

# **TARATURA E VALIDAZIONE DEL SISTEMA AUTOMATICO DI MISURA**

## **QAL2 REPORT**

**Rapporto di Prova n. 18/100/00 del 09-05-2018**

effettuato per conto di

**ALMA PETROLI S.P.A.**  
**Stabilimento di Ravenna (RA)**

**Caldaia BONO (E02)**

**Marzo 2018**

## INDICE

<b>SCHEDE TECNICHE</b>	<b>Numero</b>
DEFINIZIONI E ABBREVIAZIONI	1
PROCEDURA DI CALCOLO	2
DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO	3
CONDIZIONI OPERATIVE DELL'IMPIANTO	4
LABORATORIO DI ANALISI E PERSONALE	5
SISTEMA DI MISURA AUTOMATICO (AMS)	6
SISTEMA DI MISURA DI RIFERIMENTO (SRM)	7
NORME E METODI DI RIFERIMENTO	8
REPORT TEST FUNZIONALE E TEST DI LINEARITA'	9
PROVA DI VARIABILITÀ E VALIDITÀ DELLA FUNZIONE DI TARATURA	10
RAPPORTI DI PROVA	11

Le informazioni relative alla descrizione dell'impianto, alle condizioni di esercizio nonché alla configurazione del sistema automatico di misura oggetto delle verifiche riportate nel presente documento, sono state fornite dal committente.

Tale Report riguarda unicamente il Sistema di Misura Automatico (AMS) sottoposto a Taratura e non può essere riprodotto parzialmente, salvo approvazione scritta del laboratorio Eco Chimica Romana S.r.l.

Per redazione  
**Dott.ssa Veronica Gallo**

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**

## PREMESSA

La Società ALMA Petroli S.p.A. ha incaricato la Società ECO CHIMICA ROMANA S.r.l. di provvedere alla verifica, ai sensi del D. Lgs. N° 46/2014 ed in conformità alla norma tecnica UNI EN 14181:2015, degli analizzatori per il monitoraggio continuo delle emissioni installati nel Caldaia Bono (E02), presso lo stabilimento di Ravenna (RA).

Le verifiche effettuate sul sistema automatico di misura delle emissioni (AMS), in conformità al D. Lgs. N° 46/2014, sono state le seguenti:

- Attività previste dalla UNI EN 14181:2015:
  - Test funzionale;
  - Verifica di QAL2.

**Tutti gli orari dei campionamenti di seguito riportati fanno riferimento all'orario SME.**

**L'intervento è stato eseguito nel periodo dal 20 al 22 marzo 2018.**

<b>SCHEDA TECNICA 1 - DEFINIZIONI E ABBREVIAZIONI</b>
---

**QAL: Quality Assurance Levels.** Standard di qualità necessari ad assicurare che un AMS rispetti i requisiti imposti dalla legge in termini di precisione ed incertezza nelle misure.

**QAL 2: Quality Assurance Level 2.** Procedura di taratura, effettuata in parallelo con un altro strumento, atta a verificare l'idoneità dell'AMS al campionamento in continuo delle emissioni, sulla base di valutazioni relative al confronto dei valori misurati dalle due strumentazioni.

**AST: Annual Suirveillance Test.** Test da effettuare con cadenza annuale per il controllo della funzione di taratura dell'AMS.

**AMS: Automated Measuring System.** Sistema di misura per il monitoraggio in continuo delle emissioni.

**SRM: Standard Reference Method.** Sistema di campionamento installato temporaneamente sull' impianto a scopo di verifica.

**ELV: Emission Limit Value.** Valore limite di emissione.

**P: Percentuale di ELV.** Intervallo di confidenza massimo definito dal legislatore.

## SCHEDA TECNICA 2 - PROCEDURA DI CALCOLO

### DETERMINAZIONE DELLA FUNZIONE DI TARATURA

La funzione di taratura è una funzione matematica lineare con una deviazione standard residua costante.

Essa, in accordo con la norma ISO 11095:1996, è descritta dal seguente modello:

$$y_i = a + bx_i + \varepsilon_i \quad (1)$$

dove:

$x_i$  è l'i-esimo risultato fornito dal sistema di misura automatico;  $i$  va da 1 a  $N$ ;  $N \geq 15$ ;

$y_i$  è l'i-esimo risultato fornito dal sistema di riferimento;  $i$  va da 1 a  $N$ ;  $N \geq 15$ ;

$\varepsilon_i$  è l'incertezza associata al processo di taratura (scarto tra  $y_i$  ed il valore "vero");

$a$  è l'intercetta della funzione di taratura;

$b$  è la pendenza della funzione di taratura;

**NOTA** - Perché si ottenga una "buona" funzione di taratura il range di concentrazioni da utilizzare nella determinazione della funzione stessa, deve essere il più ampio possibile all'interno delle condizioni di normale funzionamento dell'impianto.

In primo luogo vengono calcolate le seguenti quantità:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (2)$$

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i \quad (3)$$

Successivamente viene determinata la differenza ( $y_{s,max} - y_{s,min}$ ) tra i valori massimi e minimi misurati dal sistema di riferimento (SRM) alle condizioni standard. A questo punto la metodologia di calcolo per la determinazione della funzione di taratura, varia in dipendenza del fatto che la differenza suddetta sia inferiore o superiore a  $P*ELV$ .

**a)** Se  $(y_{s,max} - y_{s,min}) \geq P*ELV$ :

$$\hat{b} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (4)$$

$$\hat{a} = \bar{y} - \hat{b}\bar{x} \quad (5)$$

**NOTA** - Qualora il range di concentrazioni sia leggermente maggiore a  $P*ELV$  e la procedura di calcolo a) fornisca una funzione di taratura inadeguata (ad esempio con pendenza negativa) può essere ugualmente utilizzata la procedura b).

b) Se  $(y_{s,max}-y_{s,min}) < P^* \text{ ELV}$  e  $y_{s,min} \geq 15\%$  di ELV

$$\hat{b} = \frac{\bar{y}}{\bar{x} - Z} \quad (6)$$

$$\hat{a} = -\hat{b}Z \quad (7)$$

dove Z rappresenta la differenza tra la lettura di zero del sistema automatico di misura (AMS) e zero.

c) Se  $(y_{s,max}-y_{s,min}) < P^* \text{ ELV}$  e  $y_{s,min} < 15\%$  di ELV

La retta viene elaborata secondo i criteri definiti dalle formule (4) e (5) ed integrata da due punti (uno allo "zero" ed uno prossimo ad ELV) ottenuti mediante utilizzo di opportuni standard gassosi a concentrazione nota e certificata.

