

VALUTAZIONE QAL2**UNI EN 14181**

GDF SUEZ PRODUZIONE S.p.A.


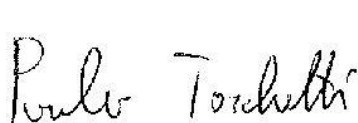
Ciclo Combinato - Centrale di Leinì (TO)**Camino C1 - Turbogas**

Sito di intervento	Centrale di Leinì Ciclo Combinato – Camino C1 Turbogas
Data dei rilievi	12-13-14 dicembre 2011
Data della relazione	07 febbraio 2012

Redatto da
Ing. Paolo Tarchetti

Verificato da
Dott. Carlo Gallo

Approvato da
Ing. Luca Spinelli



I risultati contenuti nel presente documento si riferiscono esclusivamente ai campioni provati.

Il presente documento può essere riprodotto soltanto per intero; non può essere alterato o riprodotto a scopo pubblicitario o promozionale se non previa autorizzazione scritta della THEOLAB S.p.A.

Il presente documento non costituisce ed implica in nessun caso un'approvazione o una giustificazione delle condizioni operative o di impianto oggetto di misura.

Il presente documento é composto da pagine n° 20

1. Premessa

L'obiettivo del presente lavoro, secondo quanto concordato con la Direzione della GDF SUEZ PRODUZIONE S.p.A. in conformità al contratto di servizio 6000000464 è quello di verificare le prestazioni degli analizzatori di gas presenti sul gruppo TURBOGAS della centrale termoelettrica di Leinì (TO).

Le misurazioni, eseguite dalla ditta Theolab S.p.A., laboratorio accreditato UNI EN 17025, sono state effettuate in data 12-13-14 dicembre 2012, secondo le norme previste dal D.Lgs n. 152 del 3 aprile 2006 (pubblicato sul SO n. 96 alla G.U. n.88 del 14/06/06) dai parte dei nostri tecnici specializzati, attrezzati con adeguata strumentazione portatile.

La presente costituisce la relazione tecnica di commento ai rilievi eseguiti.

2. Verifica emissioni con protocollo EN 14181 – QAL2

La procedura QAL2 per la verifica della corretta installazione e funzionalità dello SME passa attraverso un set di test funzionali quale la linearità e la calibrazione mediante una serie di misure in parallelo tra il sistema di misura in continuo ed un sistema di riferimento (SRM).

L'applicazione operativa QAL2 prevede, in sintesi, che per ogni parametro vengano effettuate almeno 15 misure in parallelo mediante l'utilizzo di sistemi di riferimento, distribuite in un intervallo temporale di almeno 3 giorni, durante il normale funzionamento dell'impianto.

Lo scopo è quello di ottenere preliminarmente una funzione di calibrazione lineare del tipo

$$y_i = \hat{a} + b x_i$$

dove i valori y_i rappresentano i valori calibrati del sistema di misura e x_i rappresentano le concentrazioni misurate dal medesimo sistema AMS

\hat{a} è l'intercetta della funzione di calibrazione, e b è il coefficiente angolare.

La funzione risulta valida da 0 al valore $y_{s,max}$ più una estensione del 10%.

Una volta determinata la funzione di calibrazione, è necessario verificarne la sua effettiva validità tramite la condizione definita dalla norma mediante il test di variabilità:

$$S_D < \sigma_0 k_v$$

Dove S_D rappresenta la deviazione standard della differenza fra i valori misurati da SRM e il valore calibrato di SME, σ_0 è la deviazione standard derivata dall'incertezza con confidenza del 95% definita dagli enti, mentre k_v è un parametro test che deriva dal numero di campionamenti effettuati (per 15 misure $k_v = 0,9761$)

Se tale disequaglianza risulta verificata, il sistema di misura passa il test della norma.

Le attività di campo relative all'applicazione della procedura QAL2 si traducono in controlli in continuo mediante un sistema di riferimento per almeno 15 medie di confronto con il sistema SME, distribuiti su 3 giorni di misure. I metodi, gli strumenti e le modalità di analisi vengono riportati nei paragrafi a seguire.

3. Strumento di riferimento e metodi di misura

Lo strumento utilizzato come sistema di riferimento per la misura della concentrazione dei gas è uno strumento multiparametrico che utilizza gli stessi principi di misurazione adottati nei CEMS permanenti. Questi includono NDIR (pneumatico) per quanto riguarda l'analisi di CO e SO₂, NDIR (pirosensore) per la CO₂, la chemiluminescenza (CLD modulazione a flusso incrociato) per la determinazione degli NO_x e un sensore paramagnetico per le misure di O₂.

- | | | |
|----------------------|--|-----------------------------------|
| • Tipo di strumento | Multiparametrico | |
| • Costruttore | HORIBA | |
| • Modello | PG-250 | |
| • Principi di misura | NO _x | chemiluminescenza (CLD) |
| | SO ₂ , CO ₂ , CO | infrarosso non dispersivo (NDIR) |
| | O ₂ | paramagnetico |
| • Range di misura | NO _x | 0-25,50,100,250,500,1000,2500 ppm |
| | SO ₂ | 0-250,500,1000 ppm |
| | CO ₂ | 0-5,10,15 %vol |
| | CO | 0-250,500,1000,2000,5000 ppm |
| | O ₂ | 0-5,10,25 %vol |
| • Ripetibilità | +/- 0.5% del fondo scala | |
| • Linearità | +/- 2% del fondo scala | |
| • Deriva di zero | +/- 1% del fondo scala/giorno | |
| • Deriva di span | +/- 1% del fondo scala/giorno | |

Il sistema di campionamento consiste in una sonda dotata di filtro per il particolato, un collettore di condensa, una pompa di campionamento, un refrigeratore elettronico per la rimozione dell'acqua, una valvola a solenoide per l'autodrenaggio, un convertitore degli NO_x in NO e uno scrubber dedicato alla rimozione dell'ozono generatosi internamente allo strumento durante le misure.

