

TARATURA E VALIDAZIONE DEL SISTEMA AUTOMATICO DI MISURA

QAL2 REPORT

SECONDO LA “GUIDA TECNICA PER I GESTORI DEI SISTEMI DI
MONITORAGGIO IN CONTINUO DELLE EMISSIONI IN ATMOSFERA
(SME)” AGG.2012

CALDAIA AUSILIARIA

ROSELECTRA S.p.A.
Rosignano Solvay (LI)

ADDENDUM_Febbraio 2014

ADDENDUM

Il presente documento rappresenta un addendum del Report QAL2 emesso, in data 03/04/2013, cfr. 093c/13/EA.

Il presente addendum contiene la nuova elaborazione della retta di taratura per i parametri CO e NO_x della caldaia ausiliaria, presso lo stabilimento di Rosignano Solvay (LI); elaborata sulla base delle indicazioni riportate nella “Guida tecnica per i gestori dei Sistemi di Monitoraggio in continuo delle Emissioni in atmosfera (SME)”- *agg.2012*.

SCHEDA TECNICA - FUNZIONE DI TARATURA E TEST DI VARIABILITÀ

Di seguito vengono riportati i fogli di calcolo della funzione di taratura per i parametri CO ed NO_x sottoposti al test, corredati dei relativi grafici.

Come indicato al § 6.5. della UNI EN 14181:2005, ove sia richiesta una maggiore confidenza nella prestazione dell'AMS all'ELV quando le emissioni dell'impianto non rientrano nell'intervallo di taratura valido, *“devono essere utilizzati materiali di riferimento a zero e a una concentrazione vicina a ELV, dove disponibili, come parte del procedimento di taratura per confermare l'idoneità dell'extrapolazione lineare”*. Ai sensi della norma tecnica di riferimento, la suddetta estrapolazione potrà essere applicata ove lo scarto tra il valore misurato tarato dell'AMS e SRM a zero è inferiore al 10% di ELV e lo scarto tra il valore misurato tarato di AMS e SRM ad ELV è inferiore all'incertezza massima stabilita dal legislatore (vedi verifica a zero e a ELV).

In caso di mancato rispetto di una delle due condizioni sopra esposte, la retta QAL2 potrà essere integrata con punti desunti dalla verifica di linearità strumentale. Tali valori non possono essere utilizzati per valutare la validità del range di taratura valido. (cfr. pr EN 14181:2012 § 6.4.3.).

Per i parametri in questione, si è proceduto:

- lì dove la retta calcolata ha avuto un errore attorno al limite di legge superiore all'incertezza specifica in legislazione (vedi verifica ad ELV), la curva di taratura con ELV è stata integrata con il valore prossimo ad ELV ottenuto con standard, con verifica del 10% di C_{max}; essendo tale valore inferiore a $(1,96 \cdot \sigma_0)$, la validità del range diventa automaticamente estesa tra 0 e $(C_{\max} + 1,96 \cdot \sigma_0)$ come riportato nella “Guida tecnica per i gestori dei Sistemi di Monitoraggio in continuo delle Emissioni in atmosfera (SME)”- *agg.2012* - nel cfr. 14.6.3.

Di seguito vengono riportati i fogli di calcolo della funzione di taratura per tutti i parametri sottoposti al test, corredati dei relativi grafici.

Per redazione
Dott. Enrico Agostini

Il Responsabile del Laboratorio
Ordine dei Chimici del Lazio – Umbria – Abruzzo – Molise
Iscrizione n.2012
Documento con firma digitale ai sensi della normativa vigente
Dr. Fernando Conti

Elaborazioni con estrapolazione al limite per il parametro CO									
Parametro	Guadagno	Offset	Tipo Elaborazione	Range di validità	Unità di misura della grandezza "tarata"	Intervallo di confidenza sperimentale			
						Valore limite in emissione (mg/Nm ³ ,gas secco,3%O ₂)	Limite intervallo di confidenza (% ELV)	% ELV Sperimentale	Valore (mg/Nm ³ ,gas secco,3%O ₂)
CO	1,00	-3,01	A	0 - 84,13*	mg/Nm ³ ,gas secco,O ₂ processo	100***	10**	5,51	5,51

(*) Se il 10% di Cmax risulti inferiore a $(1,96 \cdot \sigma_0)$, la validità del range viene automaticamente estesa tra 0 e $(C_{max} + 1,96 \cdot \sigma_0)$.