**NOTA** - Nel caso venga utilizzata la procedura b) è essenziale che prima di eseguire le misure parallele, sia provato che l'AMS a concentrazione 0 fornisca una lettura che sia pari o inferiore al limite di rilevabilità strumentale.

La funzione di taratura data dall'equazione seguente:

$$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b}x_i \quad (8)$$

dove:

$\hat{y}_i$  è il valore tarato del sistema automatico di misura (AMS);

$x_i$  è il valore misurato dal sistema automatico di misura (AMS).

Ogni valore misurato  $x_i$  verrà convertito in un valore tarato  $\hat{y}_i$  per mezzo della funzione di taratura mostrata sopra.

**NOTA** - in accordo con la Direttiva Europea 2010/75/UE, al valore tarato deve essere sottratta l'incertezza richiesta prima che vengano effettuati confronti con il limite di emissione; il valore tarato del sistema automatico di misura fornito dalla funzione di taratura (8) è senza sottrazione dell'incertezza richiesta.

La funzione di taratura è valida quando l'impianto viene fatto lavorare all'interno del range di taratura valido. Questo range di taratura valido è definito come il range di taratura compreso tra zero e il massimo tra:

- $\hat{y}_{T,MAX}$  più un'estensione del 10%
- 20% di ELV

Solamente i valori che rientrano all'interno del range di validità della retta di taratura, sono valori misurati validi.

## DETERMINAZIONE DELLA VARIABILITA'

Per la determinazione della variabilità per ogni set di dati (costituiti da non meno di 15 coppie), per una data funzione di taratura, si procede nel modo seguente.

Detti:

$y_{i,s}$  l'i-esimo dato SRM alle condizioni normalizzate;

$y_{i,s}$  l'i-esimo dato AMS  $x_i$ , tarato e alle condizioni normalizzate;

si determina la differenza  $D_i$ :

$$D_i = y_{i,s} - y_{i,s} \quad (9)$$

di seguito il valore medio  $\bar{D}$  delle differenze  $D_i$ :

$$\bar{D} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i \quad (10)$$

ed infine la relativa deviazione standard  $s_D$ :

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2} \quad (11)$$

## TEST DI VARIABILITA'

La retta di taratura individuata supera il test di variabilità se è verificata la seguente espressione:

$$s_D \leq \sigma_0 k_v \quad (12)$$

dove  $\sigma_0$  rappresenta la massima incertezza richiesta espressa in termini di deviazione standard.

**NOTA** - In alcune Direttive Europee l'incertezza dell'AMS è espressa come metà della lunghezza dell'intervallo di confidenza al 95%, come percentuale del valore limite di emissione.

Il D.Lgs. n. 46/14 con cui viene recepita la Direttiva 2010/75/UE stabilisce il massimo valore dell'intervallo di confidenza al 95% dell'AMS come percentuale  $P$  del limite di emissione  $ELV$ . Per esprimere tale incertezza in termini di deviazione standard si utilizza l'espressione:

$$\sigma_0 = \frac{P \cdot ELV}{1,96} \quad (13)$$

dove 1,96 rappresenta il fattore di copertura nel caso l'incertezza sia espressa con un livello di confidenza del 95%.

I valori di  $K_v$  da applicare in funzione del numero di misure parallele sono riportati in tabella seguente.

Numero di misure	$K_v$	Numero di misure	$K_v$
15	0,9761	19	0,9814
16	0,9777	20	0,9824
17	0,9791	25	0,9861
18	0,9803	30	0,9885

I valori di  $k$ , sono ottenuti da un test  $\chi^2$  con un valore di  $p$  del 50%

I valori determinati dall'AMS e passati per la retta di taratura, possono essere utilizzati per dimostrare la conformità al limite di emissione solo se la retta di taratura ha superato il test di variabilità.



**SCHEDA TECNICA 3 - DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO**
**DATI GENERALI DELL'IMPIANTO**

Ragione Sociale	ALMA Petroli S.p.A.
Stabilimento	Ravenna (RA)
Indirizzo	Via Baiona ,195
Processo produttivo	Raffinazione del greggio
Tipologia di prodotti	Bitumi di alta qualità

**DATI DEL PUNTO DI EMISSIONE**
**Specifiche tecniche**

Punto di emissione oggetto della verifica	E02 Caldaia BONO
Forma Camino	Cilindrica
Diametro interno camino	0,92 m
Altezza sbocco camino da terra	15,9 m
Portata effluenti gassosi (secca)	6.000 Nm <sup>3</sup> /h
Temperatura effluenti gassosi	170 °C

**Composizione indicativa effluenti gassosi al camino**

H <sub>2</sub> O	16 % (v/v)
O <sub>2</sub> (gas secco)	5,0 % (v/v)

**Contenuto indicativo dei principali inquinanti negli effluenti gassosi al camino**

NO <sub>x</sub>	200 mg/Nm <sup>3</sup>
-----------------	------------------------

**CARATTERISTICHE FLANGE**

Numero Flange	2
Tipologia e dimensione flange	DN150 PN 6

**ACCESSIBILITA' AL PUNTO DI CAMPIONAMENTO**

Scala marinara
----------------

**SCHEDA TECNICA 4 - CONDIZIONI OPERATIVE DELL'IMPIANTO**

ALIMENTAZIONE MEDIA CALDAIA DURANTE I TEST	
	20-22/03/2018
Tipo di alimentazione	Alimentazione a CH <sub>4</sub>
Ore giornaliere di esercizio (h/giorno)	24
Metano [kg/h]	≈500

**SCHEDA TECNICA 5 - LABORATORIO DI ANALISI E PERSONALE****DATI GENERALI DEL LABORATORIO**

Ragione sociale	ECO CHIMICA ROMANA
Indirizzo	Via Morsasco,71
CAP	00166
Località	Roma (RM)

**PERSONALE TECNICO CHE HA ESEGUITO I TEST**

Tecnici incaricati dell'intervento	Marco Indovino
	Matteo Ricci
Responsabile in campo	Marco Indovino

## DETTAGLI ACCREDITAMENTO ALLA NORMA EN ISO/IEC 17025


**CERTIFICATO DI ACCREDITAMENTO**  
*Accreditation Certificate*

 Accreditation n°  
*Accreditation n°*
**0286**

 Rev. **1**

 Si dichiara che  
*We declare that*
**ECO CHIMICA ROMANA Srl**

 Sede/Headquarters:  
 Via Morsasco 71 - 00166 Roma RM

 è conforme ai requisiti  
 della norma  
  
*meets the requirements  
 of the standard*

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

 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 validità 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 the Laboratory of Proof 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.*

