

RAPPORTO

USO RISERVATO APPROVATO B9013303

Cliente ENEL Produzione S.p.A.

Oggetto Verifiche degli analizzatori di CO, NO_x, O₂ e H₂O del Sistema di Misura Emissioni del gruppo A della centrale "Archimede" di Priolo, ai sensi della norma UNI EN 14181:2015 – procedura AST

Ordine Accordo Quadro n. 8400134283 – Attingimento numero 3500039723

Note Rev. 0 (A1300001891 – Lettera n. B9014966)

La parziale riproduzione di questo documento è permessa solo con l'autorizzazione scritta del CESI.

N. pagine 25 **N. pagine fuori testo** 47

Data 02/07/2019

Elaborato EMS - Campailla Alessandro
B9013303 3297116 AUT

Verificato EMS - Sala Maurizio
B9013303 3741 VER

Approvato EMS - Ferrara Irene (Project Manager)
B9013303 2041855 APP

CESI S.p.A.

Via Rubattino 54
I-20134 Milano - Italy
Tel: +39 02 21251
Fax: +39 02 21255440
e-mail: info@cesi.it
www.cesi.it

Capitale sociale € 8.550.000 interamente versato
C.F. e numero iscrizione Reg. Imprese di Milano 00793580150
P.I. IT00793580150
N. R.E.A. 429222

© Copyright 2019 by CESI. All rights reserved

Indice

1	SINTESI DELLA CAMPAGNA DI MISURA.....	3
2	DOCUMENTI DI RIFERIMENTO.....	4
3	DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO.....	5
3.1	Limiti di emissione	5
4	STRUMENTAZIONE E BOMBOLE.....	6
4.1	Strumentazione sottoposta a verifica (AMS)	6
4.2	Bombole utilizzate per test funzionali.....	6
4.3	Strumentazione di riferimento (SRM)	6
4.4	Bombole utilizzate per le tarature degli strumenti SRM.....	6
5	DESCRIZIONE DELLE VERIFICHE EFFETTUATE	7
5.1	Test preliminari	7
5.2	Prova di assicurazione qualità AST.....	7
5.3	Calcolo dell'Indice di Accuratezza Relativo (I_{AR})	8
5.4	Modalità di esecuzione delle prove	8
5.4.1	Determinazione delle concentrazioni di CO, NO _x , e O ₂	8
5.4.2	Determinazione dell'umidità dei fumi.....	9
6	RISULTATI.....	10
6.1	Test outliers: definizione e risultati.....	10
6.2	Prova di assicurazione qualità AST.....	13
6.2.1	Analizzatore CO.....	13
6.2.2	Analizzatore NO _x	15
6.2.3	Analizzatore O ₂	17
6.2.4	Analizzatore H ₂ O	19
6.3	Calcolo dell'Indice di Accuratezza Relativo (I_{AR})	20
6.3.1	Analizzatore CO.....	20
6.3.2	Analizzatore NO _x	20
6.3.3	Analizzatore O ₂	21
6.3.4	Analizzatore H ₂ O	21
7	INCERTEZZA DI MISURA	22
	Valori di controllo dello stato di taratura degli analizzatori	23
8	CONCLUSIONI.....	24

STORIA DELLE REVISIONI

Numero revisione	Data	Protocollo	Lista delle modifiche e/o dei paragrafi modificati
0	02/07/2019	B9013303	

1 SINTESI DELLA CAMPAGNA DI MISURA

<u>Impianto:</u>	Centrale termoelettrica di Priolo Gargallo
<u>Località:</u>	Contrada Pantano Pozzillo s.n.c. 96010 Priolo Gargallo (SR)
<u>Gruppo:</u>	A
<u>Tipo di combustibile:</u>	Gas naturale
<u>Condizioni di funzionamento dell'impianto:</u>	Funzionamento in condizioni di assetto costante con carico medio di ~ 110 MW a basso carico e di ~ 180 MW ad alto carico
<u>Informazioni sul campionamento:</u>	Non sono stati riscontrati eventi anomali
<u>Data e orario di campionamento:</u>	Le misure sono state eseguite dalle ore 08:00 del giorno 03 aprile 2019 alle ore 18:00 del giorno 04 aprile 2019
<u>Personale di prova:</u>	Sidoli Giancarlo, Corciulo Gabriele
<u>Misure effettuate:</u>	Test di taratura e variabilità (AST) di CO, NO _x , O ₂ e H ₂ O
<u>Punto di misura:</u>	Ciminiera
<u>Quota punto di misura:</u>	70 m

Copie di questo rapporto e dei rapporti di analisi dei campioni sono conservati presso il Laboratorio CESI S.p.A. sede di Piacenza.

2 DOCUMENTI DI RIFERIMENTO

- a) UNI EN 14181:2015 – Emissioni da sorgente fissa. Assicurazione della qualità di sistemi di misurazione automatici;
- b) UNI EN 15259:2007 – Misurazioni di emissioni da sorgente fissa – Requisiti delle sezioni e dei siti di misurazione e dell'obiettivo, del piano e del rapporto di misurazione;
- c) D. Lgs. 3 aprile 2006 n. 152 – Norme in materia ambientale e s.m.i.;
- d) Parere istruttorio conclusivo della domanda di AIA presentata da Enel Produzione S.p.A. – Centrale termoelettrica "Archimede" di Priolo Gargallo (protocollo Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare – Direzione Generale Valutazioni Ambientali DVA-2010-0008039 del 24/03/2010);
- e) Piano di Monitoraggio e Controllo – data di emissione 20 luglio 2010;
- f) Comunicazione ISPRA n. 0018712 del 01/06/2011 "Definizione di modalità per l'attuazione del Piano di Monitoraggio e Controllo (PMC). Seconda Emanazione";
- g) Linea guida ISPRA 87/2013 "Guida tecnica per i gestori dei Sistemi di Monitoraggio in continuo delle Emissioni in atmosfera (SME)";
- h) UNI EN 15267-3:2008 – Qualità dell'aria - Certificazione dei sistemi di misurazione automatici - Parte 3: Criteri di prestazione e procedimenti di prova per sistemi di misurazione automatici per monitorare le emissioni da sorgenti fisse;
- i) UNI EN 14789:2017 – Emissioni da sorgente fissa. Determinazione della concentrazione in volume di ossigeno (O₂). Metodo di riferimento: Paramagnetismo;
- j) UNI EN 14792:2017 – Emissioni da sorgente fissa. Determinazione della concentrazione in massa di ossido di azoto (NO_x). Metodo di riferimento: chemiluminescenza;
- k) UNI EN 15058:2017 – Emissioni da sorgente fissa. Determinazione della concentrazione in massa di monossido di carbonio (CO). Metodo spettrometria a infrarossi non dispersiva.
- l) UNI EN 14790:2017 – Emissioni da sorgente fissa. Determinazione del vapore acqueo in condotti;