4. Metodi di riferimento

I metodi utilizzati per i prelievi e le successive analisi sono riportati nell'elenco seguente

- **Determinazione della concentrazione di monossido di carbonio:** Metodo UNI EN 15056:2006
- **Determinazione del tenore di ossigeno:** Metodo UNI EN 14789:2006
- **Determinazione della concentrazione degli ossidi di azoto espressi come NO₂:** Metodo UNI EN 14792:2006

5. Dati conduzione impianto

Si riportano nelle seguenti tabelle i dati di marcia medi giornalieri dell'impianto ed i dati di combustibile forniti dalla Committenza.

Camino C1		
Data/Ora	Potenza generata dalla TG (MW)	Potenza generata dall'impianto (MW)
12/12/11 12.00-17.00	148,1	226,6
13/12/11 18.00-23.00	173,4	259,9
14/12/11 8.00-13.00	203,6	296,4

6. Risultati delle prove

Vengono di seguito presentati i risultati ottenuti dalle prove effettuate; per ogni parametro sono inserite tre schede, nelle quali vengono riportati i valori misurati dal sistema di riferimento in parallelo con quelli misurati dall'analizzatore in continuo (prima scheda), la funzione di calibrazione (seconda scheda), il campo di validità della funzione di calibrazione ed il risultato del test di variabilità (terza scheda).

N.B. Il test di variabilità è stato condotto considerando, nel calcolo dello scarto tipo σ_0 , un'incertezza dell'AMS pari al 20% dell'ELV (valore limite all'emissione), ad eccezione della CO dove l'incertezza è stata impostata al 10% dell'ELV.

Prima di procedere con il campionamento sono state effettuate delle verifiche funzionali della strumentazione portatile Horiba impiegata per il monitoraggio ed una prova di tenuta della linea di campionamento (tenuta dell'isolante in silicone, impermeabilità). Entrambe le verifiche hanno dato esito positivo.

Si riportano in Allegato1 i certificati della strumentazione utilizzata e dei gas standard utilizzati.

TURBOGAS - CO

Scheda 1

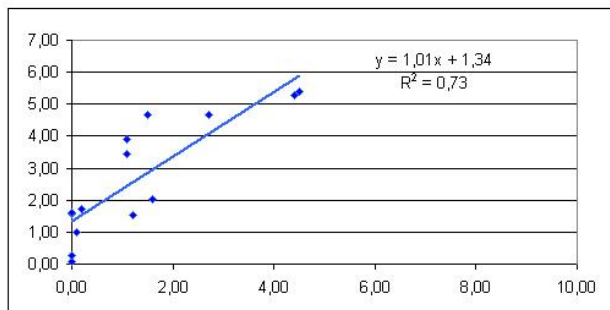
Part 1 Measurement Methods and Requirements

Note: The AMS in this example was measuring at standard conditions, therefore no conversion was required.

Parameter	CO
AMS Method	NDIR
Offset for AMS	0 mg/m ³
Full Scale of AMS	1200 mg/m ³
SRM Method	NDIR
Emission Limit Value (ELV) for standard conditions (273K, 101.3 kPa, dry gas, 15% Oxygen)	20
Demands to percentage related to ELV	10%
Conditions of AMS Signal (& SRM value)	mg m ⁻³ , 273K, 101.3 kPa, dry gas basis, uncorrected for O ₂
Reference Conditions O ₂ (%)	15

Measurements for the QAL2 Test

Sample Number	Date	Time from	Time to	SRM value y _i	AMS Signal x _i
	dd/mm/yyyy	hh:mm	hh:mm	mg m ⁻³	mg m ⁻³
1	12/12/2011	12.00	13.00	4,68	1,50
2	12/12/2011	13.00	14.00	3,43	1,10
3	12/12/2011	14.00	15.00	3,92	1,10
4	12/12/2011	15.00	16.00	1,57	0,00
5	12/12/2011	16.00	17.00	1,54	1,20
6	13/12/2011	18.00	19.00	1,74	0,20
7	13/12/2011	19.00	20.00	1,60	0,00
8	13/12/2011	20.00	21.00	4,65	2,70
9	13/12/2011	21.00	22.00	5,40	4,50
10	13/12/2011	22.00	23.00	5,29	4,40
11	14/12/2011	8.00	9.00	1,70	0,20
12	14/12/2011	9.00	10.00	1,00	0,10
13	14/12/2011	10.00	11.00	0,07	0,00
14	14/12/2011	11.00	12.00	0,27	0,00
15	14/12/2011	12.00	13.00	2,04	1,60
Mean				2,59	1,24



TURBOGAS - CO**Scheda 2**

Part 2 Selection of Method A or B for the Calculation of the Calibration Function

