

## Allegato SME\_17: UNI EN 14181:2015 – Linee guida per la verifica delle relazioni QAL2 (Rette di taratura)

### NOTE PRELIMINARI

- La presente linea guida riporta, a modo esempio, estratti di relazioni QAL2 di un unico Laboratorio.
- Laboratori diversi usano spesso terminologie e simbologie leggermente diverse ma sempre facilmente riconducibili agli esempi sotto riportati.  
Riferirsi sempre alla normativa UNI EN 14181:2015 per chiarimenti in caso di dubbi sulle definizioni, terminologie e simbologie utilizzate dai Laboratori.
- Ai laboratori, a valle delle campagne di misura parallele in campo ed ai fini della correttezza dei calcoli QAL2, devono essere sempre forniti **estraendoli dallo SME**:
  - o I dati 5 secondi tal quali così come acquisiti dai nostri analizzatori a SME (quelli presenti nei nostri archivi fiscali a SME)
  - o I dati medi orari tal quali e riferiti all'ossigeno (quelli presenti nei nostri archivi fiscali a SME)

### PRIMA VERIFICA

Verificare, laddove presente in autorizzazione (AIA), che il laboratorio abbia utilizzato come valore limite di emissione (VLE) il valore limite giornaliero così come richiesto dalla UNI EN 14181:2015. Qualora l'impianto non abbia un VLE giornaliero in AIA, ovviamente occorre utilizzare come riferimento il VLE orario autorizzato.

Il VLE è un parametro fondamentale nell'esecuzione dei calcoli QAL2:

- nel calcolo di pendenza ed intercetta delle rette di taratura
- nel calcolo del range di validità (o range di taratura) delle rette di taratura
- nel calcolo dell'intervallo di confidenza delle rette di taratura (concentrazione che potremmo sottrarre alle nostre medie orarie normalizzate: per convenzione Enipower non sottrae tale concentrazione a SME e la pone uguale a 0.)
- nel calcolo del test di variabilità delle misure parallele effettuate in campo dal laboratorio (test che indica che le 15 misurazioni orarie in parallelo effettuate in campo dal laboratorio – numero minimo di misurazioni orarie richieste dalla normativa ai fini QAL2 con impianto in NORMALE FUNZIONAMENTO SOPRA AL MINIMO TECNICO - sono abbastanza "sparse" tra 0 e il VLE, tali per cui sono sufficienti a proseguire con il calcolo delle rette di taratura secondo quanto indicato dalla procedura riportata nella  
UNI EN 14181:2015).

Spesso, nelle relazioni QAL2 il VLE viene riportato negli allegati di dettaglio (chiamati rapporti di prova) dove vengono esplicitati tutti i calcoli della procedura QAL2.

Qui un estratto di esempio:

24	Misura in parallelo	19.07.2019	07:00-08:00	1,4	1,50	14,40	15	1,50
	Controllo di zero			0,00	0,00		15	0,00
	Controllo in concentrazione			30,00	30,00		15	30,00
	Media			1,41	1,54			1,54
	Max							1,74
	Min							1,24
	$y_{max,R} - y_{min,R}$							0,51
	VLE							20,00
	DELTA y max							3,00

Nota: in presenza di valori non rilevabili si sono utilizzati valori pari alla metà del limite di rilevabilità (valori in grassetto)

Si suggerisce di effettuare una ricerca per testo cercando "VLE" o "limite" all'interno delle relazioni QAL2 al fine di verificare che i valori limite siano sempre riportati correttamente.