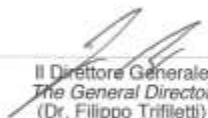
*The in force status of the accreditation may be checked in the WEB site ([www.accredia.it](http://www.accredia.it)) or on direct request to appointed Department.*

 Data di 1ª emissione  
*1st issue date*  
**2000-05-22**

 Data di modifica  
*Modification date*  
**2016-09-21**

 Data di scadenza  
*Expiring date*  
**2020-10-05**


 Il Direttore di Dipartimento  
*The Department Director*  
 (Dr. ssa Silvia Tramontin)



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



 Il Presidente  
*The President*  
 (Ing. Giuseppe Rossi)

**SCHEDA TECNICA 6 - SISTEMA DI MISURA AUTOMATICO (AMS)**
**CARATTERISTICHE DEL SISTEMA DI MISURA AUTOMATICO (AMS)**

FORNITORE DEL SISTEMA	MODELLO	DESCRIZIONE
ABB S.p.A.	ACF-NT	Analizzatore multiparametro estrattivo a misura diretta
	RGM 11	Analizzatore ZrO <sub>2</sub> di O <sub>2</sub>

**SOFTWARE DI ACQUISIZIONE DATI**

Frequenza disponibilità dati	Minuto, orari.
------------------------------	----------------

**LINEE DI PRELIEVO**

Il campione aspirato dal camino viene convogliato dalla sonda di prelievo alla relativa cabina di analisi mediante una linea riscaldata; una 'T' riscaldata invia il campione all'armadio FTIR e all'analizzatore di O<sub>2</sub>.

Impianto	Diametro linea [mm]	Lunghezza [m]	Temperatura [°C]	Utilizzo
E02 Caldaia BONO	6-8	20	180	NO <sub>x</sub>
				O <sub>2</sub>

**CABINA DI MONITORAGGIO**

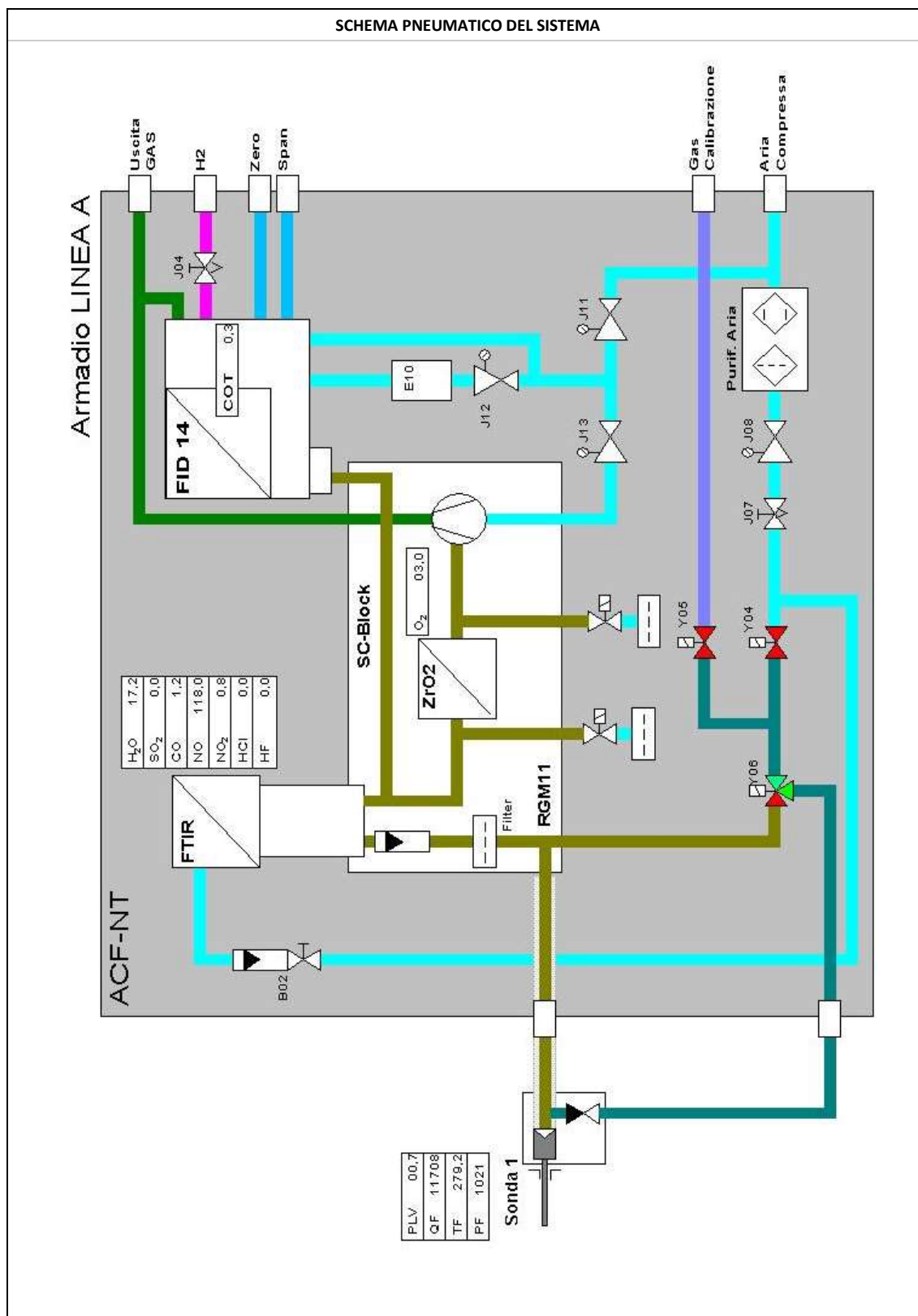
Presente / Assente	Presente
Quota di installazione	A terra

**CONDIZIONI OPERATIVE NELLE CABINE STRUMENTI**

Sistema di condizionamento interno	Presente
Sistema di taratura	Automatica - Manuale
Bombole di taratura	Presenti

**CARATTERISTICHE DEL SISTEMA DA VERIFICARE**

CARATTERISTICHE DEL SISTEMA DA VERIFICARE						
Impianto	Costruttore	Modello	Certificazione	Parametro	Principio di misura	Fondo Scala
E02 Caldaia BONO	ABB S.p.A.	RGM11	TÜV	O <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	25 % (v/v)
		ACF-NT		H <sub>2</sub> O	FTIR	40 % (v/v)
				NO		600 mg/Nm <sup>3</sup>
				NO <sub>2</sub>		60 mg/Nm <sup>3</sup>



**SCHEDA TECNICA 7 - SISTEMA DI MISURA DI RIFERIMENTO (SRM)**

Parametri sottoposti al test	Metodo di prova
NO <sub>x</sub>	UNI EN 14792:2017
O <sub>2</sub> <sup>(1)</sup>	UNI EN 14789:2017
H <sub>2</sub> O <sup>(1)</sup>	UNI EN 14790:2017
<sup>(1)</sup> I parametri contrassegnati, sebbene non direttamente oggetto del test, sono necessari ove opportuno per le operazioni di normalizzazione e riferimento dei dati.	