Sample Number	Date	Time from	Time to	AMS Signal x_i mg m ⁻³	SRM value y_i mg m ⁻³	Moisture Content h_i %Vol	SRM O ₂ -content in dry flue gas o_i %Vol	SRM value at standard conditions $y_{i,s}$ mg m ⁻³	$x_i - \bar{x}_{av}$	$y_i - \bar{y}_{av}$	$(x_i - \bar{x}_{av})(y_i - \bar{y}_{av})$	$(x_i - \bar{x}_{av})^2$
	dd/mm/yyyy	hh:mm	hh:mm									
1	12/12/2011	12.00	13.00	1,5	4,7	N/A	14,4	4,3	0,3	2,1	0,5	0,1
2	12/12/2011	13.00	14.00	1,1	3,4	N/A	14,4	3,1	-0,1	0,8	-0,1	0,0
3	12/12/2011	14.00	15.00	1,1	3,9	N/A	14,4	3,6	-0,1	1,3	-0,2	0,0
4	12/12/2011	15.00	16.00	0,0	1,6	N/A	14,3	1,4	-1,2	-1,0	1,3	1,5
5	12/12/2011	16.00	17.00	1,2	1,5	N/A	14,3	1,4	0,0	-1,0	0,0	0,0
6	13/12/2011	18.00	19.00	0,2	1,7	N/A	15,1	1,8	-1,0	-0,9	0,9	1,1
7	13/12/2011	19.00	20.00	0,0	1,6	N/A	15,1	1,6	-1,2	-1,0	1,2	1,5
8	13/12/2011	20.00	21.00	2,7	4,7	N/A	15,2	4,8	1,5	2,1	3,0	2,1
9	13/12/2011	21.00	22.00	4,5	5,4	N/A	15,2	5,6	3,3	2,8	9,1	10,6
10	13/12/2011	22.00	23.00	4,4	5,3	N/A	15,2	5,5	3,2	2,7	8,5	10,0
11	14/12/2011	8.00	9.00	0,2	1,7	N/A	14,6	1,6	-1,0	-0,9	0,9	1,1
12	14/12/2011	9.00	10.00	0,1	1,0	N/A	14,6	0,9	-1,1	-1,6	1,8	1,3
13	14/12/2011	10.00	11.00	0,0	0,1	N/A	14,5	0,1	-1,2	-2,5	3,1	1,5
14	14/12/2011	11.00	12.00	0,0	0,3	N/A	14,5	0,3	-1,2	-2,3	2,9	1,5
15	14/12/2011	12.00	13.00	1,6	2,0	N/A	14,6	1,9	0,4	-0,6	-0,2	0,1
Average				1,2	2,6				SUM		32,9	32,6

Standard Conditions: 0°C, 101.3 kPa, 273K, Dry Gas Basis,

15 % Oxygen

It can be seen for the maximum and minimum values of the SRM at standard conditions that:

 $y_{s,max} = 5,60$ $y_{s,min} = 0,06$ and $y_{s,max} - y_{s,min} = 5,53$

 To investigate whether the difference ($y_{s,max} - y_{s,min}$) is greater than 15% of the ELV, the following calculation is carried out, where the ELV is based on standard conditions

$$\Delta y_{max} = 0.15 \text{ ELV} \\ = 0.15 \times 20 \text{ mg m}^{-3} \\ = 3,00$$

The difference is:

$$y_{s,max} - y_{s,min} = 5,5 - (3,00 \quad 15\% \text{ ELV})$$

Since the difference is greater than 15% of ELV, a and b are calculated by METHOD A
Part 3 Calculation of the Calibration Function

For METHOD A, the Calibration Function is described by:

$$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b} x_i$$

where

The calibrated output of the AMS, uncorrected

 x_i = The AMS signal, uncorrected

$$\hat{b} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

$$\hat{a} = \bar{y} - \hat{b} \bar{x}$$

And

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i \\ \bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

The zero offset of the AMS is 0,00 mgm-3

METHOD A - The calibration function then becomes:

$$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b} x_i$$

$$= 1,34 + 1,01 x_i$$

The calibrated output of the AMS

 x_i = The AMS recorded signal

The requirements on the quality of this AMS is expressed as 10% of the daily ELV, which is given at standard conditions. Therefore, the values of the SRM and the calibrated AMS should now be converted to the same standard conditions as the ELV.

METHOD B - The calibration function then becomes:

$$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b} x_i$$

$$= 0,00 + 2,09 x_i$$

The calibrated output of the AMS

 x_i = The AMS recorded signal

The requirements on the quality of this AMS is expressed as 10% of the daily ELV, which is given at standard conditions. Therefore, the values of the SRM and the calibrated AMS should now be converted to the same standard conditions as the ELV.

TURBOGAS - CO

Scheda 3

Oxygen Correction Factor = 15 %Vol

Part 4 Determination of the Valid Calibration Range

										Part 5. Variability Test		
Sample Number	Date	Time	Time	AMS Measured Signal	AMS Calibrated Value	Moisture Content	AMS O ₂ -content in dry flue gas	AMS Calibrated Value at Standard Conditions	SRM at Standard Conditions	Difference	Difference	Squared Difference
	dd/mm/yyyy	from hh:mm	to hh:mm	x _i mg m ⁻³	y _i mg m ⁻³	h _i %Vol	o _i %Vol	y _{i,s} mg m ⁻³	y _{i,s} mg m ⁻³	D _i = y _{i,s} - y _{i,s} mg m ⁻³	D _i - D̄ mg m ⁻³	(D _i - D̄) ² (mg m ⁻³) ²
1	12/12/2011	12.00	13.00	1,50	2,86	N/A	14,43	2,60	4,27	1,66	1,67	2,78
2	12/12/2011	13.00	14.00	1,10	2,45	N/A	14,40	2,23	3,11	0,89	0,89	0,79
3	12/12/2011	14.00	15.00	1,10	2,45	N/A	14,41	2,23	3,57	1,34	1,34	1,79
4	12/12/2011	15.00	16.00	0,00	1,34	N/A	14,34	1,21	1,41	0,20	0,20	0,04
5	12/12/2011	16.00	17.00	1,20	2,55	N/A	14,26	2,27	1,37	-0,90	-0,89	0,80
6	13/12/2011	18.00	19.00	0,20	1,54	N/A	15,12	1,58	1,78	0,20	0,20	0,04
7	13/12/2011	19.00	20.00	0,00	1,34	N/A	15,08	1,36	1,62	0,26	0,26	0,07
8	13/12/2011	20.00	21.00	2,70	4,07	N/A	15,21	4,21	4,82	0,61	0,61	0,37
9	13/12/2011	21.00	22.00	4,50	5,88	N/A	15,21	6,10	5,60	-0,50	-0,50	0,25
10	13/12/2011	22.00	23.00	4,40	5,78	N/A	15,21	6,00	5,48	-0,51	-0,51	0,26
11	14/12/2011	8.00	9.00	0,20	1,54	N/A	14,64	1,45	1,60	0,15	0,15	0,02
12	14/12/2011	9.00	10.00	0,10	1,44	N/A	14,60	1,35	0,94	-0,42	-0,42	0,17
13	14/12/2011	10.00	11.00	0,00	1,34	N/A	14,46	1,23	0,06	-1,17	-1,16	1,36
14	14/12/2011	11.00	12.00	0,00	1,34	N/A	14,50	1,24	0,25	-0,99	-0,99	0,97
15	14/12/2011	12.00	13.00	1,60	2,96	N/A	14,55	2,75	1,90	-0,85	-0,85	0,72
Maximum								6,10		0,00		10,44
								MAX		MEDIA		SOMMA

Standard Conditions: 0°C, 101.3 kPa, 273K, Dry Gas Basis, 15% Oxygen

Valid Calibration Range

 The calibration function is valid in the range from zero to y_{s,max} (i.e. the maximum calibrated AMS value at reference conditions) plus an extension of 10%.

