla incertezza di ripetibilità del metodo

Barberino Tavarnelle, 07/08/2020

Per Il Responsabile di Laboratorio  
Dott.ssa Sara Mancini