3 DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO

DATI GENERALI DELL'IMPIANTO	
Ragione sociale:	ENEL Produzione S.p.A.
Impianto:	Impianto termoelettrico "Archimede" di Priolo
Indirizzo:	Contrada Pantano Pozzillo s.n.c. 96010 Priolo Gargallo (SR)
Processo produttivo:	Combustione gas naturale
Tipologia di prodotti:	Energia elettrica

DATI DEL PUNTO DI EMISSIONE	
Specifiche tecniche indicative del Punto di emissione	
Punto di emissione oggetto della verifica:	Camino A (punto di emissione del gruppo A)
Forma della sezione del condotto:	Circolare
Diametro interno del condotto:	6410 mm
Sistemi di abbattimento	
Combustori a bassa produzione di NO _x	

DESCRIZIONE DEL PUNTO DI CAMPIONAMENTO	
Identificazione del punto di campionamento:	Camino gruppo A
Accessibilità al punto di emissione oggetto della verifica:	Scale, piattaforma di lavoro
Forma del condotto:	Circolare
Diametro del condotto	6410 mm

3.1 Limiti di emissione

I limiti di emissione applicabili al gruppo A, indicati nell'Autorizzazione Integrata Ambientale, sono riassunti nella tabella seguente.

Tali limiti si applicano durante le ore di normale funzionamento così come definite dall'Allegato II parte I paragrafo I p.to e) del D.Lgs. 152/2006.

Parametro	Limite [mg/Nm ³ @15% O ₂]	Base temporale
CO	30	Media giornaliera
NO _x (come NO ₂)	40	Media giornaliera

4 STRUMENTAZIONE E BOMBOLE

4.1 Strumentazione sottoposta a verifica (AMS)

Modello	Costruttore	Gas misurato	Principio di misura	Fondo scala	N° matricola
Oxymat 6	Siemens	O ₂	Paramagnetismo	25 %vol.	N1-X6-938
Ultramat 6	Siemens	NO	NDIR	100 mg/Nm ³	N1-BN-105
Ultramat 6	Siemens	CO	NDIR	100 mg/Nm ³	N1-BN-102
LDS6	Siemens	H ₂ O	Ottico laser	0 ÷ 30 % vol.	N1-BO-100-278

4.2 Bombole utilizzate per test funzionali

Tipo di gas	Concentrazione	Incertezza	Certificato	Matricola
O ₂	21.58%	± 1.0%	B8016949	12144670
CO	130.37 mg/Nm ³	± 0.8 %	B8016938	12144658
NO	471.5 mg/Nm ³	± 1.0%	B7008688	12144912

4.3 Strumentazione di riferimento (SRM)

Modello	Costruttore	Parametro misurato	Principio di misura	Fondo scala	N° matricola
Oxymat 6	Siemens	O ₂	Paramagnetico	25%vol.	057490
Ultramat 6	Siemens	CO	NDIR	200 mg/Nm ³	057490
Ultramat 6	Siemens	NO	NDIR	100 ppm	057226

Strumento	Costruttore	Modello	N° Matricola
Pompa	TCR Tecora	Bravo	057279
Diluitore	PCF	-	022582
Bilancia tecnica	Gibertini	EU-C 7500PT BP	057117
Kit Linearità LDS	Siemens	A5E00823339012 (5 celle)	058286

4.4 Bombole utilizzate per le tarature degli strumenti SRM

Tipo di gas	Concentrazione	Incertezza	Certificato	Matricola
O ₂	20.95% (aria)	-	-	-
CO	130.37 mg/Nm ³	± 0.8 %	B8016938	12144658
NO	150.4 ppm	±1.5 ppm	B7003770	12157514

5 DESCRIZIONE DELLE VERIFICHE EFFETTUATE

5.1 Test preliminari

La procedura prevede l'esecuzione di una prova funzionale preliminare descritta nell'Appendice A della norma UNI EN 14181:2015. L'esito della prova è riportato nella seguente tabella:

ATTIVITA'	ESITO	NOTE
Allineamento e pulizia (solo per AMS non estrattivi)	N.A.	Quando possibile, esame visivo di: <ul style="list-style-type: none"> - Verifica interna analizzatore - Pulizia componenti ottici - Alimentazione aria di scarico - Ostruzione dei componenti ottici
Sistema di campionamento (solo per AMS estrattivi)	Positivo	Esame visivo del sistema di campionamento
Documentazione e registrazioni	Positivo	Controllo dei seguenti documenti: <ul style="list-style-type: none"> - Manuali utente degli analizzatori - Manuale di descrizione del sistema di misura emissioni - Certificazioni TUV e/o mCERTS
Attitudine al servizio	Positivo	Controllo di: <ul style="list-style-type: none"> - Collocazione idonea della strumentazione - Presenza di bombole di zero e span - Presenza di fornitura delle parti di ricambio
Prova di tenuta (solo per AMS estrattivi)	Positivo	Verifica del flusso della strumentazione
Controllo di zero e span	Positivo	Esito della verifica di linearità riportato in allegato al presente rapporto
Linearità	Positivo	Esito della verifica di linearità riportato in allegato al presente rapporto
Interferenze	Positivo	Interferenze inferiori al 4% del fondo scala certificato
Deriva zero e span (audit)	Positivo	Ottenuta sulla base della QAL3
Tempo di risposta	Positivo	I tempi di risposta osservati sono risultati inferiori ai massimi valori ammessi nella certificazione QAL1 per questo tipo di strumenti, pari a 200 s
Efficienza convertitore NO ₂ → NO	99.1%	Esito positivo se superiore al 95%

