

ALLEGATO G

METODI DI RIFERIMENTO PER LE MISURE PREVISTE NELLE AUTORIZZAZIONI INTEGRATE AMBIENTALI (AIA) STATALI

Emissioni in atmosfera

In riferimento alle analisi delle emissioni in atmosfera, nella tabella seguente sono indicati i metodi analitici, riconosciuti a livello nazionale e internazionale, che devono essere utilizzati per l'analisi dei parametri soggetti a controllo di conformità dell'AIA.

I metodi indicati con asterisco sono anche i metodi di riferimento da utilizzarsi per il controllo e la taratura dei sistemi di misurazione continui, nei casi di fuori servizio degli stessi e per la verifica di conformità di misure discontinue.

Si considera attendibile qualsiasi misura non di riferimento o non espressamente qui indicata purchè rispondente alla Norma CEN/TS 14793:2005 – Procedimento di validazione intralaboratorio per un metodo alternativo confrontato con un metodo di riferimento. La relativa relazione di equivalenza dovrà preventivamente essere presentata ad ISPRA ed ARPA per approvazione, anche nel caso in cui il laboratorio risulta accreditato secondo la norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025.

Inoltre nell'utilizzo di metodi alternativi per le analisi è necessario tener presente, quando possibile, la priorità delle pertinenti norme tecniche internazionali CEN, ISO, EPA e le norme nazionali UNI, APAT-IRSA-CNR, in particolare la scala di priorità dovrà considerare in primis le norme tecniche CEN o, ove queste non siano disponibili le norme tecniche nazionali UNI, oppure ove quest'ultime non siano disponibili, le norme tecniche ISO.

Tutti i risultati delle analisi relative ai flussi convogliati devono fare riferimento a gas secco in condizioni standard di 273,15 K e 101,3 kPa. Inoltre devono essere normalizzati al contenuto di ossigeno nei fumi.

Parametro	Metodo	Descrizione
Portata/Velocità	ISO 14164:1999	Metodo automatico che misura le portate in flussi convogliati corredato dei requisiti di qualità a cui i metodi/strumenti debbono rispondere per essere utilizzati ai fini della misura.
	UNI 10169:2001*	Metodo manuale di misura della velocità e portata di flussi gassosi convogliati per mezzo del tubo di Pitot. E' opportuna una verifica del flusso misurato dal sistema continuo almeno ogni quattro mesi.
Vapore acqueo	UNI EN 14790:2006*	Metodo manuale per la determinazione della concentrazione del vapore acqueo in effluenti gassosi previa condensazione/adsorbimento
Ossigeno	UNI EN 14789:2006* ISO 12039	Determinazione analitica mediante un analizzatore paramagnetico
NO _x	UNI EN 14792:2006* UNI 10878, ISO 10849	Determinazione analitica mediante chemiluminescenza

