

Riferimento interno: RT-AA0401.CC.AMBLE  
Rif. 15LA03510  
*Data di stampa: 07/04/2015*

Spett.

**SOLVAY CHIMICA ITALIA SPA**  
**VIA PIAVE, 6**  
**57018 ROSIGNANO SOLVAY (LI)**

**Controlli sulla  
strumentazione di misura per l'analisi  
in continuo delle emissioni in atmosfera  
1/F-3 - Mea gas FCH**

Luogo monitoraggio:

**Stabilimento di Rosignano Solvay (LI)**

Periodo monitoraggio:

**19/03/2015**

Campionamenti effettuati dai tecnici:

**P.I. Gabriele Cosci**

Elaborazione effettuata dai tecnici:

**Dott. Claudio Ciari**

**Il Referente**

**Dott. Roberto Ciari**

Il presente elaborato NON può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta del laboratorio.  
I risultati sul presente rapporto riguardano i soli campioni sottoposti a prova.

MD5.10-A43-Rev.0

Rif. RT-AA0401.CC.AMBLE

Pagina 1 di 15



## INDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUZIONE .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>SPECIFICHE DELL'IMPIANTO .....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>DESCRIZIONE DEI PROCEDIMENTI ADOTTATI .....</b>	<b>4</b>
3.1	RIFERIMENTI NORMATIVI .....	4
3.2	TERMINI E DEFINIZIONI .....	5
3.4	INDICE DI ACCURATEZZA RELATIVO (I.A.R.) .....	6
<b>4</b>	<b>METODI DI ANALISI .....</b>	<b>8</b>
4.1	PROCEDURE DI VERIFICA .....	8
4.2	METODI DI CAMPIONAMENTO E ANALISI .....	8
4.3	STRUMENTAZIONE UTILIZZATA .....	10
<b>5</b>	<b>RIEPILOGO RISULTATI .....</b>	<b>11</b>
5.1	ELABORAZIONE DATI PER VERIFICA INDICE DI ACCURATEZZA RELATIVO (IAR) .....	11
<b>ALLEGATO 1 .....</b>	<b>12</b>	
"ELABORAZIONE DATI PER VERIFICA INDICE DI ACCURATEZZA RELATIVO" – RIF. 14LA15651 .....		12
<b>ALLEGATO 2 .....</b>	<b>13</b>	
"RAPPORTI DI PROVA ANALITICI" – RIF. 14LA15650 .....		13
<b>ALLEGATO 3 .....</b>	<b>14</b>	
"COPIA DEL CERTIFICATO TÜV HORIBA PG-250" .....		14
<b>ALLEGATO 4 .....</b>	<b>15</b>	
"COPIA DEL CERTIFICATO ACCREDITAMENTO ECOL STUDIO S.P.A." .....		15

## 1 INTRODUZIONE

Nel presente elaborato sono riportati la descrizione delle modalità di esecuzione e i risultati dei controlli effettuati per la verifica del funzionamento della strumentazione per l'analisi in continuo dei fumi installate sull'emissione in atmosfera 1/F-3 – Mea Gas FCH dell'impianto di Rosignano Solvay (LI) della ditta Solvay Chimica Italia.

La verifica dei sistemi di misura di tipo estrattivo è stata effettuata mediante la determinazione dell'indice di accuratezza relativo (IAR) in accordo a quanto previsto nell'allegato VI alla parte V del D.Lgs. 3 aprile 2006 n.152 "norme in materia ambientale".

## 2 SPECIFICHE DELL'IMPIANTO

In Tabella 1 sono riportati i parametri che sono misurati e registrati in continuo e gli strumenti di misura installati sull'emissione.

**Tabella 1 - Sistema di Monitoraggio Emissioni installato**

Impianto	Parametro	Marca e Modello Analizzatore	Numero di serie	Principio di misura
1/F-3 - Mea gas FCH	NOx	ABB AO2000 Uras 26	3.361683.8	NDIR
	CO	ABB AO2000 Uras 14	3.246224.5	NDIR
	SO <sub>2</sub>	ABB AO2000 Uras 26	3.361683.3	NDIR
	Temperatura	--	--	--

### 3 DESCRIZIONE DEI PROCEDIMENTI ADOTTATI

#### 3.1 Riferimenti normativi

Per il presente lavoro si è fatto riferimento alla normativa tecnica e legislativa di seguito indicata:

- **Decreto Legislativo 3 aprile 2006 n. 152:** *"Norme in materia ambientale"*,

### 3.2 Termini e definizioni

**AMS (sistema di misura automatico):** sistema di misurazione installato in modo permanente sul sito per il monitoraggio continuo delle emissioni.

**Funzione di taratura:** relazione lineare tra i valori del metodo di riferimento normalizzato (SRM) e l'AMS, presumendo uno scarto tipo residuo costante.

**ELV (valore limite di emissione):** valore limite di emissione relativo al requisito di incertezza.

**Materiale di riferimento:** materiale che simula una concentrazione nota del parametro di ingresso, tramite l'utilizzo di surrogati e riconducibile a norme nazionali.

**Condizioni normalizzate:** le condizioni fornite nelle Direttive UE in base alle quali sono stati normalizzati i valori misurati per verificare la conformità ai valori limite delle emissioni.

**SRM (metodo di riferimento normalizzato):** metodo descritto e normalizzato per definire una caratteristica della qualità dell'aria, provvisoriamente installato sul sito a fini di verifica.

**Incertezza:** parametro, associato al risultato di una misurazione, che caratterizza la dispersione dei valori che potrebbero ragionevolmente essere attribuiti alla grandezza misurata.