5.2 Prova di assicurazione qualità AST

La prova di assicurazione qualità dei Sistemi di Misura Emissioni "AST" ("Annual Surveillance Test") è una procedura semplificata rispetto alla "QAL2", avente i seguenti scopi:

- verificare che gli analizzatori dei Sistemi di Misura Emissioni abbiano mantenuto le prestazioni precedentemente controllate mediante la procedura "QAL2";
- verificare che la funzione di taratura determinata con la precedente "QAL2" sia ancora valida;
- estendere il range di validità della curva di taratura (fino ad un valore massimo pari al 50% del valore limite di emissione), qualora l'esito della "AST" sia positivo e vengano misurati, durante l'esecuzione della procedura, dei valori di concentrazione al di fuori del range di validità della curva di taratura individuato dalla precedente "QAL2".

5.3 Calcolo dell'Indice di Accuratezza Relativo (I_{AR})

Con i dati utilizzati per l'esecuzione delle verifiche secondo la UNI EN 14181:2015 è stato calcolato anche l'Indice di Accuratezza Relativo per i parametri CO, NO_x e O₂, in conformità alle indicazioni del §4.4 dell'Allegato VI alla Parte V del D.Lgs 152/06.

Per rendere il calcolo rappresentativo e compatibile con le modalità di gestione del Sistema di Misura Emissioni previste nel Piano di Monitoraggio e Controllo e nella norma UNI EN 14181:2015, non sono stati utilizzati i dati tal quali misurati dagli analizzatori dei Sistemi di Misura Emissioni, bensì quelli "tarati", ovvero convertiti mediante la retta di taratura determinata nella QAL2. Ciò è giustificato dal fatto che i Sistemi di Misura Emissioni della centrale prevedono l'inserimento nel software delle rette di taratura determinate per i vari parametri durante la QAL2, e quindi le misure d'impianto, registrate per calcolare le emissioni dell'impianto e verificare il rispetto dei limiti emissivi non sono più quelle misurate direttamente dagli analizzatori, bensì quelle convertite mediante le rette di taratura.

5.4 Modalità di esecuzione delle prove

5.4.1 Determinazione delle concentrazioni di CO, NO_x e O₂

Le concentrazioni di ossido di carbonio (CO), ossidi di azoto (NO_x) e di ossigeno (O₂) nei fumi emessi dal gruppo termoelettrico sono state determinate mediante analizzatori automatici funzionanti con i seguenti metodi di misura:

- metodo NDIR (infrarosso non dispersivo), per il composto CO;
- chemiluminescenza, per gli NO_x;
- metodo paramagnetico per il composto O₂.

Gli strumenti utilizzati hanno caratteristiche conformi a quelle richieste dalle norme tecniche di riferimento adottate.

Maggiori informazioni sulle caratteristiche prestazionali degli analizzatori utilizzati si trovano nei rispettivi manuali di uso, nei rapporti di taratura e nelle certificazioni.

La linea di campionamento e misurazione dei parametri qui considerati è formata dalle seguenti parti:

1. Sonda di prelievo riscaldata, comprendente il dispositivo di filtrazione, anch'esso riscaldato, per trattenere il particolato presente nel gas campionato;
2. Linea di trasferimento riscaldata in politetrafluoroetilene, termostata circa 120 °C;
3. Dispositivo di deumidificazione del gas campionato;
4. Pompa e suddivisione del flusso da inviare ai diversi analizzatori;
5. Analizzatori dei diversi parametri (l'analizzatore di NO è preceduto dal convertitore NO₂ → NO);
6. Sistema di conversione in digitale dei segnali analogici (mA) dell'analizzatore;
7. Sistema di registrazione dati.

Gli analizzatori di gas utilizzati misurano la concentrazione dei rispettivi parametri in condizioni di temperatura, pressione e umidità standard (0 °C, 1 atm, gas secco), pertanto non è stato necessario procedere alla determinazione di queste grandezze durante l'esecuzione delle misure di CO, NO_x e O₂.

5.4.2 Determinazione dell'umidità dei fumi

La linea di prelievo è formata dalle seguenti parti principali:

- ugello di prelievo del gas, seguito da sonda di aspirazione in titanio riscaldata e termostata a 120 °C;
- portafiltro in vetro e filtro piano in fibra di quarzo (filtrazione "out-stack"), anch'essi termostatati ad una temperatura di 120 °C;
- una coppia di gorgogliatori riempiti in parte di acqua deionizzata, come richiesto dal metodo; i gorgogliatori sono alloggiati in un bagno freddo, in modo da permettere il raffreddamento del gas e la separazione della condensa in esso presente;
- sistema di essiccazione del gas tramite gel di silice;
- pompa di aspirazione.

Poiché le emissioni gassose campionate non sono sature, il campionamento viene eseguito a flusso costante.

L'umidità dei fumi viene determinata per via gravimetrica, mediante pesata dei gorgogliatori, del contenitore di gel di silice, e delle eventuali parti di linea fredda poste a monte dei gorgogliatori, prima e al termine del campionamento.

6 RISULTATI

6.1 Test outliers: definizione e risultati

Per identificare eventuali anomalie (che saranno escluse dalla procedura), i dati delle misure in parallelo vengono valutati tramite un test statistico.

I test che si utilizzano per valutare la bontà delle coppie di dati sono il test definito dalla Environment Agency e il test di Huber.