Parametro	Metodo	Descrizione
SO ₂	UNI EN 14791:2006* UNI 10393, ISO 7935	Determinazione analitica mediante cromatografia ionica o metodo di Thorin.
CO	UNI EN 15058:2006* ISO 12039	Determinazione analitica mediante tecnica ad infrarossi non dispersiva (NDIR), con sistema di campionamento e condizionamento del campione di gas
PM ₁₀ , PM _{2,5} PTS	UNI EN 23210:2009* (PM _{10/2,5}) UNI EN 13284-1:2003 (PTS) ISO 9096 (PTS) UNI EN 13284-2:2005*	Determinazione gravimetrica (microbilancia) previo campionamento mediante l'uso di impattatori a due piani. Il metodo è particolarmente adatto per misurare le concentrazioni massiche minori di 50 mg/m ³ Determinazione gravimetrica e campionamento isocinetico del gas. Per flussi convogliati in concentrazioni minori di 50 mg/m ³ Determinazione gravimetrica e campionamento isocinetico del gas. Per flussi convogliati in concentrazioni maggiori di 50 mg/m ³ La UNI EN 13284-2:2005 deve essere impiegata, per le parti di pertinenza, nella "normalizzazione" dei metodi continui di misura.
COV (come COT)	UNI EN 13526:2002* COT > 20 mg/Nm ³	Determinazione analitica mediante ionizzazione di fiamma (FID). Per effluenti gassosi provenienti da processi che utilizzano solventi.
	UNI EN 12619:2002* COT < 20 mg/Nm ³	Determinazione analitica mediante campionamento del carbonio organico totale e ionizzazione di fiamma (FID). Per basse concentrazioni.
Composti organici volatili (singoli composti)	UNI EN 13649:2002*	Determinazione analitica mediante gascromatografia ad alta risoluzione con rivelatore FID o accoppiata a spettrometro di massa
IPA	DM 25.08.2000 n.158 All.3	Determinazione mediante gascromatografia previa purificazione mediante cromatografia su strato sottile
	ISO 11338-1,2:2003*	Determinazione mediante cromatografia liquida ad alta prestazione o gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa previo campionamento isocinetico
Antracene, Naftalene, Fluorantene	M.U. 825 del Manuale UNICHIM 122 del 1988*	Determinazione mediante gascromatografia previa purificazione mediante cromatografia su strato sottile
Hg totale	UNI EN 13211-1:2003*	Determinazione mediante spettroscopia in assorbimento atomico previa riduzione con sodio boridruro e campionamento come descritto dal metodo
As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl e V	UNI EN 14385:2004*	Determinazione mediante spettroscopia in assorbimento o emissione previo campionamento isocinetico ai camini su filtri e soluzioni di assorbimento e digestione in forno a microonde, nell'intervallo di concentrazione da 0.005 mg/m ³ a 0.5 mg/m ³ .

Parametro	Metodo	Descrizione
Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, F, Se, Ag, Tl, Zn	EPA Method 29*	Determinazione attraverso assorbimento atomico o spettroscopia di emissione al plasma previa filtrazione del materiale particellare e passaggio in soluzione acida di perossido di idrogeno e permanganato di potassio (solo per Hg).
Diossine-Furani	UNI EN 1948-1,2,3:2006*	Determinazione mediante gascromatografia accoppiata allo spettrometro di massa previa diluizione isotopica dell'estratto purificato
PCB dioxins like	UNI EN 1948-4:2007*	Determinazione mediante gascromatografia accoppiata allo spettrometro di massa previa diluizione isotopica dell'estratto purificato
HCl	UNI EN 1911:2010*	Determinazione mediante cromatografia ionica previo utilizzo di assorbitori a gorgogliamento per l'estrazione dell'HCl. Il metodo è applicabile anche per acido solforico, bromidrico e iodidrico
H ₂ S	EPA Method 15-15A* EPA Method 16-16A-16B*	Determinazione gas cromatografica con rivelatore FPD di CS ₂ , H ₂ S e COS. Determinazione gas cromatografica con rivelatore FPD di composti solforici (TRS) quali dimetil disolfuro, dimetil solfuro, metil mercaptano, acido solfidrico.
HF	ISO 15713:2006*	Il metodo è applicabile per le emissioni di gas con concentrazioni di fluoruri al di sotto dei 200 mg/m ³ . E' possibile utilizzare il metodo per più alte concentrazioni, ma allora l'efficienza di assorbimento del gorgogliatore dovrebbe essere verificata prima che i risultati possano essere ritenuti validi. Tutti i composti che sono volatili alla temperatura di filtrazione e producono fluoruri solubili con la reazione con acqua sono misurati con questo metodo. La concentrazione dei fluoruri nella soluzione di assorbimento è misurata attraverso l'uso di elettrodo ione-selettivo. La quantità di fluoruri misurata è espressa come HF per convenzione. Questo metodo non misura i composti organici del fluoro.
NH ₃	CTM 027/97*	Determinazione mediante cromatografia ionica dello ione ammonio
Formaldeide	CARB Method 430 * SW-846 Method 0011* EPA Method 323*	Analisi mediante HPLC con rivelatore UV Misurazione colorimetrica del composto formatosi previa reazione della formaldeide con acetil acetone.