**Scarto Tipo:** Radice quadrata positiva di: lo scarto tipo medio quadrato dalla media aritmetica diviso per il numero di gradi di libertà. (Il numero di gradi di libertà è il numero di misurazioni meno 1)

**Variabilità:** Scarto tipo della differenze delle misurazioni parallele tra l'SRM e l'AMS

**AMS non estrattivo:** AMS con l'unità di rilevazione nel flusso gassoso o in una parte di esso

**AMS estrattivo:** AMS con l'unità di rilevazione fisicamente separata dal flusso gassoso per mezzo di un sistema di campionamento

### 3.4 *Indice di Accuratezza Relativo (I.A.R.)*

La verifica dell'accuratezza delle misure eseguite dagli strumenti installati sull'impianto è stata effettuata confrontando le misure rilevate dal sistema in esame con quelle rilevate simultaneamente e nella stessa zona di campionamento da un altro strumento di misura assunto come riferimento, o mediante opportune tecniche di campionamento ed analisi.

Il grado di accordo tra le misure effettuate dal sistema in esame e quelle effettuate con sistemi di riferimento è stato valutato mediante il calcolo dell'*Indice di Accuratezza Relativo (I.A.R.)*.

Per il calcolo dell'*I.A.R.* in accordo a quanto stabilito nell'allegato VI alla parte V del D.Lgs. 152/06, sono state effettuate almeno tre misure di confronto ed i risultati sono stati elaborati applicando la seguente relazione:

$$I.A.R. = 100 \cdot \left[ 1 - \frac{(M + I_c)}{M_r} \right]$$

dove:

M: media aritmetica degli N valori  $x_i$ ;

$x_i$ : valore assoluto della differenza di concentrazione rilevata dai due sistemi nella i-esima prova;

$M_r$ : media dei valori delle concentrazioni rilevate dal sistema di riferimento;

$I_c$ : valore assoluto dell'intervallo di confidenza calcolato per la media degli N valori di scarto  $x_i$ .



L'intervallo di confidenza viene calcolato tramite la relazione:

$$I_c = t_n \cdot \frac{S}{\sqrt{N}}$$

dove:

N: numero delle misure effettuate;

$t_n$ : variabile casuale t di Student calcolato per un livello di fiducia del 95% e per n gradi di libertà pari a  $N-1$ ;

S: deviazione standard dei valori di scarto  $x_i$ .

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(\delta_i - M)^2}{(N-1)}}$$

In accordo a quanto prescritto nel D.Lgs. 152/06 il sistema in esame può ritenersi sufficientemente accurato se il valore di I.A.R. ottenuto risulta maggiore dell'80%.

## 4 METODI DI ANALISI

### 4.1 Procedure di verifica

Nella Tabella 2 sono elencati i parametri analizzati, i metodi utilizzati e il tipo di procedura applicata per la verifica dell'AMS.

**Tabella 2 - Parametri analizzati, Metodi di riferimento e Tipo di procedura**

Parametro	Metodo SRM	Principio di misura	Procedura di verifica applicata
NO <sub>x</sub>	UNI EN 14792:2006	Chemiluminescenza	IAR
CO	UNI EN 15058:2006	NDIR	IAR
SO <sub>2</sub>	UNI EN 14791:2006	NDIR	IAR
Temperatura	UNI EN ISO 16911-1:2013	Termocoppia Tipo K	IAR

### 4.2 Metodi di campionamento e analisi

#### 4.2.1 Monossido di carbonio (CO) (UNI EN 15058:2006)

La determinazione del contenuto di monossido di carbonio nei fumi è stata fatta, in accordo con la norma UNI EN 15058:2006, impiegando un apparecchio a misura diretta in continuo che utilizza un rivelatore del tipo a infrarosso non dispersivo (NDIR).

Lo strumento è stato calibrato prima di effettuare le misure, impiegando bombole di gas campione. La linearità della risposta dello strumento è stata verificata in accordo a quanto previsto dalla norma UNI EN 14181:2005.



#### 4.2.2 Ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ come $\text{NO}_2$ ) (UNI EN 14792:2006)

La determinazione del contenuto di ossidi di azoto nei fumi è stata fatta, in accordo con la norma UNI EN 14792:2006, impiegando un apparecchio a misura diretta in continuo che utilizza un rivelatore del tipo a chemiluminescenza.

L'analizzatore, per la determinazione degli ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) come somma di  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ , utilizza un convertitore catalitico, posto a monte del rivelatore, che trasforma il biossido di azoto in monossido di azoto. Il dato finale è espresso come  $\text{NO}_2$ .

Lo strumento è stato calibrato prima di effettuare le misure, impiegando bombole di gas campione. La linearità della risposta dello strumento è stata verificata in accordo a quanto previsto dalla norma UNI EN 14181:2005.

#### 4.2.3 Temperatura (UNI EN ISO 16911-1:2013)

La determinazione della portata è effettuata in conformità con la norma UNI EN ISO 16911-1:2013. Prevede la misura della pressione differenziale del camino attraverso un tubo di pitot di tipo S e di un micro manometro. La densità dei fumi è calcolata conoscendo Temperatura, composizione e Pressione del gas all'interno del camino. Viene quindi calcolata la velocità dei fumi, da cui, conoscendo il diametro, si può ricavare la portata.

#### 4.2.4 Biossido di zolfo ( $\text{SO}_2$ ) (UNI EN 14791:2006)

La determinazione del contenuto di biossido di zolfo nei fumi è stata fatta in accordo con la norma UNI EN 14791:2006. Prevede il gorgogliamento di volumi noti di aria attraverso una soluzione di  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La determinazione avviene per cromatografia ionica come solfati.