CARATTERISTICHE DEL SISTEMA DI MISURA DI RIFERIMENTO (SRM)				
Costruttore	Modello	Parametri rilevati	Principio di misura	Fondo Scala
TECORA	Isostack Basic HV <sup>(2)</sup>	Umidità	Volumetrico	Solo campionamento
ABB	Magnos 106	O <sub>2</sub>	Sensore paramagnetico	25 %(v/v)
HORIBA	VA 3000 <sup>(3)</sup>	NO <sub>x</sub>	Chemiluminescenza	500 mg/Nm <sup>3</sup>

<sup>(2)</sup> Le apparecchiature citate sono utilizzate per il solo campionamento, in particolare in condizioni isocinetiche per quel che riguarda l'acqua.

<sup>(3)</sup> La determinazione degli ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>) come somma dei composti NO e NO<sub>2</sub>, è stata effettuata utilizzando un convertitore catalitico NO<sub>2</sub>/NO, che trasforma il biossido di azoto in monossido, antepoendolo all'analizzatore di NO, e ne permette la determinazione come tale. Il risultato finale è stato poi espresso come NO<sub>2</sub>.

Sono inoltre state utilizzate, ove necessario, linee in teflon riscaldate a 150 – 180 °C e di opportuna lunghezza, sistemi di raffreddamento e disidratazione dei gas, sistemi di conversione catalitica (NO<sub>2</sub> -> NO), sistemi di diluizione dinamica per gas, e quanto altro necessario per la corretta applicazione dei metodi sopra indicati. Presso il laboratorio è disponibile, qualora fosse necessario, l'elenco completo della strumentazione e degli accessori utilizzati nel corso dell'intervento e i relativi rapporti di taratura, ove applicabile.

**SCHEDA TECNICA 8 - NORME E METODI DI RIFERIMENTO**

SISTEMI DI MISURA AUTOMATICI	
<b>UNI EN 14181:2015</b>	Emissioni da sorgente fissa - Assicurazione della qualità di sistemi di misurazione automatici
<b>UNI EN 15259:2008</b>	Misurazione di emissioni da sorgente fissa: requisiti delle sezioni e dei siti di misurazione e dell'obiettivo, del piano e del rapporto di misurazione.

PARAMETRO	NORMA	DESCRIZIONE
Umidità (H <sub>2</sub> O)	<b>UNI EN 14790:2017</b>	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione del vapore acqueo in condotti
Ossigeno (O <sub>2</sub> )	<b>UNI EN 14789:2017</b>	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in volume di ossigeno (O <sub>2</sub> ) - Metodo di riferimento - Paramagnetismo
Ossidi di azoto (NO <sub>x</sub> )	<b>UNI EN 14792:2017</b>	Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di ossidi di azoto (NO <sub>x</sub> ) - Metodo di riferimento: Chemiluminescenza

**LIMITE DI RILEVABILITA' DEI METODI DI RIFERIMENTO**

Per quanto riguarda i limiti di rilevabilità (valori al di sotto dei quali, per lo specifico metodo di misura, il risultato non può considerarsi attendibile per l'elevato grado d'incertezza) dei metodi di riferimento, si considerano i valori nella tabella seguente:

Parametro	Limite Rilev. Strumentale
O <sub>2</sub>	0,01 % del fondo scala strumentale
NO	0,08 % del fondo scala strumentale

Per quanto riguarda i metodi in continuo, per i quali la media oraria è la media dei dati elementari (minuto) validati, il limite di rilevabilità può variare in funzione del numero di dati elementari che compongono la media e che risultano inferiori al limite di rilevabilità. In termini pratici, per uno specifico parametro, detto *L.R.* il limite di rilevabilità strumentale, qualora l'*i*-esimo dato elementare risulti inferiore, la media oraria risulterà inferiore alla media determinata utilizzando per l'*i*-esimo dato il valore di *L.R.*.



**SCHEDA TECNICA 9 - REPORT TEST FUNZIONALE**
**CARATTERISTICHE GENERALI DELL'INSTALLAZIONE E DEL SITO DI CAMPIONAMENTO**

- Il sito di ubicazione del sistema di misura automatico (AMS) è facilmente accessibile sia per le operazioni di manutenzione ordinaria che per le altre attività accessorie.
- L' AMS è posizionato in modo tale da permettere il prelievo di un campione di gas il più rappresentativo possibile in accordo con la UNI EN 15259:2008.
- La UNI EN 15259:2008 descrive anche le procedure per definire la posizione ottimale del SRM per eseguire le misure in parallelo utili per la QAL2.
- L'area di lavoro è pulita e ben ventilata e lo spazio è tale da rendere agevole l'operatività degli addetti ai lavori.

**ATTIVITA' DI VERIFICA DEL TEST FUNZIONALE DA COMPIERE DURANTE LA VERIFICA DI QAL2 SUI SISTEMI A MISURA DIRETTA ED INDIRETTA (UNI EN 14181:2015, Appendice A)**

	Attività di verifica	AMS estrattivo	AMS non estrattivo	Responsabilità
1	Allineamento e pulizia	-	X	Fornitore/installatore
2	Sistema di campionamento	X	-	Laboratorio
3	Documentazione e registrazioni	X	X	Gestore
4	Funzionalità	X	X	Gestore
5	Test delle perdite	X	-	Laboratorio
6	Test di zero e span	X	X	Laboratorio/Fornitore/installatore
7	Linearità	X	-	Laboratorio
8	Interferenze	X	X	Laboratorio/Fornitore/installatore
9	Deriva di zero e di span (audit)	X	X	Gestore
10	Tempo di risposta	X	X	Laboratorio
11	Report	X	X	Laboratorio

**1 - ALLINEAMENTO E PULIZIA: VERIFICHE VISIVE (SOLO SUI SISTEMI NON ESTRATTIVI)**

È stata eseguita una manutenzione da parte dei tecnici della società fornitrice del sistema di misura delle seguenti componenti con riferimento alle specifiche contenute nel manuale dell'AMS:

- controllo interno dell'analizzatore;
- pulizia delle componenti ottiche;
- ostruzioni del percorso ottico;
- alimentazione aria di spurgo

Durante la fase di riassettaggio dei componenti del sistema sono state messe in opera le seguenti procedure:

- allineamento del sistema di misura;
- controllo di contaminazione (verifica interna dello stato delle superfici ottiche);
- alimentazione aria di spurgo.