Il test definito dalla *Environment Agency* – “*Monitoring Quick Guide 14 RM-QG14*” consiste invece nel verificare che la differenza tra il valore AMS (x_i) e il valore SRM (y_i), per ciascuna coppia di dati, sia minore o uguale a due volte la deviazione standard delle differenze (S_{diff}).

$$|x_i - y_i| \leq 2 S_{diff}$$

In seguito all'esito del test statistico riportato nelle tabelle sottostanti, si sceglie l'utilizzo di quelle coppie di dati con la minore differenza $|x_i - y_i|$.

Per applicare il test di Huber alla popolazione si procede come segue:

- Si calcola la mediana (C_m) della popolazione;
- Si calcolano le differenze (D_i) tra i singoli conteggi e la mediana (C_m);
- Si calcola la mediana (D_m) dei valori assoluti delle differenze;
- Si confrontano le differenze (D_i) rispetto a (D_m) applicando il seguente criterio:
 - $\frac{D_i}{D_m} \leq 4.5 \rightarrow$ valore accettabile
 - $\frac{D_i}{D_m} > 4.5 \rightarrow$ valore anomalo

Di seguito si riporta l'esito dei test applicati ai parametri oggetto di verifica.

Definizione degli Outliers - Test statistico di Huber

Coppie di misurazioni valide	12
Parametro	CO

Numero del campione (i)	Data	Ora inizio	Ora fine	Segnale AMS (x_i)	Valore SRM (y_i)	x_i/y_i	$ (x_i/y_i) - C_m $	D_i/D_m	Test
				[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³]		[-]	[-]	
1	03/04/19	8	9	0.91	0.37	2.46	1.53	37.43	NEGATIVO
2	03/04/19	10	11	0.88	0.87	1.01	0.08	1.97	POSITIVO
3	03/04/19	12	13	0.90	0.94	0.96	0.03	0.65	POSITIVO
4	03/04/19	13	14	0.85	0.86	0.99	0.06	1.41	POSITIVO
5	03/04/19	14	15	0.86	0.89	0.97	0.04	0.87	POSITIVO
6	03/04/19	15	16	0.86	0.92	0.93	0.00	0.09	POSITIVO
7	03/04/19	16	17	0.88	0.98	0.90	0.03	0.81	POSITIVO
8	04/04/19	8	9	0.92	1.04	0.88	0.05	1.13	POSITIVO
9	04/04/19	9	10	0.91	1.01	0.90	0.03	0.73	POSITIVO
10	04/04/19	10	11	0.89	0.96	0.93	0.00	0.09	POSITIVO
11	04/04/19	11	12	0.90	1.13	0.80	0.13	3.29	POSITIVO
12	04/04/19	12	13	0.90	1.08	0.83	0.10	2.39	POSITIVO

Definizione degli Outliers - Test statistico di Huber

Coppie di misurazioni valide	7
Parametro	NO _x

Numero del campione (i)	Data	Ora inizio	Ora fine	Segnale AMS (x_i)	Valore SRM (y_i)	x_i/y_i	$ (x_i/y_i) - C_m $	D_i/D_m	Test
				[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³]		[-]	[-]	
1	03/04/19	8	9	18.65	17.34	1.08	0.02	1.84	POSITIVO
2	03/04/19	10	11	18.62	17.53	1.06	0.01	0.55	POSITIVO
3	03/04/19	12	13	19.05	17.90	1.06	0.01	0.75	POSITIVO
4	03/04/19	13	14	19.14	18.29	1.05	0.01	1.00	POSITIVO
5	03/04/19	14	15	19.22	18.18	1.06	0.00	0.00	POSITIVO
6	03/04/19	15	16	19.54	18.70	1.05	0.01	1.17	POSITIVO
7	03/04/19	16	17	19.20	18.41	1.04	0.01	1.36	POSITIVO

Definizione degli Outliers - Test statistico di Huber

Coppie di misurazioni valide	16
Parametro	O ₂

Numero del campione (i)	Data	Ora inizio	Ora fine	Segnale AMS (x _i)	Valore SRM (y _i)	x _i /y _i	(x _i /y _i) - C _m	D _i /D _m	Test
				[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³]				
1	03/04/19	8	9	14.71	14.79	0.99	0.00	1.51	POSITIVO
2	03/04/19	9	10	14.45	14.53	0.99	0.00	1.58	POSITIVO
3	03/04/19	10	11	14.74	14.80	1.00	0.00	0.50	POSITIVO
4	03/04/19	11	12	14.50	14.56	1.00	0.00	0.55	POSITIVO
5	03/04/19	12	13	14.77	14.82	1.00	0.00	0.00	POSITIVO
6	03/04/19	13	14	14.73	14.79	1.00	0.00	0.51	POSITIVO
7	03/04/19	14	15	14.74	14.79	1.00	0.00	0.00	POSITIVO
8	03/04/19	15	16	14.74	14.80	1.00	0.00	0.50	POSITIVO
9	03/04/19	16	17	14.77	14.84	1.00	0.00	1.00	POSITIVO
10	04/04/19	6	7	15.40	15.43	1.00	0.00	1.07	POSITIVO
11	04/04/19	7	8	14.75	14.79	1.00	0.00	0.50	POSITIVO
12	04/04/19	8	9	14.75	14.77	1.00	0.00	1.51	POSITIVO
13	04/04/19	9	10	14.75	14.78	1.00	0.00	1.00	POSITIVO
14	04/04/19	10	11	14.83	14.81	1.00	0.00	3.52	POSITIVO
15	04/04/19	11	12	14.89	14.82	1.00	0.01	6.03	NEGATIVO
16	04/04/19	12	13	14.83	14.81	1.00	0.00	3.52	POSITIVO