(**) Valore desunto dal D.Lgs. n. 133/05 in quanto il D.Lgs. n.152/2006 non stabilisce un intervallo di confidenza limite per il monossido di carbonio

(***) Il Decreto di rinnovo AIA della Centrale Roselectra (decreto AIA DVA-DEC-2011-0000041 del 14/02/2011) non ha fissato un valore limite in emissione per il CO pertanto per tale parametro è stato preso il valore limite per gli impianti di combustione a gas naturale sopra 50 MW imposto dalla direttiva I.E.D. Industrial Emissions Directive.

VERIFICA A ZERO

ELV	Intervallo di confidenza limite (% ELV)	Funzione di taratura (QAL2)	Concentrazione gas riferimento per verifica estrapolazione lineare (mg/Nm3, base secca, rif. 0% O ₂)	Risposta strumentale AMS (mg/Nm3, base secca, rif. 0% O ₂)	Deviazione a ZERO	Esito (positivo se la deviazione è < 10% ELV)
100	10	$y_i = 0,90 \quad x_i + -0,40$	0,00	0,00	0,34	POSITIVO

VERIFICA A ELV

ELV	Intervallo di confidenza limite (% ELV)	Intervallo di confidenza limite (mg/Nm3, base secca, rif. O ₂)	Funzione di taratura (QAL2)	Concentrazione gas riferimento per verifica estrapolazione lineare (mg/Nm3, base secca, rif. 0% O ₂)	Risposta strumentale AMS (mg/Nm3, base secca, rif. 0% O ₂)	Deviazione a ELV	Esito
100	10	5,10	$y_i = 0,90 \quad x_i + -0,40$	120,00	119,70	10,86	NEGATIVO

ROSELECTRA S.p.A. Via Piave, 6 Rosignano Solvay (LI)	Parametro: CO	Elaborazioni effettuate secondo: UNI EN 14181:2005 - Con estensione al limite - Ad. alla "Guida Tecnica per i gestori dei sistemi di Monitoraggio in continuo delle Emissioni in atmosfera SME" - agg.2012
--	-------------------------	--

