


ENIPOWER MANTOVA S.P.A.

Stabilimento di Mantova

Via G. Taliercio, 14 Mantova (MN)

**Relazione di Equivalenza tra i metodi di prova
applicati da AGROLAB ITALIA e quelli riportati
nell'Autorizzazione Integrata Ambientale**

Elaborato da	AGROLAB ITALIA	
Approvato da	Dr. Mauro Placido Fallica	 Il Responsabile Chimico (dr Mauro Placido Fallica)

AGROLAB Italia S.r.l.

Via Retrone 29/31, 36077 Altavilla Vicentina VI, Italy
Tel.: +39 0444 349040, Fax: +39 0444 349041
altavilla@agrolab.it www.agrolab.it



ENIPOWER MANTOVA S.P.A.

Stabilimento di Mantova

Via G. Taliercio, 14 Mantova (MN)

**Relazione di Equivalenza tra i metodi di prova
applicati da AGROLAB ITALIA e quelli
riportati nell'Autorizzazione integrata
ambientale**

SCARICHI IDRICI – FORMAT DI EQUIVALENZA

Il laboratorio Agrolab Italia Srl vuole inoltrare richiesta di equivalenza delle metodiche per i seguenti parametri da rilevare nelle acque di scarico dei pozzetti parziali di Enipower Mantova:

Azoto ammoniacale, Cianuri, Azoto totale, Indice di fenolo, Cromo (VI)

Scarichi idrici

Costituenti inorganici non metallici

	Metodo AIA-PMC		Metodo alternativo proposto	
Parametro	Nome o num. del metodo	Tecnica analitica e campo d'applicazione	Nome o num. del metodo	Tecnica analitica e campo d'applicazione
Azoto ammoniacale	APAT IRSA CNR 4030C Man. 29, 2003	Determinazione spettrofotometrica mediante reattivo di Nessler o titrimetrica con acido solforico, previa distillazione. Acque di scarico.	APAT CNR IRSA 4030 A1	Determinazione spettrofotometrica all'indofenolo. Acque superficiali e sotterranee.
Cianuri	APAT IRSA CNR 4070 Man. 29, 2003	Determinazione spettrofotometrica previa reazione con clorammina T. Acque naturali e di scarico.	UNI EN ISO 14403-2:2013 (excl. point 7.2)	Determinazione mediante analisi in flusso continuo (CFA) con distillazione in linea e determinazione finale spettrofotometrica. Acque naturali e di scarico.
Azoto totale	APAT IRSA CNR 4060 Man. 29, 2003	Determinazione spettrofotometrica previa ossidazione con una miscela di perossi disolfato, acido borico e idrossido di sodio. Acque naturali.	UNI 11759:2019	Spettrometria UV dopo digestione ossidativa con persolfato di sodio, utilizzando una apparecchiatura che opera in sequenza analitica coordinata. Acque naturali e di scarico.

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

X sì

no

I parametri risultano essere tra gli analiti misurabili con il metodo proposto?

X sì

no

Note:

Cianuri: Il metodo alternativo proposto si avvale della tecnica CFA (continuous flow analysis) che permette la gestione automatizzata dell'analisi con riduzione dei tempi ed una migliore precisione.

Azoto ammoniacale: Il laboratorio ha validato il metodo in una sua versione automatizzata con strumento AMS Mod. SMARTCHEM450. La validazione è stata effettuata anche sulla matrice acque di scarico, per la quale il laboratorio partecipa a circuiti interlaboratorio.

Azoto totale: Il metodo alternativo proposto per l'azoto totale costituisce la versione automatizzata del metodo AIA-PMC. Il metodo AIA-PMC non dichiara di essere applicabile alle acque di scarico.