Definizione degli Outliers - Test statistico di Huber

Coppie di misurazioni valide	6
Parametro	H ₂ O

Numero del campione (i)	Data	Ora inizio	Ora fine	Segnale AMS (x _i)	Valore SRM (y _i)	x _i /y _i	(x _i /y _i) - C _m	D _i /D _m	Test
				[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³]				
1	03/04/19	8:22	8:52	6.90	6.82	1.01	0.04	1.37	POSITIVO
2	03/04/19	5:55	9:25	6.59	7.05	0.93	0.04	1.54	POSITIVO
3	03/04/19	9:32	10:02	6.64	6.93	0.96	0.02	0.62	POSITIVO
4	03/04/19	10:05	10:35	6.84	6.90	0.99	0.02	0.63	POSITIVO
5	03/04/19	10:37	11:07	6.93	6.99	0.99	0.02	0.62	POSITIVO
6	03/04/19	11:10	11:40	6.89	7.34	0.94	0.04	1.38	POSITIVO

6.2 Prova di assicurazione qualità AST

6.2.1 Analizzatore CO

Data di determinazione della retta	12/04/2018	
Stima pendenza retta (b^{\wedge})	1.01	[-]
Stima intercetta retta (a^{\wedge})	-0.69	[mg/Nm ³]
Range superiore intervallo di taratura valido	22.06	[mg/Nm ³ 15% O ₂]

N. prova	Data	Ora		AMS		Sistema di Misura di Riferimento (SRM)	
				CO	O ₂	CO	O ₂
		Inizio	Fine	[mg/Nm ³]	[%vol, gas secco]	[mg/Nm ³]	[%vol, gas secco]
1	03/04/19	10	11	0.88	14.74	0.87	14.80
2	03/04/19	11	12	1.00	14.50	1.01	14.56
3	03/04/19	12	13	0.90	14.77	0.94	14.82
4	03/04/19	13	14	0.85	14.73	0.86	14.79
5	03/04/19	14	15	0.86	14.74	0.89	14.79
6	03/04/19	15	16	0.86	14.74	0.92	14.80
7	03/04/19	16	17	0.88	14.77	0.98	14.84
8	04/04/19	8	9	0.92	14.75	1.04	14.77
9	04/04/19	9	10	0.91	14.75	1.01	14.78
10	04/04/19	10	11	0.89	14.83	0.96	14.81
11	04/04/19	11	12	0.90	14.89	1.13	14.82
12	04/04/19	12	13	0.90	14.83	1.08	14.81

N. prova	Valori CO - AMS tarato	Valori CO - AMS tarato e normalizzato	Valori CO - SRM normalizzato	Differenze fra valori normalizzati	Differenze quadratiche
	(\hat{y}_i)	(\hat{y}_{is})	(y_{is})	($D_i = y_{is} - \hat{y}_{is}$)	($D_i - D_{medio}$) ²
	[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³ 15% O ₂]	[mg/Nm ³ 15% O ₂]	[mg/Nm ³ 15% O ₂]	[mg/Nm ³ 15% O ₂]
1	0.20	0.19	0.84	0.65	0.01
2	0.32	0.30	0.94	0.65	0.01
3	0.22	0.21	0.91	0.70	0.00
4	0.17	0.16	0.83	0.67	0.00
5	0.18	0.17	0.86	0.69	0.00
6	0.18	0.17	0.89	0.72	0.00
7	0.20	0.19	0.95	0.76	0.00
8	0.24	0.23	1.00	0.77	0.00
9	0.23	0.22	0.97	0.75	0.00
10	0.21	0.20	0.93	0.73	0.00
11	0.22	0.22	1.10	0.88	0.02
12	0.22	0.21	1.05	0.83	0.01

Risultati del test di variabilità

Deviazione standard (s_D)	0.07
Valore coefficiente (k_v)	0.96581429
Incertezza max richiesta (σ_0)	1.53
$k_v * \sigma_0 * 1.5$	2.22

L'AMS ha superato il test di variabilità.

Risultati del test di validità

Valore ($ D $)	0.73
Valore t di Student ($t_{0.95} * (N-1)$)	1.80
Deviazione standard (s_D)	0.07
Incertezza massima richiesta (σ_0)	1.53
$t_{0.95} * (N-1) * (s_D/\sqrt{N}) + \sigma_0$	1.57

La taratura dell'AMS è accettata.

6.2.2 Analizzatore NO_x

Data di determinazione della retta	12/04/2018	
Stima pendenza retta (b^{\wedge})	0.92	[-]
Stima intercetta retta (a^{\wedge})	0	[mg/Nm ³]
Range superiore intervallo di taratura valido	31.68	[mg/Nm ³ 15% O ₂]

N. prova	Data	Ora		AMS		Sistema di Misura di Riferimento (SRM)	
				Nox	O ₂	Nox	O ₂
		Inizio	Fine	[mg/Nm ³]	[%vol, gas secco]	[mg/Nm ³]	[%vol, gas secco]
1	03/04/19	8	9	18.65	14.71	17.34	14.79
2	03/04/19	10	11	18.62	14.74	17.53	14.80
3	03/04/19	12	13	19.05	14.77	17.90	14.82
4	03/04/19	13	14	19.14	14.73	18.29	14.79
5	03/04/19	14	15	19.22	14.74	18.18	14.79
6	03/04/19	15	16	19.54	14.74	18.70	14.80
7	03/04/19	16	17	19.20	14.77	18.41	14.84

N. prova	Valori Nox - AMS tarato (\hat{y}_i)	Valori Nox - AMS tarato e normalizzato (\hat{y}_{is})	Valori Nox - SRM normalizzato (y_{is})	Differenze fra valori normalizzati ($D_i = y_{is} - \hat{y}_{is}$)	Differenze quadratiche ($D_i - D_{medio}$) ²
	[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³ 15% O ₂]	[mg/Nm ³ 15% O ₂]	[mg/Nm ³ 15% O ₂]	[mg/Nm ³ 15% O ₂]
1	17.16	16.37	16.76	0.39	0.08
2	17.13	16.42	16.96	0.54	0.01
3	17.52	16.88	17.38	0.50	0.03
4	17.61	16.85	17.67	0.82	0.02
5	17.68	16.95	17.57	0.62	0.00
6	17.98	17.23	18.09	0.86	0.04
7	17.67	17.01	17.93	0.92	0.06

Risultati del test di variabilità

Deviazione standard (s_D)	0.20
Valore coefficiente (k_v)	0.9401
Incertezza max richiesta (σ_0)	4.08
$k_v * \sigma_0 * 1.5$	5.76

L'AMS ha superato il test di variabilità.