Scarichi idrici

In riferimento alle analisi delle acque di scarico, i metodi analitici, riconosciuti a livello nazionale ed internazionale, da utilizzare per la determinazione degli analiti previsti nell'autorizzazione sono riportati in tabella. Qualora per rientrare nel campo di applicazione del metodo, si rendesse necessario diluire il campione, nella valutazione dell'incertezza si dovrà tener conto dell'ulteriore contributo all'incertezza dovuto alla diluizione.

I sistemi di misurazione in continuo alle emissioni devono essere sottoposti con regolarità a manutenzione, verifiche, test di funzionalità e taratura secondo le specifiche del costruttore, e, comunque, la frequenza di calibrazione non deve essere inferiore a quadrimestrale.

Metodi di analisi acque reflue

Inquinante	Metodo	Principio del metodo
pH	US EPA Method 150.1, S.M. 4500-H B; Metodo APAT-IRSA CNR 2060	Misura potenziometrica con elettrodo combinato, sonda per compensazione automatica della temperatura e taratura con soluzioni tampone a pH 4 e 7. A scadenza di ogni mese la sonda di temperatura deve essere tarata con il metodo US EPA 170.1 o S.M. 2550B.
Temperatura	US EPA Method 170.1; S.M. 2550 B; Metodo APAT-IRSA CNR 2100	
Conducibilità	APAT IRSA 2030	Misura della resistenza elettrica mediante ponte di Kohlraush
Colore	APAT IRSA CNR 2020	Determinazione con confronto visivo con acqua o con soluzioni colorate a concentrazione nota o mediante uno spettrofotometro
Odore	APAT IRSA CNR 2050	Determinazione per diluizione fino alla soglia di percezione dalla quale si ricava quindi la "concentrazione" dell'odore nel campione tal quale
Solidi sedimentabili	APAT-IRSA-CNR 2090C	Determinazione per via volumetrica (cono di Imhoff per almeno 30 min) o gravimetrica
Solidi sospesi totali	US EPA Method 160.2 /S.M. 2540 D; Metodo APAT-IRSA CNR 2090 B	Metodo gravimetrico dopo filtrazione su filtro in fibra di vetro (0,45 µm) ed essiccazione del filtro a 103-105 °C.
Materiali grossolani	Metodo indicato Legge 319/76 (metodo per "oggetti di dimensioni lineari superiori ad 1 cm")	
BOD ₅	US EPA Method 405.1, Standard Method (S.M.) 5210 B, Metodo APAT - IRSA CNR 5120	Determinazione dell'ossigeno disciolto prima e dopo incubazione a 20 °C per cinque giorni. In base al contenuto di BOD ₅ presunto scegliere il metodo con campo di applicazione opportuno.
COD	US EPA Method 410.4, SM 5220 C; Metodo APAT-IRSA CNR 5130	Ossidazione con bicromato con metodo a riflusso chiuso seguita da titolazione.