### 4.3 *Strumentazione Utilizzata*

Elenchiamo di seguito le apparecchiature utilizzate:

- Analizzatore Horiba PG-250 s/n 6308001 (AP159) e s/n 20CG9DDU (AP207)

Lo strumento Horiba PG-250 è un analizzatore di gas multicomponente, utilizza i seguenti principi di misurazione: Paramagnetico per O<sub>2</sub>, NDIR per SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CO e chemiluminescenza per NO. L'NO<sub>2</sub> viene rilevato assieme al monossido di azoto tramite un convertitore NO<sub>2</sub>-NO, converte il biossido di azoto in NO, l'efficienza del convertitore è controllata



periodicamente ed è mantenuta al di sopra del 95 %. Il seguente strumento dispone di certificato TÜV (Allegato 3) ed è conforme ai requisiti delle norme applicate. Lo strumento è tarato all'uso e su di esso viene effettuata annualmente una verifica con materiale di riferimento su tutto il campo di misura. Le caratteristiche tecniche sono indicate in Allegato 2.

- Micromanometro e termometro Delta OHM HD2114P.0 con termocoppia TP750 s/n 10033953 (AP289)

## 5 RIEPILOGO RISULTATI

### 5.1 Elaborazione dati per verifica Indice di Accuratezza Relativo (IAR)

Nell'**ALLEGATO 1** alla presente relazione è presente l'elaborazione per il calcolo Indice di Accuratezza Relativo in accordo a quanto previsto nell'allegato VI alla parte V del D.Lgs. 3 aprile 2006 n.152 "norme in materia ambientale".

Nella tabella seguente viene riportato l'elenco dei parametri sui quali sono state effettuate le verifiche di I.A.R. e il relativo esito:

**Tabella 3 - Esito Verifica IAR**

Parametro	I.A.R. (%)	Esito della prova (I.A.R. > 80%)
NO <sub>x</sub>	95,1	POSITIVO
CO	88,0	POSITIVO
SO <sub>2</sub> (*)	- -	NON SIGNIFICATIVO
Temperatura	95,0	POSITIVO

Per il parametro contrassegnato da (\*) i valori sono bassi e prossimi (o inferiori) all'intervallo di fiducia ammesso per il singolo composto, l'Indice di Accuratezza Relativa non può più essere considerato un indicatore in grado di evidenziare evidenti anomalie del sistema SME, ed pertanto non può più essere utilizzato ai fini della normativa.

Infatti quando le concentrazioni misurate sono, in termini assoluti, prossime ai valori limite di rilevabilità dei metodi, le differenze tra singole misure restano pressoché costanti in valore assoluto, portandosi asintoticamente verso un valore finito, ma aumentano in modo vertiginoso se espresse in termini relativi, inficiando di fatto l'uso di tale indicatore, che fornisce valori aleatori.

## **ALLEGATO 1**

***“Elaborazione dati per verifica Indice di Accuratezza Relativo” – Rif. 15LA03511***

Solvay Chimica Italia SpA Via Piave, 6 57018 - Rosignano Solvay (LI) Stabilimento di Rosignano Solvay (LI)	<b>ELABORAZIONE DATI PER APPLICAZIONE DEL IAR IN CONFORMITA' AL DECRETO LEGISLATIVO 152/2006</b> Rif    15LA03511                      Data stampa:    07/04/2015 Allegato 1 - RT-AA0401.CC.AMBLE	Parametro: <div style="font-size: 2em; font-weight: bold; text-align: center;">NOx</div>
---	---	---

N° prova	Data	Tempo di misura		SRM	AMS	$\delta_i$
		da	a			
	gg/mm/aa	hh:mm	hh:mm	mg/Nm <sup>3</sup>	mg/Nm3	mg/Nm3
1	19/03/2015	11:30	12:00	172,7	181,1	8,4
2	19/03/2015	12:00	12:30	169,3	166,2	3,1
3	19/03/2015	12:30	13:00	169,9	175,5	5,6
4	19/03/2015	13:00	13:30	171,6	164,3	7,3
5	19/03/2015	13:30	14:00	170,4	173,9	3,6
6	19/03/2015	14:00	14:30	171,4	163,4	8,1
				<b>M<sub>r</sub></b> <b>170,9</b>		<b>M</b> <b>6,0</b>

n° prove        6 t <sub>n</sub> 2,57 S                 2,28 I <sub>c</sub> 2,40	<div style="font-size: 1.5em; font-weight: bold;">IAR =    95,1</div>
---	---

ESITO DELLA PROVA:

POSITIVO

ESECUZIONE CAMPIONAMENTI	ELABORAZIONE DATI	ANALIZZATORE AMS	ANALIZZATORE SRM	EMISSIONE
Ecol Studio S.p.A.	Ecol Studio S.p.A.	ABB AO2000 Uras26 s/n 3.361683.3	Horiba PG-250 s/n 6308001	1/F-3 - Mea gas FCH

**LEGENDA:**

$\delta_i$ : valore assoluto dello scarto tra il valore rilevato dall'SRM e quello rilevato dall'AMS;

M: media dei valori  $\delta_i$ ;

M<sub>r</sub>: media dei valori dell'SRM;

S: deviazione standard dei valori  $\delta_i$ ;

t<sub>n</sub>: t di Student (livello di fiducia del 95%)

I<sub>c</sub>: valore assoluto dell'intervallo di confidenza

SRM sistema di riferimento  
condizioni: 273K; 101,3kPa; gas secco

AMS: sistema in continuo  
condizioni: 273K; 101,3kPa; gas secco

Solvay Chimica Italia SpA Via Piave, 6 57018 - Rosignano Solvay (LI) Stabilimento di Rosignano Solvay (LI)	<b>ELABORAZIONE DATI PER APPLICAZIONE DEL IAR IN CONFORMITA' AL DECRETO LEGISLATIVO 152/2006</b>  Rif    15LA03511                      Data stampa:    07/04/2015 Allegato 1 - RT-AA0401.CC.AMBLE	Parametro:  <div style="font-size: 2em; font-weight: bold; text-align: center;">CO</div>
---	---	--