Scarichi idrici

Costituenti organici

	Metodo AIA-PMC		Metodo alternativo proposto	
Parametro	Nome o num. del metodo	Tecnica analitica e campo d'applicazione	Nome o num. del metodo	Tecnica analitica e campo d'applicazione
Fenoli totali	APAT IRSA CNR 5070A	Determinazione spettrofotometrica dei fenoli totali previa formazione di un composto colorato dopo reazione con 4-amminoantipirina in ambiente basico. Acque naturali e di scarico.	UNI EN ISO 14402:2004	Determinazione in Flow Injection Analysis con distillazione in linea e determinazione finale spettrofotometrica. Acque naturali e di scarico.
Acetonitrile, Acrilnitrile, Propionitrile, 2-nitropropano	UNI EN ISO 10695:2006	Determinazione mediante gas cromatografia accoppiata allo spettrometro di massa previa estrazione liquido liquido.	EPA 5021A 2014 + EPA 8260D 2018	L'acquisizione è effettuata su gascromatografo con spettrometro di massa. I composti di interesse sono estratti per riscaldamento nel fornello di cui è dotato l'auto campionatore a Spazio di testa. L'analisi è effettuata sulla fase vapore così generata.
Nitrobenzene	UNI EN ISO 10695:2006	Determinazione mediante gas cromatografia accoppiata allo spettrometro di massa previa estrazione liquido liquido.	EPA 3535A 2007 + EPA 8270E 2018	L'acquisizione è effettuata su gascromatografo con spettrometro di massa. I composti di interesse sono estratti per passaggio della fase acquosa su cartuccia polimerica HLB Oasis ed adsorbimento dei composti su di essa. La tecnica prende il nome di SPE (solid phase extraction). I composti sono liberati dalla fase adsorbente per eluizione con miscela solvente Diclorometano:Etileacetato. L'estratto è portato a piccolo volume ed iniettato.

Anilina	UNI EN ISO 10695:2006	Determinazione mediante gas cromatografia accoppiata allo spettrometro di massa previa estrazione liquido liquido.	EPA 3511 2014 + EPA 8270E 2018	L'acquisizione è effettuata su gascromatografo con spettrometro di massa. I composti di interesse sono estratti dal campione acquoso tramite estrazione liquido liquido, solvente Toluene, in vial da 40 mL con tappo a vite e setto poroso. Si procede a derivatizzazione con Anidride eptafluorobutirrica dell'estratto organico che viene poi iniettato.
---------	-----------------------	--	--------------------------------	--

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

☒ sì

☐ no

I parametri risultano essere tra gli analiti misurabili con il metodo proposto?

☒ sì

☐ no

Note :

Fenoli totali: Il metodo alternativo proposto costituisce la versione automatizzata con tecnica CFA del metodo AIA-PMC.

Scarichi idrici

Metalli

	Metodo AIA-PMC		Metodo alternativo proposto	
Parametro	Nome o num. del metodo	Tecnica analitica (pretrattam. e analisi) e campo d'applicazione	Nome o num. del metodo	Tecnica analitica (pretrattam. e analisi) e campo d'applicazione
Cromo esavalente	APAT CNR IRSA 3150 B2 Man 29 2003	Metodo per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica, previa estrazione del complesso APDC-Cromo(VI).	EPA 7199 1996	L'analisi è effettuata in cromatografia ionica, derivatizzazione con difenilcarbazide all'uscita dalla colonna e rivelazione spettrofotometrica a 530 nm.

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

☒ SÌ

☐ no

I parametri risultano essere tra gli analiti misurabili con il metodo proposto?

☒ SÌ

☐ no

Note :

Cromo esavalente: Il metodo alternativo proposto è molto specifico, sensibile e ripetibile.

AGROLAB Italia S.r.l.

Via Retrone 29/31, 36077 Altavilla Vicentina VI, Italy
Tel.: +39 0444 349040, Fax: +39 0444 349041
altavilla@agrolab.it www.agrolab.it



ENIPOWER MANTOVA S.P.A.