 For this AMS the valid calibration range is from 0.0 mgm⁻³ to 6,71 mgm⁻³ at standard conditions

Part 5 Calculation of the Variability Test

Test of Variability

The variability is accepted if:

$$s_D \leq \sigma_o k_v$$

 where s_D is the standard deviation of the differences D_i

 σ_o is the uncertainty laid down by the authorities

 k_v is the test parameter

 The standard deviation s_D is given by

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2} = 0,86 \text{ mg m}^{-3}$$

The uncertainty laid down by the authorities is 10% of the ELV as a 95% confidence interval. So for the formula:

$$s_D \leq \sigma_o k_v$$

is calculated as:

$$\sigma_o = \%E / 1.96$$

$$= 1,020 \text{ mg m}^{-3}$$

 For fifteen measurements the k_v value is 0.9761. The test for variability then results in:

$$0,86 \text{ mg m}^{-3} < 1,02 \text{ mg m}^{-3} \times 0,9761$$

$$0,86 \text{ mg m}^{-3} < 1,00 \text{ mg m}^{-3}$$

The AMS passes the test

TURBOGAS - NO_x

Scheda 1

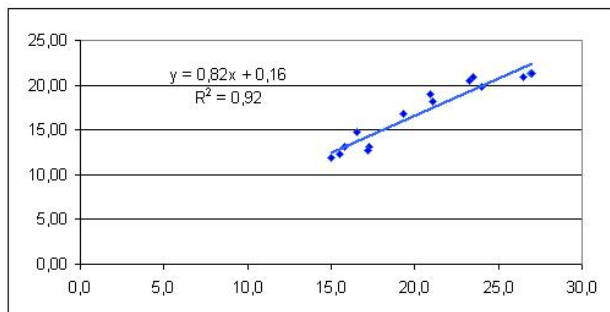
Part 1 Measurement Methods and Requirements

Note: The AMS in this example was measuring at standard conditions, therefore no conversion was required.

Parameter	NO _x
AMS Method	NDIR
Offset for AMS	0 mg/m ³
Full Scale of AMS	1600 mg/m ³
SRM Method	Chemiluminescenza
Emission Limit Value (ELV) for standard conditions (273K, 101.3 kPa, dry gas, 15% Oxygen)	30
Demands to percentage related to ELV	20%
Conditions of AMS Signal (& SRM value)	mg m ⁻³ , 273K, 101.3 kPa, dry gas basis, uncorrected for O ₂
Reference Conditions O ₂ (%)	15

Measurements for the QAL2 Test

Sample Number	Date	Time from	Time to	SRM value y _i	AMS Signal x _i
	dd/mm/yyyy	hh:mm	hh:mm	mg m ⁻³	mg m ⁻³
1	12/12/2011	12.00	13.00	19,87	24,0
2	12/12/2011	13.00	14.00	20,87	23,5
3	12/12/2011	14.00	15.00	18,23	21,1
4	12/12/2011	15.00	16.00	14,78	16,5
5	12/12/2011	16.00	17.00	19,05	20,9
6	13/12/2011	18.00	19.00	13,18	17,3
7	13/12/2011	19.00	20.00	12,76	17,2
8	13/12/2011	20.00	21.00	20,89	26,5
9	13/12/2011	21.00	22.00	21,24	26,9
10	13/12/2011	22.00	23.00	21,38	27,0
11	14/12/2011	8.00	9.00	12,23	15,5
12	14/12/2011	9.00	10.00	11,93	15,0
13	14/12/2011	10.00	11.00	13,09	15,8
14	14/12/2011	11.00	12.00	16,87	19,3
15	14/12/2011	12.00	13.00	20,56	23,3
Mean				17,13	20,65



TURBOGAS - NOx

Scheda 2

Part 2 Selection of Method A or B for the Calculation of the Calibration Function