Inquinante	Metodo	Principio del metodo
Oli e Grassi animali e vegetali	US EPA Method 1664A; Metodo APAT-IRSA CNR 5160	Differenza tra il contenuto di sostanze oleose totali e idrocarburi totali
Sostanze oleose totali	Metodo APAT IRSA CNR 5160 B1	Il campione viene acidificato ed estratto con 1,1, 2 triclorotrifluoroetano. L'estratto viene determinato per via spettrofotometrica
Cromo totale	US EPA Method 218.2 APAT-IRSA CNR 3010B+3150 B1	Mineralizzazione con metodo US EPA 200.0 e determinazione con assorbimento atomico in fornello di grafite.
Cromo totale	UNI EN ISO 17294-2:2005	Digestione acida (acido nitrico ed acido cloridrico) mediante microonde e determinazione con spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato e spettrometro di massa (ICP-MS)
Ferro	EPA Method 236.2 APAT-IRSA CNR 3010B + 3160B	Mineralizzazione con metodo US EPA 200.0 e determinazione con assorbimento atomico in fornello di grafite.
Nichel	US EPA Method 249.2 APAT-IRSA CNR 3010B + 3220B	Mineralizzazione con metodo US EPA 200.0 e determinazione con assorbimento atomico in fornello di grafite.
Nichel	UNI EN ISO 17294-2:2005	Digestione acida (acido nitrico ed acido cloridrico) mediante microonde e determinazione con spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato e spettrometro di massa (ICP-MS)
Ammoniaca (espressa come azoto)	US EPA Method 350.2 S.M. 4500-NH ₃ Metodo APAT-IRSA CNR 4030C	Distillazione per separare l'ammoniaca dalle specie interferenti ed analisi con metodi colorimetrico (reattivo di Nessler) o per titolazione con acido solforico; in funzione della concentrazione di ammoniaca.
Fosforo totale	EPA Method 365.3 Metodo APAT-IRSA CNR 4110 A2	Trasformazione di tutti i composti del fosforo a ortofosfati mediante mineralizzazione acida con persolfato di potassio. Gli ioni ortofosfato vengono fatti reagire con il molibdato d'ammonio ed il potassio antimonil tartrato, in ambiente acido, per formare un eteropoliacido ridotto poi con acido ascorbico a blu di molibdeno, la cui assorbanza viene misurata alla lunghezza d'onda di 882 nm.
Azoto totale	APAT-IRSA CNR 4060	Determinazione spettrofotometrica previa ossidazione con una miscela di perossi disolfato, acido borico e idrossido di sodio
Azoto nitroso	APAT-IRSA CNR 4020; EPA 9056A	Determinazione mediante cromatografia ionica.
Azoto nitrico	APAT-IRSA CNR 4020; EPA 9056A	Determinazione mediante cromatografia ionica.
Alluminio	UNI EN ISO 17294-2:2005	Digestione acida (acido nitrico ed acido cloridrico) mediante microonde e determinazione con spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato e spettrometro di massa (ICP-MS)

**ISPRA**

Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale

Inquinante	Metodo	Principio del metodo
	APAT – IRSA CNR 3010B + 3050B	Digestione acida mediante microonde e determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica
Antimonio	APAT-IRSA CNR 3010B + 3060A	Determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica.
	UNI EN ISO 17294-2:2005	Digestione acida mediante microonde e determinazione con spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato e spettrometro di massa (ICP-MS)
Argento	UNI EN ISO 17294-2:2005	Digestione acida mediante microonde e determinazione con spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato e spettrometro di massa (ICP-MS)
	APAT - IRSA CNR 3010B + 3070A	Digestione acida mediante microonde e determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica
Arsenico	APAT- RSA CNR 3010B + 3080	Determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico con formazione di idruri (HG-AAS) previa riduzione mediante sodio boro idruro previa digestione acida (acido nitrico ed acido cloridrico) in forno a microonde.
	UNI EN ISO 17294-2:2005	Digestione acida mediante microonde e determinazione con spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato e spettrometro di massa (ICP-MS).
Bario	UNI EN ISO 17294-2:2005	Digestione acida mediante microonde e determinazione con spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato e spettrometro di massa (ICP-MS).
	APAT – IRSA CNR 3010B + 3090 B	Digestione acida mediante microonde e determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica
Berillio	UNI EN ISO 17294-2:2005	Digestione acida mediante microonde e determinazione con spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato e spettrometro di massa (ICP-MS)
	APAT – IRSA CNR 3010B + 3100 A	Digestione acida mediante microonde e determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica
Boro	UNI EN ISO 17294-2:2005	Digestione acida mediante microonde e determinazione con spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato e spettrometro di massa (ICP-MS)
Cadmio	UNI EN ISO 17294-2:2005	Digestione acida mediante microonde e determinazione con spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato e spettrometro di massa (ICP-MS)
	APAT –IRSA CNR 3010B + 3120 B	Digestione acida mediante microonde e determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica
Cobalto	UNI EN ISO 17294-2:2005	Digestione acida mediante microonde e determinazione con spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato e spettrometro di massa (ICP-MS)
	APAT – IRSA CNR 3010B + 3140 A	Digestione acida mediante microonde e determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica
Cromo esavalente	APAT -IRSA CNR 3150B2	Metodo per spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica, previa estrazione del complesso APDC-Cromo (VI)