Risultati del test di validità

Valore ($ D $)	0.66
Valore t di Student ($t_{0.95} * (N-1)$)	1.94
Deviazione standard (s_D)	0.20
Incertezza massima richiesta (σ_0)	4.08
$t_{0.95} * (N-1) * (s_D/\sqrt{N}) + \sigma_0$	4.23

La taratura dell'AMS è accettata.

6.2.3 Analizzatore O₂

Data di determinazione della retta	11/05/2017	
Stima pendenza retta (b^{\wedge})	1	[-]
Stima intercetta retta (\hat{a})	0	[% vol, gas dry]
Range superiore intervallo di taratura valido	N.A.	[% vol, gas dry 15% O ₂]

N. prova	Data	Ora		AMS		Sistema di Misura di Riferimento (SRM)	
				O ₂	O ₂	O ₂	O ₂
		Inizio	Fine	[% vol, gas dry]	[% vol, gas secco]	[% vol, gas dry]	[% vol, gas secco]
1	03/04/19	8	9	14.71	15.00	14.79	15.00
2	03/04/19	9	10	14.45	15.00	14.53	15.00
3	03/04/19	10	11	14.74	15.00	14.80	15.00
4	03/04/19	11	12	14.50	15.00	14.56	15.00
5	03/04/19	12	13	14.77	15.00	14.82	15.00
6	03/04/19	13	14	14.73	15.00	14.79	15.00
7	03/04/19	14	15	14.74	15.00	14.79	15.00
8	03/04/19	15	16	14.74	15.00	14.80	15.00
9	03/04/19	16	17	14.77	15.00	14.84	15.00
10	04/04/19	6	7	15.40	15.00	15.43	15.00
11	04/04/19	7	8	14.75	15.00	14.79	15.00
12	04/04/19	8	9	14.75	15.00	14.77	15.00
13	04/04/19	9	10	14.75	15.00	14.78	15.00
14	04/04/19	10	11	14.83	15.00	14.81	15.00
15	04/04/19	12	13	14.83	15.00	14.81	15.00

N. prova	Valori O ₂ - AMS tarato	Valori O ₂ - AMS tarato e normalizzato	Valori O ₂ - SRM normalizzato	Differenze fra valori normalizzati	Differenze quadratiche
	(\hat{y}_i)	(\hat{y}_{is})	(y_{is})	($D_i = y_{is} - \hat{y}_{is}$)	($D_i - D_{medio}$) ²
	[% vol, gas dry]	[% vol, gas dry 15% O ₂]	[% vol, gas dry 15% O ₂]	[% vol, gas dry 15% O ₂]	[% vol, gas dry 15% O ₂]
1	14.71	14.71	14.79	0.08	0.00
2	14.45	14.45	14.53	0.08	0.00
3	14.74	14.74	14.80	0.06	0.00
4	14.50	14.50	14.56	0.06	0.00
5	14.77	14.77	14.82	0.05	0.00
6	14.73	14.73	14.79	0.06	0.00
7	14.74	14.74	14.79	0.05	0.00
8	14.74	14.74	14.80	0.06	0.00
9	14.77	14.77	14.84	0.07	0.00
10	15.40	15.40	15.43	0.03	0.00
11	14.75	14.75	14.79	0.04	0.00
12	14.75	14.75	14.77	0.02	0.00
13	14.75	14.75	14.78	0.03	0.00
14	14.83	14.83	14.81	-0.02	0.00
15	14.83	14.83	14.81	-0.02	0.00

Risultati del test di variabilità

Deviazione standard (s_D)	0.03
Valore coefficiente (k_v)	0.9761
Incertezza max richiesta (σ_0)	1.07
$k_v * \sigma_0 * 1.5$	1.57

L'AMS ha superato il test di variabilità.

Risultati del test di validità

Valore ($ D $)	0.04
Valore t di Student ($t_{0.95} * (N-1)$)	1.76
Deviazione standard (s_D)	0.03
Incertezza massima richiesta (σ_0)	1.07
$t_{0.95} * (N-1) * (s_D/\sqrt{N}) + \sigma_0$	1.08

La taratura dell'AMS è accettata.

6.2.4 Analizzatore H₂O

Data di determinazione della retta	13/06/2018	
Stima pendenza retta (b^{\wedge})	0.993	[-]
Stima intercetta retta (\hat{a})	0	[% vol, gas dry]
Range superiore intervallo di taratura valido	8.10	[% vol, gas dry 15% O ₂]

N. prova	Data	Ora		AMS		Sistema di Misura di Riferimento (SRM)	
				H ₂ O	O ₂	H ₂ O	O ₂
		Inizio	Fine	[% vol, gas dry]	[% vol, gas secco]	[% vol, gas dry]	[% vol, gas secco]
1	03/04/19	08:22	08:52	6.90	14.71	6.82	14.79
2	03/04/19	05:55	09:25	6.59	16.57	7.05	16.02
3	03/04/19	09:32	10:02	6.64	14.18	6.93	14.25
4	03/04/19	10:05	10:35	6.84	14.73	6.90	14.80
5	03/04/19	10:37	11:07	6.93	14.75	6.99	14.81
6	03/04/19	11:10	11:40	6.89	14.81	7.34	14.87