Sample Number	Date	Time	Time	AMS Signal	SRM value	Moisture Content	SRM O ₂ -content in dry flue gas	SRM value at standard conditions				
	dd/mm/yyyy	hh:mm	hh:mm	x _i	y _i	h _i	o _i	y _{i,s}	x _i -x _{av}	y _i -y _{av}	(x _i -x _{av})(y _i -y _{av})	(x _i -x _{av}) ²
				mg m ⁻³	mg m ⁻³	%Vol	%Vol	mg m ⁻³				
1	12/12/2011	12.00	13.00	24,0	19,9	N/A	14,4	18,1	3,3	2,7	9,2	11,2
2	12/12/2011	13.00	14.00	23,5	20,9	N/A	14,4	18,9	2,8	3,7	10,7	8,1
3	12/12/2011	14.00	15.00	21,1	18,2	N/A	14,4	16,6	0,4	1,1	0,5	0,2
4	12/12/2011	15.00	16.00	16,5	14,8	N/A	14,3	13,3	-4,2	-2,4	9,8	17,3
5	12/12/2011	16.00	17.00	20,9	19,1	N/A	14,3	16,9	0,2	1,9	0,5	0,1
6	13/12/2011	18.00	19.00	17,3	13,2	N/A	15,1	13,5	-3,4	-3,9	13,2	11,2
7	13/12/2011	19.00	20.00	17,2	12,8	N/A	15,1	12,9	-3,5	-4,4	15,1	11,9
8	13/12/2011	20.00	21.00	26,5	20,9	N/A	15,2	21,6	5,8	3,8	22,0	34,2
9	13/12/2011	21.00	22.00	26,9	21,2	N/A	15,2	22,0	6,2	4,1	25,7	39,0
10	13/12/2011	22.00	23.00	27,0	21,4	N/A	15,2	22,2	6,3	4,2	27,0	40,3
11	14/12/2011	8.00	9.00	15,5	12,2	N/A	14,6	11,5	-5,2	-4,9	25,2	26,6
12	14/12/2011	9.00	10.00	15,0	11,9	N/A	14,6	11,2	-5,7	-5,2	29,4	32,0
13	14/12/2011	10.00	11.00	15,8	13,1	N/A	14,5	12,0	-4,9	-4,0	19,6	23,6
14	14/12/2011	11.00	12.00	19,3	16,9	N/A	14,5	15,6	-1,4	-0,3	0,4	1,8
15	14/12/2011	12.00	13.00	23,3	20,6	N/A	14,6	19,1	2,6	3,4	9,1	7,0
Average				20,7	17,1				SUM		217,2	264,4

Standard Conditions: 0°C, 101.3 kPa, 273K, Dry Gas Basis,

15 % Oxygen

It can be seen for the maximum and minimum values of the SRM at standard conditions that:

 $y_{s,max} = 22,17$ $y_{s,min} = 11,19$ and $y_{s,max} - y_{s,min} = 10,98$

 To investigate whether the difference ($y_{s,max} - y_{s,min}$) is greater than 15% of the ELV, the following calculation is carried out, where the ELV is based on standard conditions

$$\Delta y_{max} = 0.15 \text{ ELV}$$

$$= 0.15 \times 30 \text{ mg m}^{-3}$$

$$4,50$$

The difference is:

$$y_{s,max} - y_{s,min} = 11,0 - (4,50 \quad 15\% \text{ ELV})$$

Since the difference is greater than 15% of ELV, a and b are calculated by METHOD A

Part 3 Calculation of the Calibration Function

For METHOD A, the Calibration Function is described by:

$$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b} x_i$$

where The calibrated output of the AMS, uncorrected

 x_i = The AMS signal, uncorrected

$$\hat{b} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

$$\hat{a} = \bar{y} - \hat{b} \bar{x}$$

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i$$

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

The zero offset of the AMS is 0,00 mgm-3

METHOD A - The calibration function then becomes:

$$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b} x_i = 0,16 + 0,82 x_i$$

The calibrated output of the AMS

x_i = The AMS recorded signal

The requirements on the quality of this AMS is expressed as 20% of the daily ELV, which is given at standard conditions. Therefore, the values of the SRM and the calibrated AMS should now be converted to the same standard conditions as the ELV.

METHOD B - The calibration function then becomes:

$$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b} x_i = 0,00 + 0,83 x_i$$

The calibrated output of the AMS

x_i = The AMS recorded signal

The requirements on the quality of this AMS is expressed as 20% of the daily ELV, which is given at standard conditions. Therefore, the values of the SRM and the calibrated AMS should now be converted to the same standard conditions as the ELV.

TURBOGAS - NOx

Scheda 3

Oxygen Correction Factor = %Vol

Part 4 Determination of the Valid Calibration Range

Sample Number	Date	Time	Time	AMS Measured Signal	AMS Calibrated Value	Moisture Content	AMS O ₂ content in dry flue gas	AMS Calibrated Value at Standard Conditions	SRM at Standard Conditions	Difference	Difference	Squared Difference
	dd/mm/yyyy	from hh:mm	to hh:mm	x _i mg m ⁻³	y _i mg m ⁻³	h _i %Vol	o _i %Vol	y _{i,s} mg m ⁻³	y _{i,s} mg m ⁻³	D _i = y _{i,s} - y _{i,s} mg m ⁻³	D _i - D mg m ⁻³	(D _i - D) ² (mg m ⁻³) ²
1	12/12/2011	12.00	13.00	24,00	19,88	N/A	14,43	18,13	18,12	0,00	0,05	0,00
2	12/12/2011	13.00	14.00	23,50	19,47	N/A	14,40	17,67	18,95	1,27	1,32	1,75
3	12/12/2011	14.00	15.00	21,10	17,49	N/A	14,41	15,92	16,58	0,67	0,71	0,51
4	12/12/2011	15.00	16.00	16,50	13,72	N/A	14,34	12,34	13,30	0,95	1,00	1,01
5	12/12/2011	16.00	17.00	20,90	17,33	N/A	14,26	15,41	16,94	1,53	1,58	2,49
6	13/12/2011	18.00	19.00	17,30	14,37	N/A	15,12	14,68	13,46	-1,22	-1,17	1,37
7	13/12/2011	19.00	20.00	17,20	14,29	N/A	15,08	14,48	12,92	-1,55	-1,50	2,26
8	13/12/2011	20.00	21.00	26,50	21,93	N/A	15,21	22,72	21,64	-1,08	-1,03	1,06
9	13/12/2011	21.00	22.00	26,90	22,26	N/A	15,21	23,09	22,03	-1,05	-1,01	1,01
10	13/12/2011	22.00	23.00	27,00	22,34	N/A	15,21	23,17	22,17	-1,00	-0,95	0,91
11	14/12/2011	8.00	9.00	15,50	12,89	N/A	14,64	12,15	11,53	-0,62	-0,58	0,33
12	14/12/2011	9.00	10.00	15,00	12,48	N/A	14,60	11,70	11,19	-0,51	-0,47	0,22
13	14/12/2011	10.00	11.00	15,80	13,14	N/A	14,46	12,05	12,00	-0,05	0,00	0
14	14/12/2011	11.00	12.00	19,30	16,02	N/A	14,50	14,77	15,56	0,78	0,83	0,69
15	14/12/2011	12.00	13.00	23,30	19,30	N/A	14,55	17,95	19,11	1,17	1,21	1,5
							Maximum	23,17				
							MAX					
										MEDIA		
											SOMMA	15

Standard Conditions: 0°C, 101.3 kPa, 273K, Dry Gas Basis, 15% Oxygen

Valid Calibration Range

The calibration function is valid in the range from zero to y_{s,max} (i.e. the maximum calibrated AMS value at reference conditions) plus an extension of 10%.