<b>N° prova</b>	<b>Data</b>	<b>Tempo di misura</b>		<b>SRM</b>	<b>AMS</b>	<b>δ<sub>i</sub></b>
		da	a			
	gg/mm/aa	hh:mm	hh:mm	mg/Nm <sup>3</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>
1	19/03/2015	11:30	12:00	8590,0	8233,3	356,7
2	19/03/2015	12:00	12:30	8940,7	7860,4	1080,3
3	19/03/2015	12:30	13:00	9084,6	8893,8	190,9
4	19/03/2015	13:00	13:30	9456,7	8387,5	1069,2
5	19/03/2015	13:30	14:00	9843,3	9383,3	460,0
6	19/03/2015	14:00	14:30	9682,5	8679,2	1003,4
				<b>M<sub>r</sub></b>	<b>M</b>	
				<b>9266,3</b>	<b>693,4</b>	

n° prove            6	
t <sub>n</sub> 2,57	
S                    401,85	
Ic                    421,72	

**IAR =        88,0**

**ESITO DELLA PROVA:        POSITIVO**

ESECUZIONE CAMPIONAMENTI	ELABORAZIONE DATI	ANALIZZATORE AMS	ANALIZZATORE SRM	EMISSIONE
Ecol Studio S.p.A.	Ecol Studio S.p.A.	ABB AO2000 Uras14 s/n 3.246224.5	Horiba PG-250 s/n 6308001	1/F-3 - Mea gas FCH



Solvay Chimica Italia SpA Via Piave, 6 57018 - Rosignano Solvay (LI) Stabilimento di Rosignano Solvay (LI)	<b>ELABORAZIONE DATI PER APPLICAZIONE DEL IAR IN CONFORMITA' AL DECRETO LEGISLATIVO 152/2006</b>  Rif    15LA03511                      Data stampa:    07/04/2015 Allegato 1 - RT-AA0401.CC.AMBLE	Parametro:  <div style="font-size: 2em; font-weight: bold; text-align: center;">SO<sub>2</sub></div>																																																															
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-bottom: 10px;"> <thead> <tr> <th rowspan="2">N° prova</th> <th>Data</th> <th colspan="2">Tempo di misura</th> <th>SRM</th> <th>AMS</th> <th>δ<sub>i</sub></th> </tr> <tr> <th>gg/mm/aa</th> <th>hh:mm</th> <th>hh:mm</th> <th>mg/Nm<sup>3</sup></th> <th>mg/Nm3</th> <th>mg/Nm3</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>19/03/2015</td><td>11:45</td><td>12:45</td><td>&lt; 2,4</td><td>0,0</td><td>--</td></tr> <tr><td>2</td><td>19/03/2015</td><td>12:50</td><td>13:20</td><td>&lt; 2,4</td><td>0,0</td><td>--</td></tr> <tr><td>3</td><td>19/03/2015</td><td>13:26</td><td>13:56</td><td>&lt; 2,4</td><td>0,0</td><td>--</td></tr> <tr><td>4</td><td>19/03/2015</td><td>14:45</td><td>15:15</td><td>&lt; 2,4</td><td>0,0</td><td>--</td></tr> <tr><td>5</td><td>19/03/2015</td><td>15:18</td><td>15:48</td><td>&lt; 2,4</td><td>0,0</td><td>--</td></tr> <tr><td>6</td><td>19/03/2015</td><td>15:52</td><td>16:22</td><td>&lt; 2,4</td><td>0,0</td><td>--</td></tr> </tbody> </table> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-bottom: 10px;"> <tr> <td style="width: 30%;">n° prove</td> <td style="text-align: center;">6</td> </tr> <tr> <td>t<sub>n</sub></td> <td style="text-align: center;">2,57</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td style="text-align: center;">--</td> </tr> <tr> <td>lc</td> <td style="text-align: center;">--</td> </tr> </table> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; margin-bottom: 10px; display: inline-block;"> <b>IAR =    --   </b> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; display: inline-block; margin-left: 20px;"> <b>ESITO DELLA PROVA:            NON SIGN.</b> </div>			N° prova	Data	Tempo di misura		SRM	AMS	δ <sub>i</sub>	gg/mm/aa	hh:mm	hh:mm	mg/Nm <sup>3</sup>	mg/Nm3	mg/Nm3	1	19/03/2015	11:45	12:45	< 2,4	0,0	--	2	19/03/2015	12:50	13:20	< 2,4	0,0	--	3	19/03/2015	13:26	13:56	< 2,4	0,0	--	4	19/03/2015	14:45	15:15	< 2,4	0,0	--	5	19/03/2015	15:18	15:48	< 2,4	0,0	--	6	19/03/2015	15:52	16:22	< 2,4	0,0	--	n° prove	6	t <sub>n</sub>	2,57	S	--	lc	--
N° prova	Data	Tempo di misura		SRM	AMS	δ <sub>i</sub>																																																											
	gg/mm/aa	hh:mm	hh:mm	mg/Nm <sup>3</sup>	mg/Nm3	mg/Nm3																																																											
1	19/03/2015	11:45	12:45	< 2,4	0,0	--																																																											
2	19/03/2015	12:50	13:20	< 2,4	0,0	--																																																											
3	19/03/2015	13:26	13:56	< 2,4	0,0	--																																																											
4	19/03/2015	14:45	15:15	< 2,4	0,0	--																																																											
5	19/03/2015	15:18	15:48	< 2,4	0,0	--																																																											
6	19/03/2015	15:52	16:22	< 2,4	0,0	--																																																											
n° prove	6																																																																
t <sub>n</sub>	2,57																																																																
S	--																																																																
lc	--																																																																
ESECUZIONE CAMPIONAMENTI  Ecol Studio S.p.A.	ELABORAZIONE DATI  Ecol Studio S.p.A.	ANALIZZATORE AMS  ABB AO2000 Uras26 s/n 3.361683.8																																																															
ANALIZZATORE SRM  Horiba PG-250 s/n 6308001	EMISSIONE  1/F-3 - Mea gas FCH																																																																