**ISPRA**

Istituto Superiore per lo Studio e la Cura dell'Inquinamento Ambientale

Inquinante	Metodo	Principio del metodo
Manganese	UNI EN ISO 17294-2:2005	Digestione acida mediante microonde e determinazione con spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato e spettrometro di massa (ICP-MS)
	APAT-IRSA CNR 3010B + 3190 B	Digestione acida (acido nitrico ed acido cloridrico) mediante microonde e determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica
Mercurio	APAT-IRSA CNR 3200 A1, A2 o A3 EPA 3015A + EPA 7470A UNI EN ISO 12338:2003 UNI EN ISO 1483:2008	Determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico a vapori freddi e amalgama su oro (A3) previa riduzione a Hg metallico con sodio boridruro
Molibdeno	UNI EN ISO 17294-2:2005	Digestione acida mediante microonde e determinazione con spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato e spettrometro di massa (ICP-MS)
	APAT-IRSA CNR 3010B + 3210 A	Digestione acida mediante microonde e determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica
Piombo	UNI EN ISO 17294-2:2005	Digestione acida mediante microonde e determinazione con spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato e spettrometro di massa (ICP-MS)
	APAT-IRSA CNR 3010B + 3230 B	Digestione acida mediante microonde e determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica
Rame	UNI EN ISO 17294-2:2005	Digestione acida mediante microonde e determinazione con spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato e spettrometro di massa (ICP-MS)
	APAT-IRSA CNR 3010B + 3250 B	Digestione acida mediante microonde e determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica
Selenio	APAT-IRSA 3010B + 3260A	Digestione acida in forno a microonde e determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico con formazione di idruri (HG-AAS) previa riduzione mediante sodio boro idruro
	UNI EN ISO 17294-2:2005	Digestione acida mediante microonde e determinazione con spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato e spettrometro di massa (ICP-MS)
Stagno	UNI EN ISO 17294-2:2005	Digestione acida mediante microonde e determinazione con spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato e spettrometro di massa (ICP-MS)
	APAT-IRSA CNR 3010B + 3280 B	Digestione acida mediante microonde e determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica
Tallio	UNI EN ISO 17294-2:2005	Digestione acida mediante microonde e determinazione con spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato e spettrometro di massa (ICP-MS)