For this AMS the valid calibration range is from 0.0 mgm⁻³ to 25,49 mgm⁻³ at standard conditions

Part 5 Calculation of the Variability Test

Test of Variability

The variability is accepted if:

$$s_D \leq \sigma_o k_v$$

where

s_D is the standard deviation of the differences D_i

σ_o is the uncertainty laid down by the authorities

k_v is the test parameter

The standard deviation s_D is given by

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2} = 1,04 \text{ mg m}^{-3}$$

The uncertainty laid down by the authorities is 20% of the ELV as a 95% confidence interval. So for the formula:

$$s_D \leq \sigma_o k_v$$

is calculated as:

$$\sigma_o = \%E / 1.96$$

$$= 3,061 \text{ mg m}^{-3}$$

For fifteen measurements the k_v value is 0.9761. The test for variability then results in:

$$1,04 \text{ mg m}^{-3} < 3,06 \text{ mg m}^{-3} \times 0,9761$$

$$1,04 \text{ mg m}^{-3} < 2,99 \text{ mg m}^{-3}$$

The AMS passes the test

7. Ulteriori elaborazioni di risultati – misurazioni parallele con materiali di riferimento

Vengono di seguito presentati i risultati ottenuti da successive verifiche effettuate sul parametro CO a seguito della determinazione della prima funzione di taratura, risultata in validità fino ad un valore inferiore quello del limite di legge ELV.

Le ulteriori elaborazioni hanno la finalità di estrapolare la funzione di taratura rispetto al ELV tramite utilizzo di materiali di riferimento in presenza di variazioni limitate dei risultati ottenuti dalle prove del AMS/SRM e se le concentrazioni misurate sono inferiori al valore limite di emissione, così come indicato dalla norma UNI EN 14181 al punto 6.3.

La determinazione della retta è effettuata sostituendo due coppie di valori AMS/SRM con due coppie di valori AMS/materiali certificati, estrapolati dalla verifica della linearità e di valore circa pari a quella del ELV previsto per il parametro (20 mg/Nmc).

Il test di variabilità è stato condotto considerando, nel calcolo dello scarto tipo σ_0 , un'incertezza dell'AMS pari al 10% dell'ELV (valore limite all'emissione), così come nel caso precedente.

Nelle schede successive vengono riportati i risultati delle elaborazioni così eseguite.

TURBOGAS - CO

Scheda 1

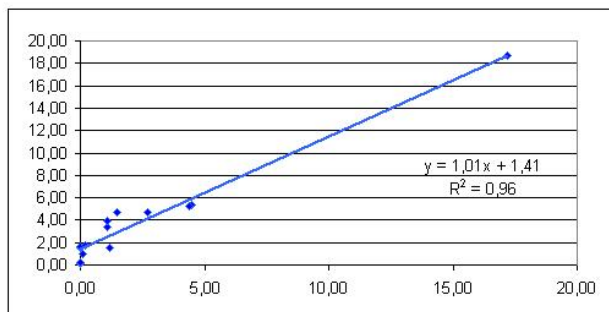
Part 1 Measurement Methods and Requirements

Note: The AMS in this example was measuring at standard conditions, therefore no conversion was required.

Parameter	CO
AMS Method	NDIR
Offset for AMS	0 mg/m ³
Full Scale of AMS	1200 mg/m ³
SRM Method	NDIR
Emission Limit Value (ELV) for standard conditions (273K, 101.3 kPa, dry gas, 15% Oxygen)	20
Demands to percentage related to ELV	10%
Conditions of AMS Signal (& SRM value)	mg m ⁻³ , 273K, 101.3 kPa, dry gas basis, uncorrected for O ₂
Reference Conditions O ₂ (%)	15

Measurements for the QAL2 Test

Sample Number	Date	Time from	Time to	SRM value y _i mg m ⁻³	AMS Signal x _i mg m ⁻³
	dd/mm/yyyy	hh:mm	hh:mm		
1	12/12/2011	12.00	13.00	4,68	1,50
2	12/12/2011	13.00	14.00	3,43	1,10
3	12/12/2011	14.00	15.00	3,92	1,10
4	12/12/2011	15.00	16.00	1,57	0,00
5	12/12/2011	16.00	17.00	1,54	1,20
6	13/12/2011	18.00	19.00	1,74	0,20
7	13/12/2011	19.00	20.00	1,60	0,00
8	13/12/2011	20.00	21.00	4,65	2,70
9	13/12/2011	21.00	22.00	5,40	4,50
10	13/12/2011	22.00	23.00	5,29	4,40
11	14/12/2011	8.00	9.00	1,70	0,20
12	14/12/2011	9.00	10.00	1,00	0,10
13	14/12/2011	10.00	11.00	0,07	0,00
14	14/12/2011	11.00	12.00	0,27	0,00
15	15/12/2011	-	-	18,70	17,20
Mean				3,70	2,28



TURBOGAS - CO

Scheda 2

Part 2 Selection of Method A or B for the Calculation of the Calibration Function