**LEGENDA:**  
 δ<sub>i</sub>: valore assoluto dello scarto tra il valore rilevato dall'SRM e quello rilevato dall'AMS;  
 M: media dei valori δ<sub>i</sub>;  
 M<sub>r</sub>: media dei valori dell'SRM;  
 S: deviazione standard dei valori δ<sub>i</sub>;  
 t<sub>n</sub>: t di Student (livello di fiducia del 95%)  
 lc: valore assoluto dell'intervallo di confidenza  
 SRM sistema di riferimento  
 condizioni: 273K; 101,3kPa; gas secco  
 AMS: sistema in continuo  
 condizioni: 273K; 101,3kPa; gas secco

<p>Solvay Chimica Italia SpA Via Piave, 6 57018 - Rosignano Solvay (LI) Stabilimento di Rosignano Solvay (LI)</p>	<p><b>ELABORAZIONE DATI PER APPLICAZIONE DEL IAR IN CONFORMITA' AL DECRETO LEGISLATIVO 152/2006</b></p> <p>Rif 15LA03511      Data stampa: 07/04/2015 Allegato 1 - RT-AA0401.CC.AMBLE</p>	<p>Parametro:</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center; font-weight: bold; font-size: 1.2em;">Temperatura</div>																																																														
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-bottom: 10px;"> <thead> <tr> <th rowspan="2">N° prova</th> <th>Data</th> <th colspan="2">Tempo di misura</th> <th>SRM</th> <th>AMS</th> <th><math>\delta_i</math></th> </tr> <tr> <th>gg/mm/aa</th> <th>hh:mm</th> <th>hh:mm</th> <th>°C</th> <th>°C</th> <th>°C</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>19/03/2015</td><td>11:26</td><td>11:27</td><td>24,2</td><td>24,2</td><td>0,0</td></tr> <tr><td>2</td><td>19/03/2015</td><td>11:39</td><td>11:40</td><td>24,6</td><td>25,3</td><td>0,7</td></tr> <tr><td>3</td><td>19/03/2015</td><td>12:02</td><td>12:04</td><td>24,5</td><td>25,1</td><td>0,6</td></tr> <tr><td>4</td><td>19/03/2015</td><td>12:21</td><td>12:22</td><td>25,0</td><td>25,0</td><td>0,0</td></tr> <tr><td>5</td><td>19/03/2015</td><td>12:37</td><td>12:38</td><td>24,6</td><td>25,5</td><td>0,9</td></tr> <tr><td>6</td><td>19/03/2015</td><td>12:56</td><td>12:58</td><td>24,1</td><td>25,6</td><td>1,5</td></tr> <tr> <td colspan="4"></td> <td style="text-align: center;"><b>M<sub>r</sub></b> 24,5</td> <td colspan="2" style="text-align: center;"><b>M</b> 0,6</td> </tr> </tbody> </table> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: 30%;"> <p>n° prove      6</p> <p>t<sub>n</sub>            2,57</p> <p>S              0,56</p> <p>Ic             0,59</p> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; width: 40%; text-align: center;"> <p style="font-size: 1.5em; font-weight: bold;">IAR = 95,0</p> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 10px; width: 30%; text-align: center;"> <p style="font-weight: bold;">ESITO DELLA PROVA: POSITIVO</p> </div> </div>			N° prova	Data	Tempo di misura		SRM	AMS	$\delta_i$	gg/mm/aa	hh:mm	hh:mm	°C	°C	°C	1	19/03/2015	11:26	11:27	24,2	24,2	0,0	2	19/03/2015	11:39	11:40	24,6	25,3	0,7	3	19/03/2015	12:02	12:04	24,5	25,1	0,6	4	19/03/2015	12:21	12:22	25,0	25,0	0,0	5	19/03/2015	12:37	12:38	24,6	25,5	0,9	6	19/03/2015	12:56	12:58	24,1	25,6	1,5					<b>M<sub>r</sub></b> 24,5	<b>M</b> 0,6	
N° prova	Data	Tempo di misura		SRM	AMS	$\delta_i$																																																										
	gg/mm/aa	hh:mm	hh:mm	°C	°C	°C																																																										
1	19/03/2015	11:26	11:27	24,2	24,2	0,0																																																										
2	19/03/2015	11:39	11:40	24,6	25,3	0,7																																																										
3	19/03/2015	12:02	12:04	24,5	25,1	0,6																																																										
4	19/03/2015	12:21	12:22	25,0	25,0	0,0																																																										
5	19/03/2015	12:37	12:38	24,6	25,5	0,9																																																										
6	19/03/2015	12:56	12:58	24,1	25,6	1,5																																																										
				<b>M<sub>r</sub></b> 24,5	<b>M</b> 0,6																																																											
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 25%;">ESECUZIONE CAMPIONAMENTI</td> <td style="width: 25%;">ELABORAZIONE DATI</td> <td style="width: 25%;">ANALIZZATORE AMS</td> <td style="width: 25%;">ANALIZZATORE SRM</td> <td style="width: 20%;">EMISSIONE</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Ecol Studio S.p.A.</td> <td style="text-align: center;">Ecol Studio S.p.A.</td> <td style="text-align: center;">Misuratore di Temperatura</td> <td style="text-align: center;">Metodo UNI EN ISO 16911-1:2013</td> <td style="text-align: center;">1/F-3 - Mea gas FCH</td> </tr> </table>			ESECUZIONE CAMPIONAMENTI	ELABORAZIONE DATI	ANALIZZATORE AMS	ANALIZZATORE SRM	EMISSIONE	Ecol Studio S.p.A.	Ecol Studio S.p.A.	Misuratore di Temperatura	Metodo UNI EN ISO 16911-1:2013	1/F-3 - Mea gas FCH																																																				
ESECUZIONE CAMPIONAMENTI	ELABORAZIONE DATI	ANALIZZATORE AMS	ANALIZZATORE SRM	EMISSIONE																																																												
Ecol Studio S.p.A.	Ecol Studio S.p.A.	Misuratore di Temperatura	Metodo UNI EN ISO 16911-1:2013	1/F-3 - Mea gas FCH																																																												