Inquinante	Metodo	Principio del metodo
	APAT-IRSA CNR 3010B + 3290 A	Digestione acida mediante microonde e determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica
Vanadio	UNI EN ISO 17294-2:2005	Digestione acida mediante microonde e determinazione con spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato e spettrometro di massa (ICP-MS)
	APAT-IRSA CNR 3010B + 3310 A	Digestione acida mediante microonde e determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione elettrotermica
Zinco	UNI EN ISO 17294-2:2005	Digestione acida e determinazione con spettroscopia di emissione al plasma induttivamente accoppiato e spettrometro di massa (ICP-MS)
	APAT-IRSA CNR 3010B + 3320A	Digestione acida mediante microonde e determinazione mediante spettrometria di assorbimento atomico con atomizzazione in fiamma
Tensioattivi anionici	APAT-IRSA CNR 5170	Determinazione spettrofotometrica previa formazione di un composto colorato con il blu di metilene
Tensioattivi non ionici	APAT-IRSA CNR 5180	Determinazione mediante titolazione con pirrolidinditiocarbammato di sodio del Bi rilasciato dopo ridissoluzione del precipitato formatosi dalla reazione tra tensioattivi e il reattivo di Dragendorff
Fenoli	APAT IRSA CNR 5070A (fenoli totali)	Determinazione spettrofotometrica dei fenoli totali (mg/L) previa formazione di un composto colorato dopo reazione con 4-amminoantipiridina in ambiente basico. Generalmente utile per indagini preliminari di screening. In base alla tipologia di acqua da analizzare utilizzare il metodo con campo di applicazione opportuno (metodo A1: 0.05-0.1 mg/L o metodo A2: 0.1-5 mg/L).
	APAT IRSA CNR 5070B (singoli fenoli)	Determinazione dei fenoli attraverso cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC) accoppiata a rivelatore UV previa estrazione liquido-liquido o liquido-solido. Analizza quali/quantitativamente i singoli fenoli in campioni di acqua con contenuto di fenoli a livelli di tracce ($\mu\text{g/L}$)
Fenoli clorurati	UNI EN ISO 12673:2001	Determinazione mediante gascromatografia ad alta risoluzione con rivelatore a cattura di elettroni (HRGC/ECD) previa estrazione liquido-liquido
Solventi clorurati ⁽¹⁾	APAT-IRSA CNR 5150	Determinazione mediante gascromatografia con colonna capillare e rivelatore ECD mediante estrazione a spazio di testa statico e/o dinamico
	UNI EN ISO 10301:1999	
	UNI EN ISO 15680:2003	Determinazione mediante gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa mediante desorbimento termico
Pentaclorobenzene	APAT-IRSA CNR 5090 UNI EN ISO 6468:1999	Estrazione liq-liq, purificazione e successiva determinazione mediante gascromatografia con rivelatore a cattura di elettroni
BTEXS ⁽²⁾	UNI EN ISO 15680:2003	Determinazione mediante gascromatografia accoppiata spazio di testa dinamico con spettrometro di massa come rivelatore
	APAT-IRSA CNR 5140	Determinazione mediante gascromatografia accoppiata a spazio di testa statico o dinamico

**ISPRA**

Istituto Superiore per lo Studio e la Cura dell'Inquinamento Ambientale

Inquinante	Metodo	Principio del metodo
Pesticidi clorurati ⁽³⁾	EPA 3510 + EPA 8270D	Estrazione liquido-liquido e successiva determinazione mediante gascromatografia accoppiata a spettrometro di massa
	APAT IRSA CNR 5090 UNI EN ISO 6468:1999	Estrazione liq-liq, purificazione e successiva determinazione mediante gascromatografia con rivelatore a cattura di elettroni
Σ pesticidi organo fosforici ⁽⁴⁾	APAT IRSA CNR 5100	Determinazione gascromatografica previa estrazione con diclorometano e concentrazione dell'estratto
Σ erbicidi e assimilabili ⁽⁵⁾	APAT IRSA CNR 5060	Estrazione liq-liq o adsorbimento su resine e successiva determinazione mediante gascromatografia accoppiata a spettrometro di massa
	UNI EN ISO 11369:2000	Estrazione mediante adsorbimento su resine e successiva determinazione mediante cromatografia liquida ad alta prestazione e rivelazione UV
Cloro residuo	APAT-IRSA CNR 4080	Determinazione mediante spettrofotometria del cloro libero (OCI-, HClO e Cl ₂ (aq)) previa formazione di un composto colorato a seguito di reazione con N,N-dietil-p-fenilendiammina (DPD) a pH 6,2-6,5
Fosfati	APAT-IRSA CNR 4020; EPA 9056A:2007	Determinazione mediante cromatografia ionica.
Fluoruri	APAT-IRSA CNR 4020 EPA 9056A:2007	Determinazione mediante cromatografia ionica.
Cianuri	APAT-IRSA CNR 4070	Determinazione spettrofotometrica previa reazione con cloramminaT
	US EPA OIA 1677	Determinazione mediante scambio di legante, iniezione in flusso (FIA) e misura amperometrica
Cloruri	APAT-IRSA CNR 4020; EPA 9056A	Determinazione mediante cromatografia ionica.
Solfuri	APAT-IRSA CNR 4160	Determinazione mediante titolazione con tiosolfato di sodio dell'eccesso di iodio non reagito in ambiente acido
Solfiti	APAT IRSA CNR 4150B	Determinazione mediante cromatografia ionica.
Solfati	APAT-IRSA CNR 4020 EPA 9056A	Determinazione mediante cromatografia ionica.