N. prova	Valori H ₂ O - AMS tarato (\hat{y}_i)	Valori H ₂ O - AMS tarato e normalizzato ($\hat{y}_{i,s}$)	Valori H ₂ O - SRM normalizzato ($y_{i,s}$)	Differenze fra valori normalizzati ($D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s}$)	Differenze quadratiche ($(D_i - D_{medio})^2$)
	[% vol, gas dry]	[% vol, gas dry 15% O ₂]	[% vol, gas dry 15% O ₂]	[% vol, gas dry 15% O ₂]	[% vol, gas dry 15% O ₂] ²
1	6.85	6.53	6.59	0.06	0.01
2	6.54	8.85	8.50	-0.35	0.26
3	6.60	5.80	6.16	0.36	0.04
4	6.79	6.50	6.67	0.17	0.00
5	6.88	6.61	6.78	0.17	0.00
6	6.84	6.63	7.18	0.55	0.15

Risultati del test di variabilità

Deviazione standard (s_b)	0.30
Valore coefficiente (k_v)	0.9281
Incertezza max richiesta (σ_0)	3.83
$k_v * \sigma_0 * 1.5$	5.33

L'AMS ha superato il test di variabilità.

Risultati del test di validità

Valore ($ D' $)	0.16
Valore t di Student ($t_{0.95} * (N-1)$)	2.02
Deviazione standard (s_b)	0.30
Incertezza massima richiesta (σ_0)	3.83
$t_{0.95} * (N-1) * (s_b/\sqrt{N}) + \sigma_0$	4.08

La taratura dell'AMS è accettata.

6.3 Calcolo dell'Indice di Accuratezza Relativo (IAR)

In questo paragrafo sono riportati i calcoli dell'Indice di Accuratezza Relativo, secondo le modalità descritte nel §4.4.

Nelle tabelle presenti nei successivi sottoparagrafi sono riportati i seguenti dati:

- i risultati delle misure di CO, NO_x, O₂ e H₂O ottenute con gli analizzatori AMS;
- i dati misurati in parallelo con il Sistema di Misura di Riferimento (CESI);
- i valori dell'Indice di Accuratezza Relativo per ciascuno dei parametri sottoposti a verifica.

6.3.1 Analizzatore CO

N. prova	Data	Ora inizio	Ora fine	Valori originali SRM	Valori originali AMS
				[mg/Nm ³ 15% O ₂]	[mg/Nm ³ 15% O ₂]
1	03/04/2019	10:00	11:00	0.87	0.88
2	03/04/2019	11:00	12:00	1.01	1.00
3	03/04/2019	12:00	13:00	0.94	0.90
4	03/04/2019	13:00	14:00	0.86	0.85
5	03/04/2019	14:00	15:00	0.89	0.86
6	03/04/2019	15:00	16:00	0.92	0.86
7	03/04/2019	16:00	17:00	0.98	0.88
8	04/04/2019	8:00	9:00	1.04	0.92
9	04/04/2019	9:00	10:00	1.01	0.91
10	04/04/2019	10:00	11:00	0.96	0.89
11	04/04/2019	11:00	12:00	1.13	0.90
12	04/04/2019	12:00	13:00	1.08	0.90

N° medie	12
I _{AR}	87.21
I _{AR} superiore all'80%: TEST SUPERATO	

6.3.2 Analizzatore NO_x

N. prova	Data	Ora inizio	Ora fine	Valori originali SRM	Valori originali AMS
				[mg/Nm ³ 15% O ₂]	[mg/Nm ³ 15% O ₂]
1	03/04/2019	8:00	9:00	17.34	18.65
2	03/04/2019	10:00	11:00	17.53	18.62
3	03/04/2019	12:00	13:00	17.90	19.05
4	03/04/2019	13:00	14:00	18.29	19.14
5	03/04/2019	14:00	15:00	18.18	19.22
6	03/04/2019	15:00	16:00	18.70	19.54
7	03/04/2019	16:00	17:00	18.41	19.20

N° medie	7
I _{AR}	93.42

I_{AR} superiore all'80%: TEST SUPERATO

6.3.3 Analizzatore O₂

N. prova	Data	Ora inizio	Ora fine	Valori originali SRM	Valori originali AMS
				[% vol, gas dry]	[% vol, gas dry]
1	03/04/2019	8:00	9:00	14.79	14.71
2	03/04/2019	9:00	10:00	14.53	14.45
3	03/04/2019	10:00	11:00	14.80	14.74
4	03/04/2019	11:00	12:00	14.56	14.50
5	03/04/2019	12:00	13:00	14.82	14.77
6	03/04/2019	13:00	14:00	14.79	14.73
7	03/04/2019	14:00	15:00	14.79	14.74
8	03/04/2019	15:00	16:00	14.80	14.74
9	03/04/2019	16:00	17:00	14.84	14.77
10	04/04/2019	6:00	7:00	15.43	15.40
11	04/04/2019	7:00	8:00	14.79	14.75
12	04/04/2019	8:00	9:00	14.77	14.75
13	04/04/2019	9:00	10:00	14.78	14.75
14	04/04/2019	10:00	11:00	14.81	14.83
15	04/04/2019	12:00	13:00	14.81	14.83

N° medie	15
I _{AR}	99.59
I _{AR} superiore all'80%: TEST SUPERATO	

6.3.4 Analizzatore H₂O

N. prova	Data	Ora inizio	Ora fine	Valori originali SRM	Valori originali AMS
				[% vol, gas dry 15% O ₂]	[% vol, gas dry 15% O ₂]
1	03/04/2019	8:22	8:52	6.82	6.90
2	03/04/2019	5:55	9:25	7.05	6.59
3	03/04/2019	9:32	10:02	6.93	6.64
4	03/04/2019	10:05	10:35	6.90	6.84
5	03/04/2019	10:37	11:07	6.99	6.93
6	03/04/2019	11:10	11:40	7.34	6.89

N° medie	6
I _{AR}	93.79
I _{AR} superiore all'80%: TEST SUPERATO	

7 INCERTEZZA DI MISURA

Nel presente capitolo sono riportati i risultati delle misure eseguite, gli orari riportati nelle tabelle sono riferiti in ora solare.