Tale manutenzione dei sistemi di misura non estrattivi è stata eseguita dal personale specializzato ABB. La documentazione è archiviata presso l'ufficio del responsabile SME.

**2 - SISTEMA DI CAMPIONAMENTO: VERIFICHE VISIVE (SOLO SUI SISTEMI ESTRATTIVI)**

Componente	STATO		
	A	B	C
Sonda di campionamento	X		
Sistema di condizionamento gas campione	X		
Pompe	X		
Connessioni pneumatiche	X		
Linea adduzione campione	X		
Generatori/stabilizzatori di corrente	X		
Filtri	X		

Stato del componente: A Buono, B Sufficiente, C Insufficiente

3 - DOCUMENTAZIONE E REGISTRAZIONI		
DOCUMENTO	COLLOCAZIONE	RIFERIMENTO
Pianta del sistema pneumatico dell'AMS	OFFES	Comanzo
Manuale d'uso dell'AMS	OFFES / Ufficio Ambiente e Qualità	Comanzo
Manuale di manutenzione dell'AMS	OFFES / Ufficio Ambiente e Qualità	Comanzo
Registri riportanti malfunzionamenti e manutenzioni effettuate	Hard disk PC SME 01 (BOX SME)	Comanzo
Reports dei servizi effettuati	BOX SME	Comanzo
Documentazione QAL3	BOX SME	Comanzo
Procedure di taratura dell'AMS	OFFES / Ufficio Ambiente e Qualità	Agostini
Procedure di manutenzione dell'AMS	OFFES / Ufficio Ambiente e Qualità	Agostini
Procedure di esercizio dell'AMS	OFFES / Ufficio Ambiente e Qualità	Agostini
Schede di manutenzione	Officina Elettro-Strumentale	Comanzo
Revisioni periodiche di planimetrie e registrazioni	Ufficio Ambiente e Qualità	Agostini
Registrazione addestramenti	OFFES / Ufficio Ambiente e Qualità	Comanzo

4 - FUNZIONALITA'			
Descrizione	GIUDIZIO		
	A	B	C
Ambiente di lavoro sicuro e pulito con spazio sufficiente e coperture adeguate	X		
Accesso al sistema di misura facile ed in condizioni di sicurezza	X		
Scorte adeguate di materiali di riferimento, attrezzature a parti di ricambio	X		
<b>A Adeguato; B Sufficiente; C Inadeguato</b>			

5 - TEST DELLE PERDITE (SOLO SUI SISTEMI ESTRATTIVI)	
Descrizione	Esito del test
Con l'analizzatore in manutenzione, è stata attivata la funzione "test probe". È stato quindi alimentato gas azoto in ingresso alla linea. Dopo circa 10 scansioni (circa 400 secondi), si è verificato che il valore dell'ossigeno letto dall'analizzatore fosse pari a zero.	Superato

6 - TEST DI ZERO E SPAN AMS				
PARAMETRO	Concentrazione di ZERO	CANALIZZATORE <sup>(1)</sup>	Concentrazione di SPAN	CANALIZZATORE <sup>(1)</sup>
O <sub>2</sub>	0,00 [% (v/v)]	0,00	19,82 [% (v/v)]	20,05
		0,00		20,06
		0,00		20,06
H <sub>2</sub> O	0,00 [% (v/v)]	0,00	24,00 [% (v/v)]	23,30
		0,00		23,50
		0,00		23,50
NO	0,00 [mg/Nm <sup>3</sup> ]	0,00	480,00 [mg/Nm <sup>3</sup> ]	478,10
		0,00		478,50
		0,00		477,90
NO <sub>2</sub>	0,00 [mg/Nm <sup>3</sup> ]	0,08	48,00 [mg/Nm <sup>3</sup> ]	47,65
		0,12		46,91
		0,17		46,73

<sup>(1)</sup> Valori risultanti da prove di linearità

7 - VERIFICA DI LINEARITA'					
Sistema	Parametro	Coeff. angolare	Intercetta	dc,rel [%] <sup>(1)</sup>	Risposta lineare
E02	O <sub>2</sub>	1,024	0,067	1,248	sì
	H <sub>2</sub> O	0,981	-0,125	1,433	sì
	NO	0,995	-1,588	0,437	sì
	NO <sub>2</sub>	0,973	0,028	0,746	sì

<sup>(1)</sup> In questa colonna viene riportata, per ogni parametro, la massima deviazione dei valori letti dallo strumento espressa, a meno del segno, in termini percentuali

8 - INTERFERENZE	
Descrizione	Esito del test
Deve essere eseguita una prova se i gas di processo da monitorare contengono componenti che diano interferenze note, come determinato durante il QAL 1.	Superato

9 - TEMPO DI RISPOSTA	
Descrizione	Esito del test
Il tempo di risposta degli analizzatori estrattivi a misura diretta è stato testato iniettando gas campione immediatamente a valle della sonda di campionamento e verificando che tale tempo non ecceda quello certificato durante la QAL1.	Superato

**SCHEDA TECNICA 10 - FUNZIONI DI TARATURA E TEST DI VARIABILITA'**

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

I suddetti fogli di calcolo sono completi di:

- data, ora e durata delle misure in parallelo effettuate e utilizzate per le elaborazioni;
- dati tal quali, dati necessari per la normalizzazione/riferimento, provenienti da AMS e da SRM;
- tipo di elaborazione effettuata;
- funzione di taratura ottenuta;
- range di validità della funzione di taratura;
- esito del test di variabilità.

Per ciascuno dei parametri oggetto di test vengono riportati più elaborati tecnici distinti. Seguendo i dettami della Linea Guida ARPA EMR rev.02 del 28/10/2015 le elaborazioni integrative, ove presenti, sono mirate sia al miglioramento dell'accuratezza del dato prodotto dall'AMS "tarato" per valori prossimi al limite di emissione prescritto, che alla definizione di "range di taratura validi" che siano compatibili con le specifiche tecniche dell'AMS e con i livelli emissivi associati al contaminante oggetto di test.