**ISPRA**

Istituto Superiore per lo Studio e la Cura dell'Inquinamento Ambientale

Inquinante	Metodo	Principio del metodo
Idrocarburi totali	UNI EN ISO 9377-2:2000	Determinazione dell'indice di idrocarburi C ₁₀ -C ₄₀ attraverso gascromatografia. Nel caso di segnali prima del C ₁₀ diversi dal rumore di fondo deve essere determinata la frazione volatile attraverso le metodiche di spazio di testa (EPA 5021A) o purge & trap (5030C) e analisi gas cromatografica e rivelatore a spettrometria di massa.
	APAT IRSA 5160 B2	Determinazione spettrofotometrica previa estrazione con 1,1, 2 triclorofluoroetano.
IPA ⁽⁶⁾	APAT IRSA CNR 5080	Determinazione mediante analisi in gascromatografia/spettrometria di massa previa estrazione liquido-liquido o su fase solida
	UNI EN ISO 17993:2005	Determinazione mediante analisi in cromatografia liquida ad alta risoluzione con rivelazione a fluorescenza previa estrazione liquido-liquido
Diossine e furani ⁽⁷⁾	EPA 3500 + 8290A	Determinazione mediante analisi in gascromatografia ad alta risoluzione/spettrometria di massa ad alta risoluzione previa estrazione con cloruro di metilene e purificazione
Policlorobifenili	APAT IRSA CNR 5110	Determinazione mediante analisi in gascromatografia/spettrometria di massa previa estrazione con miscela n-esano/diclorometano e purificazione a tre step
Tributilstagno	UNI EN ISO 17353:2006	Determinazione mediante gas-cromatografia accoppiata allo spettrometro di massa previa derivatizzazione e purificazione del campione
Aldeidi	APAT IRSA CNR 5010	A. Determinazione spettrofotometrica mediante cloridrato di 3-metil-2-benzo-tiazolone idrazone (MBTH) (0.05 - 1 mg/L). B1.Determinazione mediante cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC) (µg/L). B.2Determinazione mediante gascromatografia (µg/L).
Mercaptani	EPA 3510C + 8270D	Determinazione mediante gascromatografia accoppiata allo spettrometro di massa previa estrazione liq-liq
Composti organici azotati	UNI EN ISO 10695:2006	Determinazione mediante gas-cromatografia accoppiata allo spettrometro di massa previa estrazione liquido-liquido o liquido/solido
Coliformi totali	APAT IRSA CNR 7010	Conteggio dei microrganismi presenti in un volume noto del campione di acqua
Escherichia coli	APAT IRSA CNR 7030	Conteggio del numero di colonie di <i>Escherichia coli</i> cresciute in terreno colturale agarizzato dopo un periodo di incubazione di 18 o 24 h a 44±1°C
Saggio di tossicità acuta	Metodo APAT-IRSA-CNR 8030	Inibizione bioluminescenza del <i>Vibrio fischeri</i> valutazione EC ₅₀

(1) I solventi clorurati determinati sono Tetraclorometano, Cloroformio, 1,2-Dicloroetano, Tricloroetilene, Tetracloroetilene, Triclorobenzene, Esaclorobutadiene, Tetraclorobenzene, vinil-cloruro, 1,1,1 tricloroetano, 1,1 dicloroetilene, 1,2 dicloropropano, 1,1,2 tricloroetano, 1,1,2,2 - tetracloroetano

(2) Benzene, Etilbenzene, Toluene, Xilene, Stirene, iso-propil benzene, n-propil benzene