**LEGENDA:**  
 $\delta_i$ : valore assoluto dello scarto tra il valore rilevato dall'SRM e quello rilevato dall'AMS;  
M: media dei valori  $\delta_i$ ;  
M<sub>r</sub>: media dei valori dell'SRM;  
S: deviazione standard dei valori  $\delta_i$ ;  
t<sub>n</sub>: t di Student (livello di fiducia del 95%)  
Ic: valore assoluto dell'intervallo di confidenza  
SRM sistema di riferimento  
AMS: sistema in continuo

## **ALLEGATO 2**

***“Rapporti di Prova Analitici” – Rif. 15LA03510***

Spett.  
SOLVAY CHIMICA ITALIA SPA  
VIA PIAVE, 6  
57018 ROSIGNANO SOLVAY (LI)

**Rapporto di prova n°15LA03510**  
**Analisi emissioni in atmosfera**  
**Controllo Ufficiale**  
**Allegato 1 - RT-AA0401.CC.AMBLE**

Impianto: stabilimento di Rosignano Solvay (LI)  
Identificazione della posizione del campionamento: 1/F-3 - Mea gas FCH

Data accettazione: 20/03/2015  
Data inizio analisi: 19/03/2015  
Data fine analisi: 23/03/2015  
Data rapporto di prova: 07/04/2015  
Prelievo eseguito da: Cosci

Piano di campionamento: foglio di incarico tecnico ambientale MD004-B N. 15-002260

Scopo delle misurazioni: Verifica indice di accuratezza relativo

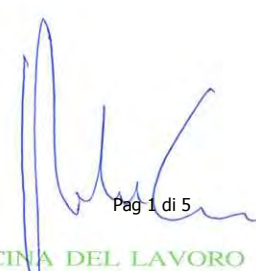
Caratteristiche dell'impianto e del processo e condizioni operative: Impianto a regime

Eventuali particolarità rilevate nel corso delle misurazioni, notazioni circa la conduzione dell'impianto a monte del condotto, variazioni durante la conduzione delle misurazioni: Nessuna

Operazioni non citate nel metodo di riferimento a cui si è dovuto far ricorso: Nessuna

Numero linee di campionamento: 1 linea di campionamento

Posizione linee di campionamento: bocchello adiacente alle sonde del sistema di monitoraggio in continuo



Pag 1 di 5

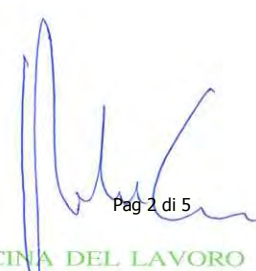
Spett.  
SOLVAY CHIMICA ITALIA SPA  
VIA PIAVE, 6  
57018 ROSIGNANO SOLVAY (LI)

**Rapporto di prova n°15LA03510**  
**Analisi emissioni in atmosfera**  
**Controllo Ufficiale**

**Determinazione della portata e velocità secondo la UNI EN ISO 16911-1:2013**

N° prelievo	Data e ora start	Data e ora stop	Temperatura (°C)
1	19/03/15 11:26	19/03/15 11:27	24,2
2	19/03/15 11:39	19/03/15 11:40	24,6
3	19/03/15 12:02	19/03/15 12:04	24,5
4	19/03/15 12:21	19/03/15 12:22	25,0
5	19/03/15 12:37	19/03/15 12:38	24,6
6	19/03/15 12:56	19/03/15 12:58	24,1

(\*) le prove così contrassegnate al fianco del risultato non sono accreditate Accredia. - ► i parametri contraddistinti dal simbolo al lato sono fuori limite.  
Il presente rapporto NON può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta del laboratorio.  
I risultati riportati sul presente rapporto riguardano il solo campione sottoposto a prova.



Spett.  
SOLVAY CHIMICA ITALIA SPA  
VIA PIAVE, 6  
57018 ROSIGNANO SOLVAY (LI)

**Rapporto di prova n°15LA03510**

**Analisi emissioni in atmosfera**

**Controllo Ufficiale**

**Allegato 1 - RT-AA0401.CC.AMBLE**

**Determinazione della composizione del gas secondo la UNI EN 15058:2006 (CO);  
UNI EN 14792:2006 (NOx)**

Impianto: stabilimento di Rosignano Solvay (LI)  
Identificazione della posizione del campionamento: 1/F-3 - Mea gas FCH

Prelievo eseguito da: Cosci

**Risultati analitici**

N° prelievo	Data e ora start	Data e ora stop	Durata effettiva	Conc. NOx (mg/Nm <sup>3</sup> )	Conc. CO (mg/Nm <sup>3</sup> )
1	19/03/15 11:30	19/03/15 12:00	30	172,7	8590,0
2	19/03/15 12:00	19/03/15 12:30	30	169,3	8940,7
3	19/03/15 12:30	19/03/15 13:00	30	169,9	9084,6
4	19/03/15 13:00	19/03/15 13:30	30	171,6	9456,7
5	19/03/15 13:30	19/03/15 14:00	30	170,4	9843,3
6	19/03/15 14:00	19/03/15 14:30	30	171,4	9682,5