CAMPIONAMENTO		SISTEMA DI RIFERIMENTO (SRM)						SISTEMA AUTOMATICO DI MISURA (AMS)						SCOSTAMENTO		
Data e ora inizio campionamento:	Durata (minuti)	y _i (mg/Nm ³)	T °C	P mbar	H ₂ O %(v/v)	O ₂ %(v/v)	y _{i,s,ref} (mg/Nm ³ _{s,ref})	x _i (mg/Nm ³)	y _i (mg/Nm ³)	T °C	P mbar	H ₂ O %(v/v)	O ₂ %(v/v)	y _{i,s,ref} (mg/Nm ³ _{s,ref})	D _i (mg/Nm ³ _{s,ref})	(D _i -D _{medio}) ² (mg/Nm ³ _{s,ref}) ²
25/02/2013 16.10	60	32,96	0,00	1013,25	0,00	6,17	40,01	35,75	32,74	0,00	1013,25	0,00	6,68	41,16	-1,15	0,30
25/02/2013 20.10	60	41,07	0,00	1013,25	0,00	6,37	50,54	42,86	39,85	0,00	1013,25	0,00	6,89	50,82	-0,28	0,10
26/02/2013 10.30	60	1,97	0,00	1013,25	0,00	4,39	2,13	0,02	-2,99	0,00	1013,25	0,00	3,93	-3,15	5,28	34,57
26/02/2013 11.30	60	1,49	0,00	1013,25	0,00	4,61	1,64	0,53	-2,48	0,00	1013,25	0,00	4,45	-2,70	4,34	24,40
26/02/2013 12.30	60	25,00	0,00	1013,25	0,00	7,03	32,21	27,93	24,92	0,00	1013,25	0,00	6,93	31,88	0,33	0,86
26/02/2013 13.30	60	27,65	0,00	1013,25	0,00	7,01	35,57	31,70	28,69	0,00	1013,25	0,00	6,88	36,57	-1,00	0,16
26/02/2013 14.30	60	21,29	0,00	1013,25	0,00	6,69	26,78	22,83	19,82	0,00	1013,25	0,00	6,54	24,68	2,10	7,29
26/02/2013 16.30	60	19,44	0,00	1013,25	0,00	6,67	24,41	27,26	24,25	0,00	1013,25	0,00	6,57	30,26	-5,85	27,56
27/02/2013 09.00	60	24,43	0,00	1013,25	0,00	6,44	30,19	29,48	26,47	0,00	1013,25	0,00	6,49	32,84	-2,65	4,20
27/02/2013 10.00	60	19,07	0,00	1013,25	0,00	6,35	23,44	21,74	18,73	0,00	1013,25	0,00	6,43	23,14	0,30	0,81
27/02/2013 11.00	60	28,82	0,00	1013,25	0,00	6,71	36,29	32,55	29,54	0,00	1013,25	0,00	6,73	37,26	-0,97	0,14
27/02/2013 12.10	60	34,25	0,00	1013,25	0,00	6,97	43,94	39,65	36,64	0,00	1013,25	0,00	6,97	47,02	-3,08	6,15
27/02/2013 13.10	60	32,82	0,00	1013,25	0,00	6,64	41,12	38,55	35,54	0,00	1013,25	0,00	6,63	44,53	-3,41	7,90
28/02/2013 09.00	60	54,85	0,00	1013,25	0,00	7,60	73,70	57,31	54,30	0,00	1013,25	0,00	7,81	74,13	-0,43	0,03
28/02/2013 10.00	60	26,82	0,00	1013,25	0,00	6,75	33,87	31,77	28,76	0,00	1013,25	0,00	6,80	36,46	-2,59	3,96
N.A.	N.A.	120,00	0,00	1013,25	0,00	0,00	102,86	119,70	116,69	0,00	1013,25	0,00	0,00	100,02		

Media y_i:
32,00

Media segnale:
34,98

Media D_i:
-0,60

y _{i,s,ref,max} -y _{i,s,ref,min}	101,22	mg/Nm ³
Valore limite in emissione	100	mg/Nm ³ _{s,ref}
15% ELV	15	mg/Nm ³ _{s,ref}
Limite intervallo di confidenza	10	%
Intervallo di confidenza sperimentale % ELV	5,51	%
Intervallo di confidenza sperimentale assoluto	5,51	(mg/Nm ³ _{s,ref})
Segnale analizzatore a zero	0,00	mg/Nm ³
Ossigeno di riferimento	3	%(v/v)

LEGENDA	
y _i	= i-esimo valore SRM (mg/Nm³ su base secca)
x _i	= i-esimo valore AMS (mg/Nm³ su base secca)
y _{i,s,ref}	= i-esimo valore SRM in condizioni standard e riferito all'3% di O ₂
y _i	= i-esimo valore AMS tarato
y _{i,s,ref}	= i-esimo valore AMS tarato in condizioni standard e riferito all'3 % di O ₂
D _i	= y _{i,s,ref} - y _{i,s,ref}
D _{medio}	= media degli scostamenti D _i
S _d	= Deviazione standard degli scostamenti D _i
σ ₀	= Incertezza fornita dal legislatore espressa come % del valore limite (σ = P-E/1,96)
k _α	= parametro di test ottenuto da un test χ² con un valore di β del 50%
(*) Se il 10% di Cmax risulti inferiore a (1,96*σ0), la validità del range viene automaticamente estesa tra 0 e (Cmax+1,96*σ0)	
Livello emissivo ottenuto tramite bombola di gas standard a titolo noto	