Nel dettaglio, per la modalità di calcolo della retta definita al punto c), § 6.4.3., della UNI EN 14181:2015 (elaborazione di tipo "C"), la funzione di regressione viene determinata conformemente alle prescrizioni normative mediante implementazione di due punti supplementari (uno a "zero" e uno ad "ELV") simulati con standard gassosi a titolo noto e certificato. Essendo i suddetti valori parte integrante del procedimento di taratura, concorrono, al pari di tutti gli altri, alla definizione dell'estremo superiore del range di validità secondo i criteri disposti al § 6.5. della UNI EN 14181:2015 ed al § 5.4 della Linea Guida ARPA EMR. In questo caso, quindi, le elaborazioni canoniche con individuazione del range di validità utilizzando dati di campo sono integrate con i report denominati "Range esteso all'ELV" con estensione del range di validità tramite utilizzo di gas standard.

Per le elaborazioni di tipo "A" e "B", (cfr. UNI EN 14181: 2015 § 6.4.3. punti a) e b)) al fine di garantire una maggiore confidenza della retta di regressione ad ELV sono stati eseguiti i test (a "zero" ed "ELV") previsti al § 6.5. della norma tecnica di riferimento. Come indicato dalla Linea Guida ARPA EMR, ove l'esito delle suddette prove sia positivo e venga rispettata la condizione  $Y_{smax} - Y_{smin} < 50\% \text{ ELV}$ , la retta viene estrapolata al limite tramite integrazione del valore simulato ad ELV con lo standard gassoso. Anche in questo frangente il punto integrativo ad ELV costituisce parte integrante della retta di taratura e

contribuisce alla definizione del range di taratura valido secondo le procedure previste dalla norma tecnica di riferimento al § 6.5. e dalla Linea Guida ARPA EMR.

La determinazione dei limiti superiori dei range di validità mediante utilizzo di dati di campo nei seguenti casi:

- retta di tipo "A" e "B" (con  $Y_{smax} - Y_{smin} > 50\% \text{ ELV}$ );
- retta di tipo "C" (ad integrazione dell'elaborazione con range determinato mediante utilizzo di gas standard);

viene eseguita utilizzando il valore più alto fra i seguenti tre:

- 20% ELV;
- $110\% \hat{Y}_{smax}$
- $\hat{Y}_{smax} + P \cdot E$  (nel caso in cui  $110\% \hat{Y}_{smax} < P \cdot \text{ELV}$ ).

Al fine di garantire la verifica dell'affidabilità della risposta dell'AMS nelle condizioni meno vantaggiose, in tutti i report QAL2 vengono utilizzati valori di  $O_2$  ed  $H_2O$  (parametri accessori) non tarati secondo le rispettive rette di taratura QAL2.

Riassuntivo parametri funzioni di taratura													
Parametro	Guadagno	Offset	Tipo Elaborazione	Esito test verifica a 0 e a ELV	Range di validità	Unità di misura della grandezza "non tarata"	Valore limite in emissione (ELV)		Unità di misura	Limite intervallo di confidenza (% ELV)	% ELV sperimentale	Valore sperimentale assoluto	Unità di misura
NO <sub>x</sub>	1,00	-3,04	A	-	0 - 309,11	mg/Nm <sup>3</sup> gas umido, O <sub>2</sub> processo	Valore limite AIA	250	mg/Nm <sup>3</sup> gas secco, 3%O <sub>2</sub>	20	2,65	6,63	mg/Nm <sup>3</sup> gas secco, 3%O <sub>2</sub>

ALMA Petroli S.p.A. Via Baiona, 195 48123, Ravenna (RA)	Parametro: <b>NO<sub>x</sub></b>	Elaborazioni effettuate secondo: <b>UNI EN 14181:2015</b>
---	-------------------------------------	--

CAMPIONAMENTO		SISTEMA DI RIFERIMENTO (SRM)						SISTEMA AUTOMATICO DI MISURA (AMS)						SCOSTAMENTO		
Data e ora inizio campionamento:	Durata (minuti)	y <sub>i</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	T °C	P mbar	H <sub>2</sub> O %(v/v)	O <sub>2</sub> %(v/v)	y <sub>i,s,rif</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> <sub>s,rif</sub> )	x <sub>i</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	y <sub>i</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	T °C	P mbar	H <sub>2</sub> O %(v/v)	O <sub>2</sub> %(v/v)	y <sub>i,s,rif</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> <sub>s,rif</sub> )	D <sub>i</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> <sub>s,ref</sub> )	(D <sub>i</sub> -D <sub>medio</sub> ) <sup>2</sup> (mg/Nm <sup>3</sup> <sub>s,ref</sub> )
20/03/2018 15.11	60	175,99	0,00	1013,25	15,09	5,66	243,21	185,48	182,44	0,00	1013,25	15,65	5,73	254,96	-11,75	55,20
20/03/2018 16.16	60	182,27	0,00	1013,25	15,23	5,43	248,57	191,09	188,05	0,00	1013,25	15,89	5,37	257,48	-8,91	21,07
20/03/2018 17.18	60	183,06	0,00	1013,25	16,25	4,94	245,01	187,10	184,06	0,00	1013,25	16,34	4,86	245,36	-0,35	15,76
20/03/2018 18.20	60	180,77	0,00	1013,25	16,26	4,91	241,42	186,69	183,65	0,00	1013,25	16,38	4,90	245,54	-4,12	0,04
21/03/2018 09.08	60	198,76	0,00	1013,25	15,76	5,00	265,44	202,90	199,86	0,00	1013,25	16,07	5,12	269,92	-4,48	0,03
21/03/2018 10.12	60	200,11	0,00	1013,25	15,53	5,00	266,51	204,81	201,77	0,00	1013,25	15,96	5,13	272,31	-5,80	2,19
21/03/2018 11.15	60	201,54	0,00	1013,25	15,63	5,09	270,26	205,66	202,62	0,00	1013,25	15,77	5,28	275,45	-5,19	0,76
21/03/2018 12.27	60	202,69	0,00	1013,25	15,23	5,22	272,74	204,89	201,85	0,00	1013,25	15,58	5,48	277,31	-4,57	0,06
21/03/2018 15.18	60	159,11	0,00	1013,25	14,71	5,46	216,08	160,89	157,85	0,00	1013,25	14,99	5,51	215,77	0,31	21,44
21/03/2018 16.21	60	146,84	0,00	1013,25	15,46	5,10	196,63	149,71	146,67	0,00	1013,25	15,93	5,21	198,88	-2,25	4,28
21/03/2018 17.25	60	148,43	0,00	1013,25	15,71	5,22	200,87	151,13	148,09	0,00	1013,25	16,28	5,35	203,45	-2,58	3,03
22/03/2018 12.25	60	199,50	0,00	1013,25	14,48	5,46	270,21	199,13	196,09	0,00	1013,25	15,25	5,75	273,10	-2,89	2,04
22/03/2018 13.37	60	200,14	0,00	1013,25	15,08	5,37	271,42	200,38	197,34	0,00	1013,25	15,39	5,63	273,14	-1,72	6,76
22/03/2018 14.40	60	202,57	0,00	1013,25	15,28	5,38	275,54	203,96	200,92	0,00	1013,25	15,46	5,57	277,25	-1,71	6,81
22/03/2018 15.44	60	201,58	0,00	1013,25	15,21	5,28	272,22	206,64	203,60	0,00	1013,25	15,48	5,57	281,01	-8,79	19,98
Media y <sub>i</sub> :		Media segnale:						Media D <sub>i</sub> :						Σ(D <sub>i</sub> -D <sub>medio</sub> )		
185,56		189,36						-4,32						159,46		