*Nota: "Nm<sup>3</sup>" è riferito al volume di gas secco campionato normalizzato alla T = 273K, P=101,3kPa  
Nota: dati grezzi disponibili c/o il laboratorio di Ecol Studio*

Operazioni non citate nel metodo di riferimento a cui si è dovuto far ricorso e motivazione: campionamento effettuato con diluizione dato il valore di monossido di carbonio superiore al fondoscala



Spett.  
SOLVAY CHIMICA ITALIA SPA  
VIA PIAVE, 6  
57018 ROSIGNANO SOLVAY (LI)

### Rapporto di prova n°15LA03510

#### Principio del campionamento:

la determinazione dell'ossigeno (O<sub>2</sub>) presente nell'effluente gassoso emesso nell'atmosfera da condotti e ciminiere si basa sul principio del paramagnetismo.

la determinazione del monossido di carbonio (CO) si basa sul principio NDIR.

la determinazione del biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>) si basa sul principio NDIR.

la determinazione del biossido di zolfo (SO<sub>2</sub>) si basa sul principio NDIR.

la determinazione degli ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>) si basa sul principio della chemiluminescenza.

Caratteristiche dello strumento: tempo di risposta NO CO O<sub>2</sub>: 200s ; limite di rilevabilità NO<sub>x</sub> CO:  $\pm 2,0\%$  del range; limite di rilevabilità O<sub>2</sub>  $\pm 0,2\%$  del range; lack of fit NO<sub>x</sub> CO:  $2,0\%$  del range; lack of fit O<sub>2</sub>:  $\pm 0,3\%$  del range; zero drift NO<sub>x</sub> CO:  $\pm 2,0\%$  del range/24h; span drift CO NO<sub>x</sub>:  $\pm 2\%$  del range/24h; zero drift O<sub>2</sub>  $\pm 0,2\%$ , span drift O<sub>2</sub>:  $\pm 0,2\%$  del range/24h; sensibilità alla pressione atmosferica NO<sub>x</sub> CO:  $\pm 3\%$  del range /2KPa; sensibilità alla pressione atmosferica O<sub>2</sub>:  $\pm 1,5\%$  del range/KPa sensibilità alla temperatura ambiente NO<sub>x</sub> CO:  $\pm 3\%$  del range/10K; sensibilità alla temperatura O<sub>2</sub>:  $\pm 0,3\%$  del range/ 10K; sensibilità alla tensione NO<sub>x</sub> CO:  $\pm 2\%$  del range/10V; sensibilità alla tensione O<sub>2</sub>:  $\pm 0,1\%$  del range/ 10V; Interferenti NO<sub>x</sub> CO:  $\pm 4\%$  del fondo scala; interferenti O<sub>2</sub>:  $0,2\%$  volume; prova di tenuta: positiva; dev.std di ripetibilità in laboratorio allo zero NO<sub>x</sub> CO:  $\pm 1,0\%$  del range; dev.std di ripetibilità in laboratorio allo zero O<sub>2</sub>:  $\pm 0,2\%$  del range; dev.std di ripetibilità in laboratorio allo span NO<sub>x</sub> CO:  $\pm 2,0\%$  del range; dev.std di ripetibilità in laboratorio allo span O<sub>2</sub>:  $\pm 0,2\%$  del range.

Campo di applicazione: CO 0 - 5000 ppm NO 0 - 250 ppm

La linea di campionamento è costituita da un sistema con estrazione, filtrazione e trasporto campione a caldo.

La determinazione del vapore acqueo (H<sub>2</sub>O) contenuto nei fumi si basa sul principio gravimetrico. La linea di campionamento è costituita da un sistema con estrazione, filtrazione e trasporto campione a caldo e, se necessario, configurato per il rispetto dell'isocinetismo.

Concentrazione e caratteristiche dei gas utilizzati per la calibrazione: CO 803 ppm NO 198 ppm

Risultati della calibrazione effettuata sul sito di campionamento: La calibrazione ha dato esito positivo

Caratteristiche del sistema di condizionamento utilizzato: Frigo refrigerato sotto 4°C

Descrizione delle operazioni di regolazione eseguite prima e dopo il campionamento per la linea di campionamento e per l'analizzatore: Da norma

Identificazione della sezione di misura e descrizione del/i punto/i di campionamento: *vedere sezione "Determinazione della portata e della velocità"*

(\*) le prove così contrassegnate al fianco del risultato non sono accreditate Accredia. - ► i parametri contraddistinti dal simbolo al lato sono fuori limite.  
Il presente rapporto NON può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta del laboratorio.  
I risultati riportati sul presente rapporto riguardano il solo campione sottoposto a prova.

Spett.  
SOLVAY CHIMICA ITALIA SPA  
VIA PIAVE, 6  
57018 ROSIGNANO SOLVAY (LI)

**Rapporto di prova n°15LA03510**  
**Analisi emissioni in atmosfera**  
**Controllo Ufficiale**  
**Allegato 1 - RT-AA0401.CC.AMBLE**  
**Determinazione del diossido di zolfo secondo UNI EN 14791:2006**

Impianto: stabilimento di Rosignano Solvay (LI)  
Identificazione della posizione del campionamento: 1/F-3 - Mea gas FCH  
Data inizio analisi: 20/03/2015  
Data fine analisi: 23/03/2015  
Prelievo eseguito da: Cosci