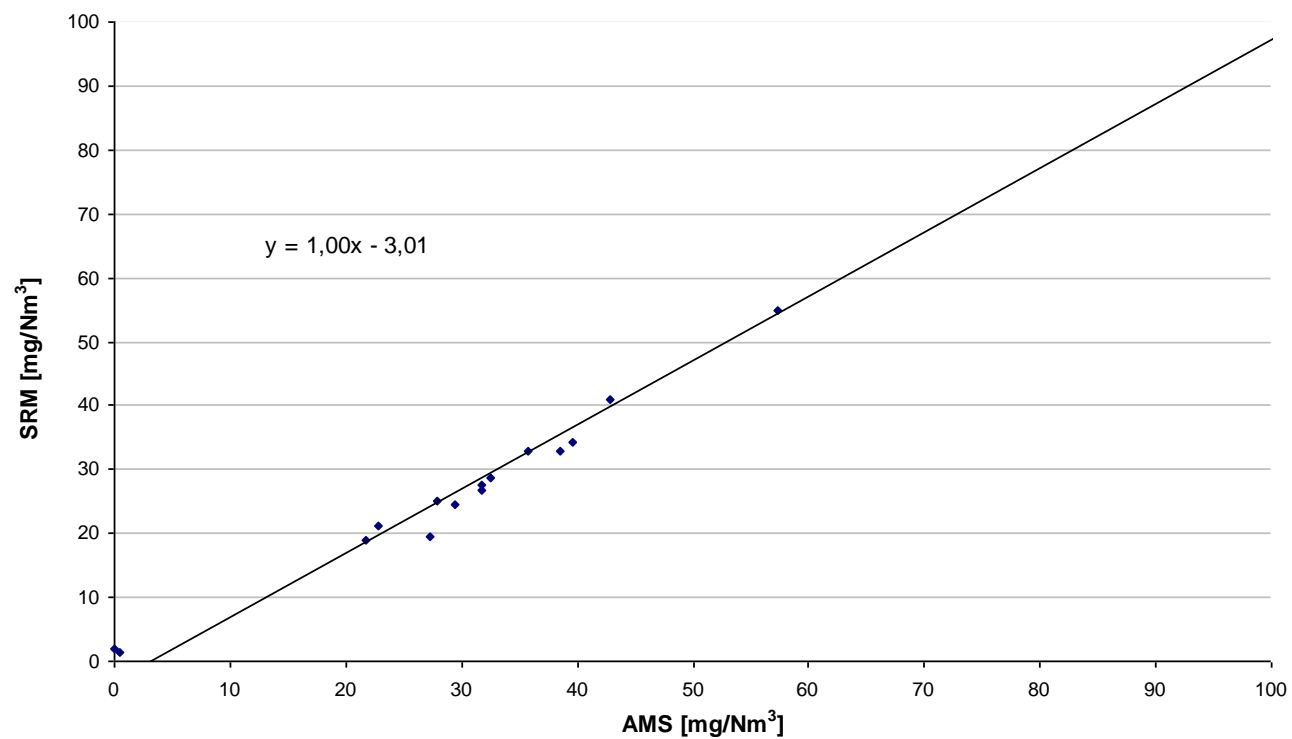
Equazione della funzione di taratura:	
y_i = 1,00	x_i -3,01
Tipo elaborazione A	

Range di taratura valido (*):	
0,00	≤ y_{s,ref} ≤ 84,13

Test di variabilità	
S _d	= 2,81
k _α	= 0,978
σ ₀	= 5,10
σ ₀ *k _v	= 4,99
ESITO TEST	POSITIVO

Analisi eseguite da: ECO CHIMICA ROMANA S.r.l. Via Morsasco, 71 00166 Roma	Analizzatore: Siemens Ultramat 6	Punto di emissione: Camino Caldaia ausiliaria	Riferimento: Rapporto di prova n° 13/100/1 Roma, 03/04/2013 Pagina 1 di 1
---	--	---	---

UNI EN 14181:2005
Funzione di taratura parametro CO
- Elaborazione di tipo A con estensione al limite -



Elaborazioni con estrapolazione al limite per il parametro NOx									
Parametro	Guadagno	Offset	Tipo Elaborazione	Range di validità	Unità di misura della grandezza "tarata"	Intervallo di confidenza sperimentale			
						Valore limite in emissione (mg/Nm ³ ,gas secco,3%O ₂)	Limite intervallo di confidenza (% ELV)	% ELV Sperimentale	Valore (mg/Nm ³ ,gas secco,3%O ₂)
NOx	0,98	-0,43	A	0 - 110,70*	mg/Nm ³ ,gas secco,O ₂ processo	150	20	3,93	5,90

(*) Se il 10% di Cmax risulti inferiore a $(1,96 \cdot \sigma_0)$, la validità del range viene automaticamente estesa tra 0 e $(C_{max} + 1,96 \cdot \sigma_0)$.