Stabilimento di Mantova

Via G. Taliercio, 14 Mantova (MN)

**Relazione di Equivalenza tra i metodi di prova
applicati da AGROLAB ITALIA e quelli
riportati nell'Autorizzazione integrata
ambientale**

DATI TECNICI METODI AIA

Scarichi idrici**Dati tecnici****Costituenti inorganici non metallici**

	Metodo richiesto					
Parametro	Nome o numero del metodo	Limite di rilevabilità	Limite di quantificazione	Limite di emissione (D.Lgs.152/06 Scarico in rete fognaria)	Incertezza estesa	
					100% del l.d.e.	10% del l.d.e.
Azoto ammoniacale	APAT CNR IRSA 4030 A1	0.018 mg/L	0.04 mg/L	30 mg/L NH4	5.64 mg/L	0.750 mg/L
Cianuri	APAT IRSA CNR 4070	0.02 mg/L CN	0,03 mg/L	1 mg/L	0.13 mg/L	0.055 mg/L
Azoto totale	APAT IRSA CNR 4060	0.058 mg/L	0.1 mg/L N	n.d.	0.278 a 0.425 mg/L N	0.169 a 5.02 mg/L N

Costituenti organici

	Metodo richiesto					
Parametro	Nome o numero del metodo	Limite di rilevabilità	Limite di quantificazione	Limite di emissione (D.Lgs.152/06 Scarico in rete fognaria)	Incertezza estesa	
					100% del l.d.e.	10% del l.d.e.
Fenoli totali	APAT CNR IRSA 5070	0.004 mg/L	0.007 mg/L	1	0.922 mg/L	0.112 mg/L

Metalli

	Metodo richiesto					
Parametro	Nome o numero del metodo	Limite di rilevabilità	Limite di quantificazione	Limite di emissione (D.Lgs.152/06 Scarico in rete fognaria)	Incertezza estesa	
					100% del l.d.e.	10% del l.d.e.
Cromo esavalente	APAT IRSA CNR 3150C	0.0029 mg/L	0.005 mg/L	0.20 mg/L	0.017 mg/L	0.002 mg/L

Note:

- L'incertezza estesa è calcolata con fattore di copertura $k=2$, una probabilità $P=95\%$ e un numero di gradi di libertà $\nu > 10$.

- Il limite di rilevabilità (LOD) e il limite di quantificazione (LOQ) sono stati calcolati come da indicazione IUPAC dall'analisi di 10 bianchi di processo:

$$\text{LOD} = \text{conc}_{\text{media}} + 3\sigma \quad \text{e} \quad \text{LOQ} = \text{conc}_{\text{media}} + 10\sigma$$

- Il limite di rilevabilità e di quantificazione per i metodi EPA corrispondono all'MDL e all'MQL e sono stati determinati come da indicazioni EPA Charter 1-July 1992 dall'analisi di 7 campioni opportunamente addittivati in modo che $3 \cdot \text{MDL} \leq \bar{x} \leq 5 \cdot \text{MDL}$.

$$\text{MDL} = 3.14 \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{6}} \quad \text{e} \quad \text{MQL} = 5 \cdot \text{MDL}$$

- n.d.: non disponibile.

AGROLAB Italia S.r.l.

Via Retrone 29/31, 36077 Altavilla Vicentina VI, Italy
Tel.: +39 0444 349040, Fax: +39 0444 349041
altavilla@agrolab.it www.agrolab.it



ENIPOWER MANTOVA S.P.A.