y <sub>i,s,rif,max</sub> -y <sub>i,s,rif,min</sub>	78,91	mg/Nm <sup>3</sup> <sub>s,rif</sub>
y <sub>i,s,rif,min</sub>	196,63	mg/Nm <sup>3</sup> <sub>s,rif</sub>
Valore limite in emissione AIA (ELV)	250	mg/Nm <sup>3</sup> <sub>s,rif</sub>
P * ELV	50	mg/Nm <sup>3</sup> <sub>s,rif</sub>
15% ELV	38	mg/Nm <sup>3</sup> <sub>s,rif</sub>
Limite intervallo di confidenza (P)	20	%
Intervallo di confidenza sperimentale % ELV	2,65	%
Intervallo di confidenza sperimentale assoluto	6,63	(mg/Nm <sup>3</sup> <sub>s,rif</sub> )
Utilizzo 16-esimo punto (y <sub>i,s,rif,max</sub> -y <sub>i,s,rif,min</sub> ) > 50% ELV	Si	
Segnale analizzatore a zero	0,00	mg/Nm <sup>3</sup>
Ossigeno di riferimento	3	%(v/v)

<b>LEGENDA</b>	
y <sub>i</sub>	= i-esimo valore SRM (mg/Nm <sup>3</sup> su base umida)
x <sub>i</sub>	= i-esimo valore AMS (mg/Nm <sup>3</sup> su base umida)
y <sub>i,s,rif</sub>	= i-esimo valore SRM in condizioni standard e riferito all'3 % di O <sub>2</sub>
y <sub>i</sub>	= i-esimo valore AMS tarato
y <sub>i,s,rif</sub>	= i-esimo valore AMS tarato in condizioni standard e riferito all'3 % di O <sub>2</sub>
D <sub>i</sub>	= y <sub>i,s,rif</sub> - y <sub>i,s,rif</sub>
D <sub>medio</sub>	= media degli scostamenti D <sub>i</sub>
S <sub>D</sub>	= Deviazione standard degli scostamenti D <sub>i</sub>
σ <sub>D</sub>	= Incertezza fornita dal legislatore espressa come % del valore limite (σ = P/E/1,96)
k <sub>v</sub>	= parametro di test ottenuto da un test χ <sup>2</sup> con un valore di β del 50%

Equazione della funzione di taratura:

$$\hat{y}_i = 1,00 \quad x_i \quad -3,04$$

Tipo elaborazione A

Range di taratura valido:

$$0,00 \leq \hat{y}_{s,rif} \leq 309,11$$

Test di variabilità (AIA)

S <sub>d</sub>	3,37
k <sub>v</sub>	0,9761
σ <sub>D</sub>	25,51
σ <sub>D</sub> -kv	24,90

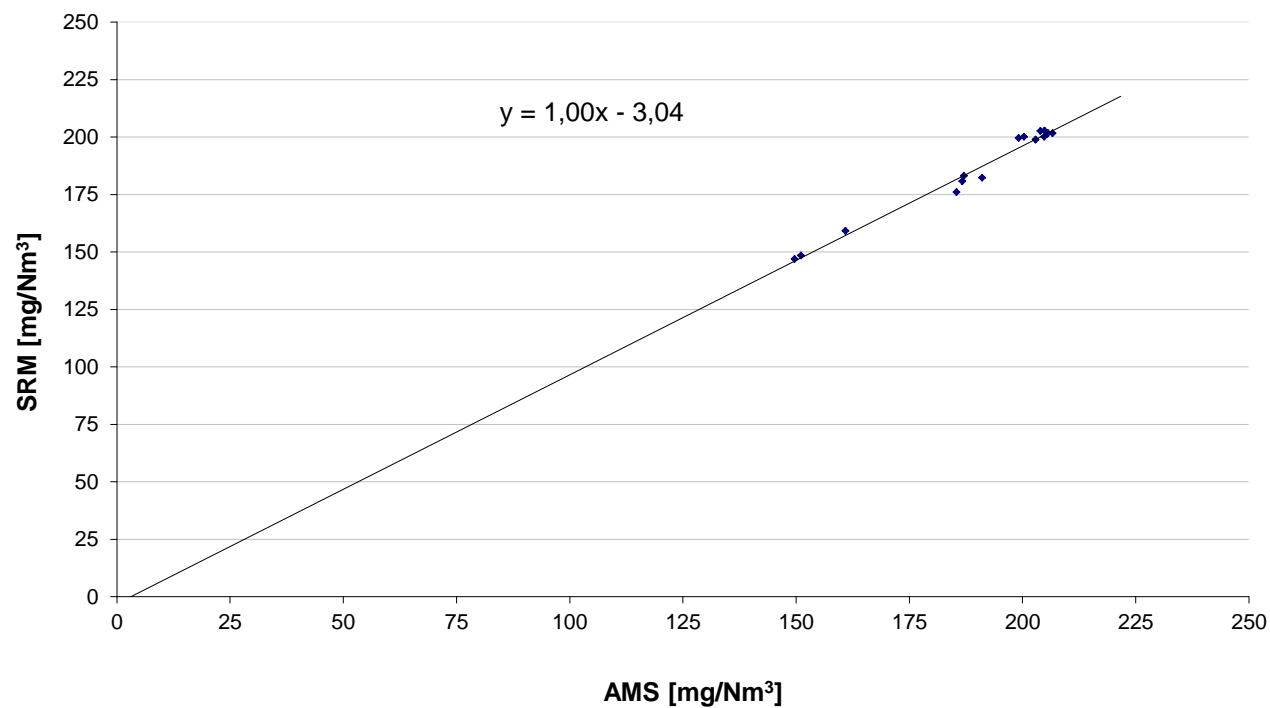
**ESITO TEST POSITIVO**

Analisi eseguite da: ECO CHIMICA ROMANA S.r.l. Via Morsasco, 71 00166 Roma	Analizzatore: <b>FTIR ACF-NT ABB</b>	Punto di emissione: <b>Caldia Bono E02</b>	Riferimento: Rapporto di prova n° 18/100/1 Roma, 09/05/2018 Pagina 1 di 1
---	---	---	---