**Risultati analitici**

N° prelievo	Data e ora start	Data e ora stop	Durata effettiva	Volume campionato (Nltri)	Flusso asp. (l/min)	Conc. SO <sub>2</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )
1	19/03/15 11:45	19/03/15 12:15	30	28,0	1,0	< 2,4
2	19/03/15 12:50	19/03/15 13:20	30	28,0	1,0	< 2,4
3	19/03/15 13:26	19/03/15 13:56	30	28,0	1,0	< 2,4
4	19/03/15 14:45	19/03/15 15:15	30	28,0	1,0	< 2,4
5	19/03/15 15:18	19/03/15 15:48	30	28,0	1,0	< 2,4
6	19/03/15 15:52	19/03/15 16:22	30	28,0	1,0	< 2,4

Nota: "Nm<sup>3</sup>" è riferito al volume di gas secco campionato normalizzato alla T = 273K, P=101,3kPa

Operazioni non citate nel metodo di riferimento a cui si è dovuto far ricorso: nessuna

Analisi di laboratorio eseguite da: A. Meini

(\*) le prove così contrassegnate al fianco del risultato non sono accreditate Accredia. - ► i parametri contraddistinti dal simbolo al lato sono fuori limite.  
Il presente rapporto NON può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta del laboratorio.  
I risultati riportati sul presente rapporto riguardano il solo campione sottoposto a prova.

Il Referente  
Dott. Roberto Ciari



### **ALLEGATO 3**

***“Copia del Certificato TÜV Horiba PG-250”***

# CERTIFICATE

## about Product Conformity (QAL1)

Number of Certificate: 0000001015

**Certified AMS:** PG 250 SRM for CO, NO<sub>x</sub> and O<sub>2</sub>

**Manufacturer:** Horiba Europe GmbH  
Julius Kronenberg Straße 6  
42799 Leichlingen  
Germany

**Test Institute:** TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH

**This is certifying that the AMS has been tested  
and found to comply with:**

**EN 15267-1: 2009, EN 15267-2: 2009, EN 15267-3: 2007  
and EN 14181: 2004**

Certification is awarded in respect of the conditions stated in this certificate  
(see also the following pages).



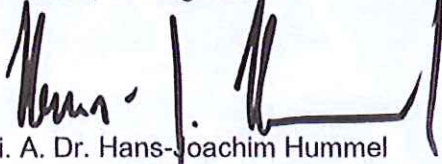
- EN 15267-3 tested
- QAL1 certified
- TUV approved
- Annual inspection

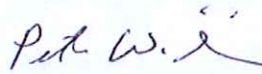
Publication in the German Federal Gazette  
(BAnz.) of 29 July 2011

The certificate is valid until:  
28 July 2016

Umweltbundesamt  
Dessau, 19 August 2011

TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH  
Köln, 17 August 2011

  
i. A. Dr. Hans-Joachim Hummel

  
ppa. Dr. Peter Wilbring

[www.umwelt-tuv.de](http://www.umwelt-tuv.de) / [www.eco-tuv.com](http://www.eco-tuv.com)  
teu@umwelt-tuv.de  
Tel. +49 - 221 - 806 - 2756

TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH  
Am Grauen Stein  
51105 Köln

Accreditation according to EN ISO/IEC 17025 and certified according to ISO 9001:2008.



## **ALLEGATO 4**

***“Copia del Certificato Accreditamento Ecol Studio S.p.A.”***

## CERTIFICATO DI ACCREDITAMENTO *Accreditation Certificate*

Accreditamento n°  
*Accreditation n°*

**0130**

Rev. **1**

Si dichiara che  
*We declare that*

**ECOL STUDIO SpA**

Appartenente all'ente:

ECOL STUDIO SpA

Sede:

Via dei Bichi, 293 - 55100 Lucca LU

è conforme ai requisiti  
della norma

UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005 "Requisiti generali per la competenza dei  
Laboratori di prova e taratura"

*meets the requirements  
of the standard*

*EN ISO/IEC 17025:2005 "General Requirements for the Competence of Testing  
and Calibration Laboratories" standard*

quale

**Laboratorio di Prova**

as

**Testing Laboratory**

L'accreditamento attesta la competenza tecnica del Laboratorio relativamente allo scopo riportato nelle schede allegate al presente certificato. Le schede possono variare nel tempo. I requisiti gestionali della ISO/IEC 17025:2005 (sezione 4) sono scritti in un linguaggio idoneo all'attività dei Laboratori di Prova, sono conformi ai principi della ISO 9001:2008 ed allineati con i suoi requisiti applicabili.

Il presente certificato non è da ritenersi valido se non accompagnato dalle schede allegate e può essere sospeso o revocato in qualsiasi momento nel caso di inadempienza accertata da parte di ACCREDIA.

La vigenza dell'accreditamento può essere verificata sul sito WEB ([www.accredia.it](http://www.accredia.it)) o richiesta direttamente ai singoli Dipartimenti.

*The accreditation certifies the technical competence of the laboratory limited to the scope detailed in the attached Enclosure. The scope may vary in the time. The management system requirements in ISO/IEC 17025:2005 (Section 4) are written in a language relevant to Testing Laboratories operations and meet the principles of ISO 9001:2008 and are aligned with its pertinent requirements.*

*The present certificate is valid only if associated to the annexed schedule, and can be suspended or withdrawn at any time in the event of non fulfilment as ascertained by ACCREDIA.*

*The in force status of the accreditation may be checked in the WEB site ([www.accredia.it](http://www.accredia.it)) or on direct request to appointed Department.*


Data di 1<sup>a</sup> emissione  
*1st issue date*  
**1996-07-11**

Data di modifica  
*Modification date*  
**2012-10-19**

Data di scadenza  
*Expiring date*  
**2016-07-07**

  
Il Direttore Generale  
*The General Director*  
(Dr. Filippo Trifiletti)

  
Il Direttore di Dipartimento  
*Department Director*  
(Dr. Paolo Bianco)

  
Il Presidente  
*The President*  
(Cav. del Lav. Federico Grazioli)