Stabilimento di Mantova

Via G. Taliercio, 14 Mantova (MN)

**Relazione di Equivalenza tra i metodi di prova
applicati da AGROLAB ITALIA e quelli
riportati nell'Autorizzazione integrata
ambientale**

DATI TECNICI METODI GESTORE

Scarichi idrici

Dati tecnici

Costituenti inorganici non metallici

Parametro	Metodo alternativo proposto					
	Nome o numero del metodo	Limite di rilevabilità	Limite di quantificazione	Limite di emissione (D.Lgs.152/06 Scarico in rete fognaria)	Incertezza estesa	
					100% del l.d.e.	10% del l.d.e.
Azoto ammoniacale	APAT CNR IRSA 4030 A1	0.00416 mg/L	0.00983 mg/L	30 mg/L NH4	4.56 mg/L	0.456 mg/L
Cianuri	UNI EN ISO 14403-2:2013 (excl. point 7.2)	0.000705 mg/L	0.000992 mg/L	1.0 mg/L CN	0.12 mg/L	0.012 mg/L
Azoto totale	UNI 11759:2019	0.056 mg/L	0.084 mg/L	n.d.	0.222 a 0.496 mg/L N	1.12 a 8.40 mg/L N

Costituenti organici

	Metodo alternativo proposto					
Parametro	Nome o numero del metodo	Limite di rilevabilità	Limite di quantificazione	Limite di emissione (D.Lgs.152/06 Scarico in rete fognaria)	Incertezza estesa	
					100% del l.d.e.	10% del l.d.e.
Fenoli totali	UNI EN ISO 14402:2004	0.0016 mg/L	0.004 mg/L	1	0.193 mg/L	0.021 mg/L
Acetonitrile	EPA 5021A 2014 + EPA 8260D 2018	0,015 mg/L	0,05 mg/L	0.1 mg/L	0.040 mg/L	0.006 mg/L
Acrilonitrile	EPA 5021A 2014 + EPA 8260D 2018	0,003 mg/L	0,05 mg/L	0.1 mg/L	0.042 mg/L	0.006 mg/L
Nitrobenzene	EPA 3535A 2007 + EPA 8270E 2018	0,000002 mg/L	0,00001 mg/L	0.1mg/L	0,086 mg/L	0,086 mg/L
Anilina	EPA 3511 2014 + EPA 8270E 2018	0.000036 mg/L	0.0001 mg/L	0.1 mg/L	0,0074 mg/L	0,0074 mg/L
Propionitrile	EPA 5021A 2014 + EPA 8260D 2018	0.002 mg/L	0,01 mg/L	0.1 mg/L	0.045 mg/L	0.006 mg/L
2-Nitropropano	EPA 5021A 2014 + EPA 8260D 2018	0.0018 mg/L	0,005 mg/L	0.1 mg/L	0.037 mg/L	0.006 mg/L

Metalli

	Metodo alternativo proposto					
Parametro	Nome o numero del metodo	Limite di rilevabilità	Limite di quantificazione	Limite di emissione (D.Lgs.152/06 Scarico in rete fognaria)	Incertezza estesa	
					100% del l.d.e.	10% del l.d.e.
Cromo esavalente	EPA 7199 1996	0.0000592 mg/L	0.000296 mg/L	0.20 mg/L	0.028 mg/L	0.0028 mg/L

Note:

- L'incertezza estesa è calcolata con fattore di copertura $k=2$, una probabilità $P=95\%$ e un numero di gradi di libertà $\nu > 10$.

- Il limite di rilevabilità (LOD) e il limite di quantificazione (LOQ) sono stati calcolati come da indicazione IUPAC dall'analisi di 10 bianchi di processo:

$$\text{LOD} = \text{conc}_{\text{media}} + 3\sigma \quad \text{e} \quad \text{LOQ} = \text{conc}_{\text{media}} + 10\sigma$$

- Il limite di rilevabilità e di quantificazione per i metodi EPA corrispondono all'MDL e all'MQL e sono stati determinati come da indicazioni EPA Charter 1-July 1992 dall'analisi di 7 campioni opportunamente addittivati in modo che $3 \cdot \text{MDL} \leq \bar{x} \leq 5 \cdot \text{MDL}$.

$$\text{MDL} = 3.14 \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{6}} \quad \text{e} \quad \text{MQL} = 5 \cdot \text{MDL}$$

- n.d.: non disponibile.