- (3) Aldrin, Dieldrin, Endrin, Clordano, DDT (totale), DDE, Eptacloro, Endosulfano, Esaclorocicloesano, Esaclorobenzene, captano
- (4) Azintos-Metile, clorophirifos, Malathion, Parathion-Etile, Demeton.
- (5) Atrazina, prometrina, terbutilazina, ecc
- (6) Antracene, Naftalene, Fluorantene, Benzo(a)antracene, Benzo(a)pirene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(g, h, i)perilene, Crisene, Dibenzo(a, h)antracene, Indeno(1, 2, 3-cd)pirene, acenaftene, acenaftilene, fluorene, fenantrene, pirene, perilene
- (7) 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,7,8,9-HxCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD, 1,2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, OCDF.

CRITERI MINIMI DI EQUIVALENZA

Il gestore, pur avvalendosi preferibilmente di laboratori accreditati secondo la norma ISO 17025, può utilizzare metodi di analisi, non espressamente indicati come metodi di riferimento nel PMC, purché per le emissioni in aria siano rispondenti alla Norma CEN/TS 14793:2005 - Procedimento di validazione intralaboratorio per un metodo alternativo confrontato con un metodo di riferimento - e per gli scarichi idrici venga presentato il metodo alternativo, evidenziando i dati ottenuti per la "verifica secondaria", ossia quegli indicatori che danno evidenza che il laboratorio è in grado di applicare quel metodo; tali indicatori dovranno essere confrontati sperimentalmente o per via teorica con gli indicatori di letteratura del metodo di riferimento.

La relazione di equivalenza dei metodi utilizzati sia per le emissioni in aria sia per gli scarichi idrici dovrà essere preventivamente presentata a ISPRA ed ARPA per approvazione.

In relazione ai criteri di equivalenza dei metodi per le analisi in acqua, ISPRA specifica che per metodo equivalente è da intendersi un metodo che soddisfi ai seguenti criteri di ordine generale; devono essere noti, in tutto o in parte :

- la specificità del metodo;
- il valore del limite di rilevabilità;
- l'incertezza;
- il valore del limite di quantificazione del procedimento per l'analita e la matrice oggetto dell'analisi .

Queste informazioni possono essere ottenute sulla base di dati sperimentali o per via teorica. Qualora i dati di letteratura non fossero adeguati all'uso per la matrice o per il range ottimale in cui sono stati determinati debbono essere fornite prove sperimentali di equivalenza.

Si specifica inoltre che la proposta di equivalenza deve essere riferita preferibilmente a metodi analitici riconosciuti a livello internazionale o nazionale. I metodi interni potranno essere ritenuti validi solo se supportati dai dati di validazione primaria del metodo stesso, che indicano la "performance" del metodo all'interno del laboratorio e sulla matrice interessata.

Inoltre per consentire il confronto e la convalida dei metodi proposti rispetto a quelli di riferimento indicati nel PMC, anche al fine di rendere possibile il paragone dei dati tra tipologie di impianti affini, oltre a inviare una relazione esplicativa della metodologia di analisi proposta, è necessario che venga inoltrato un rapporto contenente il confronto tra il metodo proposto e quello indicato nell'atto autorizzativo per almeno uno dei due seguenti indicatori:

1) incertezza di misura estesa ($U_{estesa} = k \times U_{combinata}$ con $k=2$) pari o inferiore all'incertezza di misura del metodo di riferimento stimata al 100% e al 10% del limite di emissione;

2) limite di quantificazione pari o inferiore al 50% del limite di quantificazione del metodo di riferimento, indipendentemente, in quest'ultimo caso, dal limite di emissione.

Le operazioni tecniche volte a garantire la qualità e la comparabilità dei risultati analitici devono essere conformi alle pratiche dei sistemi di gestione della qualità riconosciuti a livello internazionale. Il laboratorio del gestore, o i terzi che ottengono appalti dal gestore, devono, altresì dimostrare di essere competenti a svolgere analisi dei misurandi sia con i metodi di riferimento sia con metodi equivalenti.