VERIFICA A ZERO

ELV	Intervallo di confidenza limite (% ELV)	Funzione di taratura (QAL2)	Concentrazione gas riferimento per verifica estrapolazione lineare (mg/Nm3, base secca, rif. 0% O ₂)	Risposta strumentale AMS (mg/Nm3, base secca, rif. 0% O ₂)	Deviazione a ZERO	Esito (positivo se la deviazione è < 10% ELV)
150	20	$y_i = 0,98 x_i + -0,43$	0,00	0,00	0,37	POSITIVO

VERIFICA A ELV

ELV	Intervallo di confidenza limite (% ELV)	Intervallo di confidenza limite (mg/Nm3, base secca, rif. O ₂)	Funzione di taratura (QAL2)	Concentrazione gas riferimento per verifica estrapolazione lineare (mg/Nm3, base secca, rif. 0% O ₂)	Risposta strumentale AMS (mg/Nm3, base secca, rif. 0% O ₂)	Deviazione a ELV	Esito
150	20	15,31	$y_i = 0,98 x_i + -0,43$	162,00	159,42	5,31	POSITIVO

ROSELECTRA S.p.A. Via Piave, 6 Rosignano Solvay (LI)	Parametro: NO_x	Elaborazioni effettuate secondo: UNI EN 14181:2005 - Ad. alla "Guida Tecnica per i gestori sei sistemi di Monitoraggio in contiuono delle Emissioni in atmosfera SME" - agg.2012
--	---	--

CAMPIONAMENTO		SISTEMA DI RIFERIMENTO (SRM)						SISTEMA AUTOMATICO DI MISURA (AMS)						SCOSTAMENTO															
Data e ora inizio campionamento:	Durata campionamento: (minuti)	T		P		H ₂ O		O ₂		y _{i,s,rif}		x _i		y _i		T		P		H ₂ O		O ₂		y _{i,s,ref}		D _i		(D _i -D _{medio}) ²	
		(mg/Nm ³)	°C	mbar		%(v/v)	%(v/v)	(mg/Nm ³ _{s,ref})	(mg/Nm ³)	(mg/Nm ³)	°C	mbar	%(v/v)	%(v/v)	(mg/Nm ³ _{s,ref})	(mg/Nm ³)	(mg/Nm ³)	°C	mbar	%(v/v)	%(v/v)	(mg/Nm ³ _{s,ref})	(mg/Nm ³)	(mg/Nm ³)	(mg/Nm ³ _{s,ref})	(mg/Nm ³ _{s,ref})	(mg/Nm ³ _{s,ref})	(mg/Nm ³ _{s,ref})	
25/02/2013 16.10	60	48,79	0,00	1013,25	0,00	6,17	59,22	46,55	45,19	0,00	1013,25	0,00	6,68	56,80	2,42	7,08													
25/02/2013 20.10	60	41,55	0,00	1013,25	0,00	6,37	51,13	46,80	45,43	0,00	1013,25	0,00	6,89	57,94	-6,81	43,16													
26/02/2013 10.30	60	75,93	0,00	1013,25	0,00	4,39	82,27	78,52	76,52	0,00	1013,25	0,00	3,93	80,70	1,57	3,28													
26/02/2013 11.30	60	73,26	0,00	1013,25	0,00	4,61	80,45	75,83	73,89	0,00	1013,25	0,00	4,45	80,38	0,07	0,10													
26/02/2013 12.30	60	51,34	0,00	1013,25	0,00	7,03	66,16	50,04	48,61	0,00	1013,25	0,00	6,93	62,18	3,98	17,81													
26/02/2013 13.30	60	51,44	0,00	1013,25	0,00	7,01	66,17	50,43	48,99	0,00	1013,25	0,00	6,88	62,45	3,72	15,68													
26/02/2013 14.30	60	51,67	0,00	1013,25	0,00	6,69	64,99	52,87	51,38	0,00	1013,25	0,00	6,54	63,96	1,03	1,61													
26/02/2013 16.30	60	52,34	0,00	1013,25	0,00	6,67	65,72	52,50	51,02	0,00	1013,25	0,00	6,57	63,66	2,06	5,29													
27/02/2013 09.00	60	51,46	0,00	1013,25	0,00	6,44	63,60	53,49	51,99	0,00	1013,25	0,00	6,49	64,50	-0,90	0,44													
27/02/2013 10.00	60	56,55	0,00	1013,25	0,00	6,35	69,48	57,73	56,14	0,00	1013,25	0,00	6,43	69,36	0,12	0,13													
27/02/2013 11.00	60	51,33	0,00	1013,25	0,00	6,71	64,64	52,76	51,28	0,00	1013,25	0,00	6,73	64,69	-0,05	0,04													
27/02/2013 12.10	60	47,98	0,00	1013,25	0,00	6,97	61,56	49,82	48,39	0,00	1013,25	0,00	6,97	62,09	-0,53	0,08													
27/02/2013 13.10	60	43,59	0,00	1013,25	0,00	6,64	54,63	48,33	46,94	0,00	1013,25	0,00	6,63	58,81	-4,18	15,52													
28/02/2013 09.00	60	41,44	0,00	1013,25	0,00	7,60	55,69	44,69	43,36	0,00	1013,25	0,00	7,81	59,19	-3,50	10,63													
28/02/2013 10.00	60	48,28	0,00	1013,25	0,00	6,75	60,99	51,63	50,17	0,00	1013,25	0,00	6,80	63,59	-2,60	5,57													
Media y _i :		Media segnale:						Media D _i :						Media D _i :		Σ(D _i -D _{medio}) ²													
52,46		54,13						-0,24						126,42															