Sample Number	Date	Time from	Time to	AMS Signal	SRM value	Moisture Content	SRM O ₂ -content in dry flue gas	SRM value at standard conditions				
	dd/mm/yyyy	hh:mm	hh:mm	x _i mg m ⁻³	y _i mg m ⁻³	h _i %Vol	o _i %Vol	y _{i,s} mg m ⁻³	x _i -x _{av}	y _i -y _{av}	(x _i -x _{av})(y _i -y _{av})	(x _i -x _{av}) ²
1	12/12/2011	12.00	13.00	1,5	4,7	N/A	14,4	4,3	-0,8	1,0	-0,8	0,6
2	12/12/2011	13.00	14.00	1,1	3,4	N/A	14,4	3,1	-1,2	-0,3	0,3	1,4
3	12/12/2011	14.00	15.00	1,1	3,9	N/A	14,4	3,6	-1,2	0,2	-0,3	1,4
4	12/12/2011	15.00	16.00	0,0	1,6	N/A	14,3	1,4	-2,3	-2,1	4,9	5,2
5	12/12/2011	16.00	17.00	1,2	1,5	N/A	14,3	1,4	-1,1	-2,2	2,3	1,2
6	13/12/2011	18.00	19.00	0,2	1,7	N/A	15,1	1,8	-2,1	-2,0	4,1	4,3
7	13/12/2011	19.00	20.00	0,0	1,6	N/A	15,1	1,6	-2,3	-2,1	4,8	5,2
8	13/12/2011	20.00	21.00	2,7	4,7	N/A	15,2	4,8	0,4	0,9	0,4	0,2
9	13/12/2011	21.00	22.00	4,5	5,4	N/A	15,2	5,6	2,2	1,7	3,8	4,9
10	13/12/2011	22.00	23.00	4,4	5,3	N/A	15,2	5,5	2,1	1,6	3,4	4,5
11	14/12/2011	8.00	9.00	0,2	1,7	N/A	14,6	1,6	-2,1	-2,0	4,2	4,3
12	14/12/2011	9.00	10.00	0,1	1,0	N/A	14,6	0,9	-2,2	-2,7	5,9	4,8
13	14/12/2011	10.00	11.00	0,0	0,1	N/A	14,5	0,1	-2,3	-3,6	8,3	5,2
14	14/12/2011	11.00	12.00	0,0	0,3	N/A	14,5	0,3	-2,3	-3,4	7,8	5,2
15	15/12/2011	-	-	17,2	18,7	N/A	14,6	17,4	14,9	15,0	223,7	222,6
Average				2,3	3,7				SUM		272,8	271,0

Standard Conditions: 0°C, 101.3 kPa, 273K, Dry Gas Basis,

15 % Oxygen

It can be seen for the maximum and minimum values of the SRM at standard conditions that:

 y_{s,max} = 17,39 y_{s,min} = 0,06 and y_{s,max} - y_{s,min} = 17,32

 To investigate whether the difference (y_{s,max} - y_{s,min}) is greater than 15% of the ELV, the following calculation is carried out, where the ELV is based on standard conditions

$$\Delta y_{\max} = 0.15 \text{ ELV} = 0.15 \times 20 \text{ mg m}^{-3} = 3,00$$

The difference is:

$$y_{s,\max} - y_{s,\min} = 17,3 - (3,00 \text{ } 15\% \text{ ELV})$$

Since the difference is greater than 15% of ELV, a and b are calculated by METHOD A

Part 3 Calculation of the Calibration Function

For METHOD A, the Calibration Function is described by:

$$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b} x_i$$

where

The calibrated output of the AMS, uncorrected

 x_i = The AMS signal, uncorrected

$$\hat{b} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

$$\hat{a} = \bar{y} - \hat{b} \bar{x}$$

And

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i$$

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

The zero offset of the AMS is 0,00 mgm-3

METHOD A - The calibration function then becomes:

$$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b} x_i$$

$$= 1,41 + 1,01 x_i$$

The calibrated output of the AMS

 x_i = The AMS recorded signal

The requirements on the quality of this AMS is expressed as 10% of the daily ELV, which is given at standard conditions. Therefore, the values of the SRM and the calibrated AMS should now be converted to the same standard conditions as the ELV.

METHOD B - The calibration function then becomes:

$$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b} x_i$$

$$= 0,00 + 1,62 x_i$$

The calibrated output of the AMS

 x_i = The AMS recorded signal

The requirements on the quality of this AMS is expressed as 10% of the daily ELV, which is given at standard conditions. Therefore, the values of the SRM and the calibrated AMS should now be converted to the same standard conditions as the ELV.

TURBOGAS - CO

Scheda 3

 Oxygen Correction Factor = 15 %Vol
Part 4 Determination of the Valid Calibration Range

										Part 5. Variability Test			
Sample Number	Date	Time	Time	AMS Measured Signal	AMS Calibrated Value	Moisture Content	AMS O ₂ -content in dry flue gas	AMS Calibrated Value at Standard Conditions	SRM at Standard Conditions	Difference	Difference	Squared Difference	
	dd/mm/yyyy	from hh:mm	to hh:mm	x _i mg m ⁻³	y _i mg m ⁻³	h _i %Vol	o _i %Vol	y _{i,s} mg m ⁻³	y _{i,s} mg m ⁻³	D _i = y _{i,s} -y _{i,s} mg m ⁻³	D _i - D̄ mg m ⁻³	(D _i - D̄) ² (mg m ⁻³) ²	
1	12/12/2011	12.00	13.00	1,50	2,92	N/A	14,43	2,66	4,27	1,61	1,61	2,59	
2	12/12/2011	13.00	14.00	1,10	2,52	N/A	14,40	2,28	3,11	0,83	0,83	0,69	
3	12/12/2011	14.00	15.00	1,10	2,52	N/A	14,41	2,29	3,57	1,28	1,28	1,64	
4	12/12/2011	15.00	16.00	0,00	1,41	N/A	14,34	1,27	1,41	0,14	0,15	0,02	
5	12/12/2011	16.00	17.00	1,20	2,62	N/A	14,26	2,33	1,37	-0,95	-0,95	0,90	
6	13/12/2011	18.00	19.00	0,20	1,61	N/A	15,12	1,64	1,78	0,13	0,14	0,02	
7	13/12/2011	19.00	20.00	0,00	1,41	N/A	15,08	1,43	1,62	0,19	0,20	0,04	
8	13/12/2011	20.00	21.00	2,70	4,13	N/A	15,21	4,28	4,82	0,54	0,55	0,30	
9	13/12/2011	21.00	22.00	4,50	5,94	N/A	15,21	6,16	5,60	-0,56	-0,56	0,31	
10	13/12/2011	22.00	23.00	4,40	5,84	N/A	15,21	6,06	5,48	-0,57	-0,57	0,32	
11	14/12/2011	8.00	9.00	0,20	1,61	N/A	14,64	1,52	1,60	0,09	0,09	0,01	
12	14/12/2011	9.00	10.00	0,10	1,51	N/A	14,60	1,41	0,94	-0,48	-0,48	0,23	
13	14/12/2011	10.00	11.00	0,00	1,41	N/A	14,46	1,29	0,06	-1,23	-1,22	1,50	
14	14/12/2011	11.00	12.00	0,00	1,41	N/A	14,50	1,30	0,25	-1,05	-1,04	1,09	
15	15/12/2011	-	-	17,20	18,73	N/A	14,55	17,41	17,39	-0,02	-0,02	0,00	
Maximum								17,41		0,00			9,67
MAX								MEDIA		SOMMA			