# UNI EN 14181:2015

## Funzione di taratura parametro NO<sub>x</sub>

- Elaborazione di tipo A -





**VERIFICA A ZERO NO<sub>x</sub>**

ELV	Intervallo di confidenza limite (% ELV)	Funzione di taratura (QAL2)	Concentrazione gas riferimento per verifica estrapolazione lineare (mg/Nm <sup>3</sup> , base secca, rif. 0% O <sub>2</sub> )	Risposta strumentale AMS (mg/Nm <sup>3</sup> , base secca, rif. 0% O <sub>2</sub> )	Deviazione a ZERO	Esito (positivo se la deviazione è < 10% ELV)
250,0	20	$y_i = 1,00 \quad x_i + -3,04$	0,00	0,00	2,6	<b>Positivo</b>

**VERIFICA A ELV NO<sub>x</sub>**

ELV	Intervallo di confidenza limite (% ELV)	Intervallo di confidenza limite (mg/Nm <sup>3</sup> , base secca, rif. O <sub>2</sub> )	Funzione di taratura (QAL2)	Concentrazione gas riferimento per verifica estrapolazione lineare (mg/Nm <sup>3</sup> , base secca, rif. 0% O <sub>2</sub> )	Risposta strumentale AMS (mg/Nm <sup>3</sup> , base secca, rif. 0% O <sub>2</sub> )	Deviazione a ELV	Esito (positivo se la deviazione è < incertezza: I.C. al 95%)
250	20	50,00	$y_i = 1,00 \quad x_i + -3,04$	478,40	485,66	3,6	<b>Positivo</b>

**SCHEDA TECNICA 11 – RAPPORTI DI PROVA**

Di seguito sono riportati i rapporti di prova relativi alle misure ed ai campionamenti effettuati.

<i>Indicazione parametro</i>	<i>Riferimento Rapporto di Prova</i>
NO <sub>x</sub>	18/100/1

Roma, 09 Maggio 2018

Spett.le  
**ALMA Petroli S.p.A.**  
Stabilimento di Ravenna  
Via Baiona ,195  
**48123 – Ravenna (RA)**

**RAPPORTO DI PROVA N° 18/100/1**

<i>Identificazione della prova</i>	
Ossidi di Azoto (come NO <sub>2</sub> )	UNI EN 14792:2017

<i>Parametri ausiliari/necessari alla normalizzazione</i>	
Umidità (H <sub>2</sub> O)	UNI EN 14790:2017
Ossigeno (O <sub>2</sub> )	UNI EN 14789:2017

<i>Identificazione del punto di campionamento</i>	
Stabilimento	ALMA Petroli S.p.A.
Punto di emissione	Caldaia BONO E02
Diametro camino [m]	0,92
Superficie camino [m <sup>2</sup> ]	0,66

<i>Personale che ha eseguito il campionamento</i>	
Nome e Cognome	Qualifica
Marco Indovino	Operatore Tecnico
Matteo Ricci	Operatore Tecnico

<i>Descrizione delle condizioni operative e delle eventuali variazioni durante le misure</i>	
L'impianto era esercito a regime	
Condizioni ambientali in grado di influenzare il campionamento	Nessuna

## RAPPORTO DI PROVA N° 18/100/7

Risultati delle prove					
Data e ora di campionamento	Durata del prelievo [min]	NO <sub>x</sub> [mg/Nm <sup>3</sup> ] <sup>(1)</sup>	Concentrazione NO <sub>x</sub> normalizzata secca e rif. 3% [mg/Nm <sup>3</sup> ] <sup>(3)</sup>	H <sub>2</sub> O [% (v/v)]	O <sub>2</sub> [% (v/v)] <sup>(2)</sup>
20/03/2018 15.11	60	175,99	243,2 ± 5,8 <sup>(4)</sup>	15,09	5,66
20/03/2018 16.16	60	182,27	248,6 ± 5,9 <sup>(4)</sup>	15,23	5,43
20/03/2018 17.18	60	183,06	245,0 ± 5,8 <sup>(4)</sup>	16,25	4,94
20/03/2018 18.20	60	180,77	241,4 ± 5,7 <sup>(4)</sup>	16,26	4,91
21/03/2018 09.08	60	198,76	265,4 ± 6,3 <sup>(4)</sup>	15,76	5,00
21/03/2018 10.12	60	200,11	266,5 ± 6,3 <sup>(4)</sup>	15,53	5,00
21/03/2018 11.15	60	201,54	270,3 ± 6,4 <sup>(4)</sup>	15,63	5,09
21/03/2018 12.27	60	202,69	272,7 ± 6,4 <sup>(4)</sup>	15,23	5,22
21/03/2018 15.18	60	159,11	216,1 ± 5,1 <sup>(4)</sup>	14,71	5,46
21/03/2018 16.21	60	146,84	196,6 ± 4,7 <sup>(4)</sup>	15,46	5,10
21/03/2018 17.25	60	148,43	200,9 ± 4,8 <sup>(4)</sup>	15,71	5,22
22/03/2018 12.25	60	199,50	270,2 ± 6,4 <sup>(4)</sup>	14,48	5,46
22/03/2018 13.37	60	200,14	271,4 ± 6,4 <sup>(4)</sup>	15,08	5,37
22/03/2018 14.40	60	202,57	275,5 ± 6,5 <sup>(4)</sup>	15,28	5,38
22/03/2018 15.44	60	201,58	272,2 ± 6,4 <sup>(4)</sup>	15,21	5,28

<sup>(1)</sup> Valori di concentrazione espressi su base umida e normalizzati rispetto a temperatura e pressione.  
<sup>(2)</sup> I dati rilevati sono espressi su base secca.  
<sup>(3)</sup> Valori di concentrazione alle condizioni di riferimento (secchi, normalizzati rispetto a temperatura e pressione e riferiti ad un tenore di ossigeno dell'3% [v/v])  
<sup>(4)</sup> Incertezza estesa "U<sub>(k=2; p=0,95; m=1)</sub>".

### Fine del rapporto di prova.

Tale rapporto di prova riguarda unicamente il /gli oggetto/i sottoposti a prova e non può essere riprodotto parzialmente, salvo approvazione scritta del laboratorio Eco Chimica Romana S.r.l.

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**