y _{i,s,rif,max} -y _{i,s,rif,min}	31,14	mg/Nm ³
Valore limite in emissione (ELV)	150	mg/Nm ³ _{s,rif}
15% ELV	22,50	mg/Nm ³ _{s,rif}
Limite intervallo di confidenza	20	%
Intervallo di confidenza sperimentale % ELV	3,93	%
Intervallo di confidenza sperimentale assoluto	5,90	(mg/Nm ³ _{s,rif})
Segnale analizzatore a zero	0,00	mg/Nm ³
Ossigeno di riferimento	3	%(v/v)

LEGENDA	
y _i	= i-esimo valore SRM (mg/Nm ³ su base secca)
x _i	= i-esimo valore AMS (mg/Nm ³ su base secca)
y _{i,s,rif}	= i-esimo valore SRM in condizioni standard e riferito all'3 % di O ₂
y _i	= i-esimo valore AMS tarato
y _{i,s,rif}	= i-esimo valore AMS tarato in condizioni standard e riferito all'3 % di O ₂
D _i	= y _{i,s,rif} - y _{i,s,rif}
D _{medio}	= media degli scostamenti D _i
S _d	= Deviazione standard degli scostamenti D _i
σ ₀	= Incertezza fornita dal legislatore espressa come % del valore limite (σ = P.E/1,96)
k _v	= parametro di test ottenuto da un test χ ² con un valore di β del 50%
(*) Se il 10% di Cmax risulti inferiore a (1,96*σ ₀), la validità del range viene automaticamente estesa tra 0 e (Cmax+1,96*σ ₀)	

Equazione della funzione di taratura:	
y_i = 0,98	x_i -0,43
Tipo elaborazione A	

Range di taratura valido (*):	
0,00	≤ y_{s,rif} ≤ 110,70

Test di variabilità	
S _d =	3,00
k _v =	0,98
σ ₀ =	15,31
σ ₀ ·k _v =	14,94
ESITO TEST	POSITIVO

Analisi eseguite da: ECO CHIMICA ROMANA S.r.l. Via Morsasco, 71 00166 Roma	Analizzatore: Siemens Ultramat 6	Punto di emissione: Camino Caldaia ausiliaria	Riferimento: Rapporto di prova n° 13/100/1 Roma, 03/04/2013 Pagina 1 di 1
---	--	---	---

UNI EN 14181:2005
Funzione di taratura parametro NOx

- Elaborazione di tipo A -