Standard Conditions: 0°C, 101.3 kPa, 273K, Dry Gas Basis, 15% Oxygen

Valid Calibration Range

 The calibration function is valid in the range from zero to y_{s,max} (i.e. the maximum calibrated AMS value at reference conditions) plus an extension of 10%.

 For this AMS the valid calibration range is from 0,0 mgm⁻³ to 19,15 mgm⁻³ at standard conditions

Part 5 Calculation of the Variability Test
Test of Variability

The variability is accepted if:

$$s_D \leq \sigma_o k_v$$

where

 s_D is the standard deviation of the differences D_i

 σ_o is the uncertainty laid down by the authorities

 k_v is the test parameter

 The standard deviation s_D is given by

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2} = 0,83 \text{ mg m}^{-3}$$

The uncertainty laid down by the authorities is 10% of the ELV as a 95% confidence interval. So for the formula:

$$s_D \leq \sigma_o k_v$$

is calculated as:

$$\sigma_o = \%E / 1.96$$

$$= 1,020 \text{ mg m}^{-3}$$

 For fifteen measurements the k_v value is 0.9761. The test for variability then results in:

$$0,83 \text{ mg m}^{-3} < 1,02 \text{ mg m}^{-3} \times 0,9761$$

$$0,83 \text{ mg m}^{-3} < 1,00 \text{ mg m}^{-3}$$

The AMS passes the test

8. Conclusioni

Dalla disamina delle prove effettuate presso le sezioni di monitoraggio dell'impianto della centrale termoelettrica di Leinì (TO) è stato possibile definire, per ogni parametro monitorato, la funzione di calibrazione ed il relativo campo di validità, nonché verificare la rispondenza dell'AMS al test di variabilità così come definito dalla Norma UNI EN 14181.

Per tutti i misurandi è stata definita la funzione di validità ed eseguito il test di variabilità della funzione stessa.

Per la CO la funzione risulta verificata, anche se le misurazioni rientrano nell'intorno del 2% del Fondo Scala della strumentazione installata ed impiegata per la validazione. Tali valori sono dello stesso ordine di grandezza dell'incertezza di misura della tecnica analitica e pertanto non possono essere considerati sufficientemente rappresentativi. Si segnala pertanto che la retta non risulta applicabile per questo misurando.

A seguito di ciò, è stata eseguita una ulteriore elaborazione così come descritto al punto 7 che comunque restituisce un test di variabilità positivo con la retta estesa ad un intervallo maggiore.

Vengono riportati nelle seguenti tabelle alcuni dati riassuntivi dei controlli eseguiti:

MISURANDO	CO	NOX	CO Esteso
Funzione di calibrazione	1,34 +1,01X	0,16 + 0,82X	1,41 + 1,01X
Metodo utilizzato	Metodo A	Metodo A	Metodo A
Range di validità	0 – 6,71 mg/mc	0 – 25,49 mg/mc	0 – 19,15 mg/mc
Requisiti per la percentuale relativa al ELV	10%	20%	10%
Valore del ELV relativo al requisito percentuale	2 mg/mc	6 mg/mc	2 mg/mc
Intervallo di confidenza sperimentale % ELV	8,46 %	6,78 %	8,15 %
Intervallo di confidenza sperimentale assoluto	1,69 mg/mc	2,03 mg/mc	1,63 mg/mc

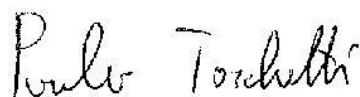
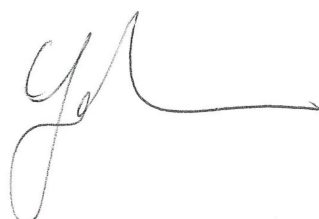
Si ricorda che la Norma UNI EN 14181 prevede che debba essere eseguito un procedimento QAL2, per tutti i misurandi, almeno una volta ogni 5 anni per ogni AMS o più frequentemente, se richiesto dalla legislazione o dall'autorità competente.

Il procedimento QAL2 dovrebbe inoltre essere ripetuto a seguito di variazioni sostanziali nel funzionamento dell'impianto o dell'introduzione di nuovi macchinari, oppure a seguito di variazioni sostanziali o sostituzioni/riparazioni degli analizzatori che influenzino in misura significativa i risultati ottenuti.

Redatto da
Ing. Paolo Tarchetti

Verificato da
Dott. Carlo Gallo

Approvato da
Ing. Luca Spinelli


ALLEGATO1

Certificati bombole calibrazione strumentazione da campo

ALLEGATO2

Certificato di Accreditamento

UNI EN 17025