I valori di incertezza riportati accanto ai risultati delle misure nelle tabelle dei successivi paragrafi sono espressi in termini di incertezza estesa ad un livello di confidenza del 95% (viene utilizzato un fattore di copertura k pari a 2).

Gas analizzato		CO		Valori originali SRM	Incertezza estesa U (k=2; p=95%)
Unità misura		[mg/Nm³ 15% O2]			
N. prova	Data	Ora inizio	Ora fine	[mg/Nm³ 15% O2]	
1	03/04/19	10	11	0.87	± 0.09
2	03/04/19	12	13	0.94	± 0.09
3	03/04/19	13	14	0.86	± 0.09
4	03/04/19	14	15	0.89	± 0.09
5	03/04/19	15	16	0.92	± 0.09
6	03/04/19	16	17	0.98	± 0.10
7	04/04/19	8	9	1.04	± 0.10
8	04/04/19	9	10	1.01	± 0.10
9	04/04/19	10	11	0.96	± 0.10
10	04/04/19	11	12	1.13	± 0.11
11	04/04/19	12	13	1.08	± 0.11

Gas analizzato		Nox		Valori originali SRM	Incertezza estesa U (k=2; p=95%)
Unità misura		[mg/Nm³ 15% O2]			
N. prova	Data	Ora inizio	Ora fine	Valori originali SRM	Incertezza estesa U (k=2; p=95%)
				[mg/Nm³ 15% O2]	
1	03/04/19	8	9	17.34	± 1.73
2	03/04/19	10	11	17.53	± 1.75
3	03/04/19	12	13	17.90	± 1.79
4	03/04/19	13	14	18.29	± 1.83
5	03/04/19	14	15	18.18	± 1.82
6	03/04/19	15	16	18.70	± 1.87
7	03/04/19	16	17	18.41	± 1.84

Gas analizzato		O2		Valori originali SRM	Incertezza estesa U (k=2; p=95%)
Unità misura		[% vol, gas dry 15% O2]			
N. prova	Data	Ora inizio	Ora fine	[% vol, gas dry 15% O2]	
1	03/04/19	8	9	14.79	± 1.48
2	03/04/19	9	10	14.53	± 1.45
3	03/04/19	10	11	14.80	± 1.48
4	03/04/19	11	12	14.56	± 1.46
5	03/04/19	12	13	14.82	± 1.48
6	03/04/19	13	14	14.79	± 1.48
7	03/04/19	14	15	14.79	± 1.48
8	03/04/19	15	16	14.80	± 1.48
9	03/04/19	16	17	14.84	± 1.48
10	04/04/19	6	7	15.43	± 1.54
11	04/04/19	7	8	14.79	± 1.48
12	04/04/19	8	9	14.77	± 1.48
13	04/04/19	9	10	14.78	± 1.48
14	04/04/19	10	11	14.81	± 1.48
15	04/04/19	12	13	14.81	± 1.48

Gas analizzato		H2O		Valori originali SRM	Incertezza estesa U (k=2; p=95%)
Unità misura		[% vol, gas dry 15% O2]			
N. prova	Data	Ora inizio	Ora fine	[% vol, gas dry 15% O2]	
1	03/04/2019	8:22	8:52	6.82	± 0.68
2	03/04/2019	5:55	9:25	7.05	± 0.71
3	03/04/2019	9:32	10:02	6.93	± 0.69
4	03/04/2019	10:05	10:35	6.90	± 0.69
5	03/04/2019	10:37	11:07	6.99	± 0.70
6	03/04/2019	11:10	11:40	7.34	± 0.73

Valori di controllo dello stato di taratura degli analizzatori

Data e ora	Gas analizzato	Zero Letto	Zero Atteso	Span Letto	Span Atteso
03/04/2019 07:45	O ₂	20.94 %vol.	20.95 %vol.	0.01 %vol.	0 %vol.
	CO	0.02 mg/Nm ³	0 mg/Nm ³	130.39 mg/Nm ³	130.37 mg/Nm ³
	NO	-0.01 ppm	0 ppm	150.3 ppm	150.4 ppm
04/04/2019 07:45	O ₂	20.95 %vol.	20.95 %vol.	-0.01 %vol.	0 %vol.
	CO	0.01 mg/Nm ³	0 mg/Nm ³	130.38 mg/Nm ³	130.37 mg/Nm ³
	NO	0.01 ppm	0 ppm	150.3 ppm	150.4 ppm

8 CONCLUSIONI

Dai risultati riportati nei capitoli precedenti emerge che:

- Gli analizzatori di NO_x , CO, O_2 e H_2O hanno superato con successo i test previsti dalla norma UNI EN 14181:2015 per la procedura AST (test di variabilità e test di validità della retta di taratura), e sono pertanto idonei all'utilizzo richiesto;
- La misura dei parametri CO, NO_x , O_2 e H_2O è corretta in quanto la verifica dell'Indice di Accuratezza Relativo secondo il D.Lgs. 152/2006 e la LG ISPRA 87/2013 è superata.

ALLEGATI AL RAPPORTO

–	Certificato di accreditamento ISO 9001	2 pagg.
–	Certificato di accreditamento ACCREDIA	2 pagg.
–	Elenco delle prove in accreditamento ACCREDIA – sede Piacenza	3 pagg.
–	Rapporti verifiche di linearità analizzatori	11 pagg.
–	B8016938 Certificato bombola CO	2 pagg.
–	B8016949 Certificato bombola O2	2 pagg.
–	B7003770 Certificato bombola NO	2 pagg.
–	B7008688 Certificato bombola NO	2 pagg.
–	Rapporto di taratura kit linearità LDS6 CESI 058286	3 pagg.
–	Rapporti di taratura mass flow diluitore D/P 99 CESI 022582	12 pagg.
–	Rapporto di taratura pompa Bravo Tecora CESI 057279	6 pagg.