## SECONDA VERIFICA

La normativa UNI EN 14181:2015 prevede **3 diversi metodi di calcolo delle rette di taratura**:

Definiti:

- **( $Y_{s,max} - Y_{s,min}$ )**: differenza tra la massima e la minima concentrazione alle condizioni normalizzate (ovvero riferite a pressione, temperatura ed ossigeno) misurate dal Sistema di Riferimento Normalizzato (SRM: è il sistema di misura del Laboratorio)
- **VLE**: valore limite di emissione giornaliero (orario, se non presente in AIA un VLE giornaliero)
- **$Y_{s,min}$** : minima concentrazione alle condizioni normalizzate (ovvero riferita a pressione, temperatura ed ossigeno) misurata dal Sistema di Riferimento Normalizzato (SRM: è il sistema di misura del Laboratorio)
- **P**: % indicante l'intervallo di fiducia al 95% di un singolo risultato di misurazione che non deve essere superato in riferimento al VLE, pari a:

Biossido di zolfo	20%
Ossidi di azoto	20%
Polveri	30%
Monossido di carbonio	10%
Ossigeno	10%

Si hanno i seguenti 3 metodi di calcolo delle rette di taratura **a**, **b** e **c**:

**Metodo a)** → se  $(Y_{s,max} - Y_{s,min}) \geq P * VLE$

**Metodo b)** → se  $(Y_{s,max} - Y_{s,min}) < P * VLE$  &  $Y_{s,min} \geq 15\%$  del VLE

**Metodo c)** → se  $(Y_{s,max} - Y_{s,min}) < P * VLE$  &  $Y_{s,min} < 15\%$  del VLE

Ciò che cambia tra metodo **a**, **b** e **c** sono le modalità di calcolo di **pendenza ed intercetta** della retta di taratura oltre alla possibilità di utilizzare per i calcoli delle rette (*solo ed esclusivamente per il metodo c*), le misurazioni ottenute utilizzando materiali di riferimento (ovvero le bombole di taratura a concentrazione nota certificata).

Definita la retta come  $y = \hat{a} + \hat{b}x$

**Metodo a)**

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

**Metodo b)**

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

**Metodo c)**

Il **metodo c)** prevede l'utilizzo delle medesime formule per il calcolo di pendenza ed intercetta del **metodo a)** con la differenza che il set delle 15 minime misurazioni parallele da utilizzare per il calcolo delle rette deve essere integrato con due ulteriori misurazioni: trattasi delle misurazioni ottenute dallo strumento del laboratorio (SRM), e dai nostri analizzatori (AMS), allo zero ed al VLE utilizzando le bombole certificate a concentrazione nota.

L'obiettivo della presente linea guida, per questo punto, non è controllare il calcolo corretto di pendenza ed intercetta delle rette di taratura, ma verificare che il laboratorio analisi abbia utilizzato il metodo di calcolo corretto (a, b, c) delle rette di taratura sulla base delle evidenze che abbiamo nelle relazioni QAL2 che ci vengono consegnate abitualmente.

All'interno delle relazioni QAL2, per ciascun Componente (inquinante), abbiamo le tabelle di dettaglio delle misurazioni parallele medie orarie rilevate dai nostri analizzatori (AMS) e dagli analizzatori del laboratorio (SRM) che vengono utilizzate nella procedura QAL2 per ottenere le rette di taratura

## ESEMPIO TABELLA MISURE MEDIE ORARIE RILEVATE DAI NOSTRI ANALIZZATORI (AMS) PER NO<sub>x</sub>

PARAMETRO		NOx							
AMS									
Prova		Data	Ora	AMS condizioni di riferimento	AMS calcolato	AMS calcolato in condizioni di riferimento	O <sub>2,i</sub> (gs)	O <sub>2, rif</sub>	AMS
									$x_i$
1	Misura in parallelo	18.03.2019	12:00-13:00	45,04	41,79	40,52	14,81	15	46,46
2	Misura in parallelo	18.03.2019	13:00-14:00	39,53	36,34	35,56	14,83	15	40,61
3	Misura in parallelo	18.03.2019	14:00-15:00	45,37	42,44	40,82	14,76	15	47,17
4	Misura in parallelo	18.03.2019	15:00-16:00	43,09	39,98	38,77	14,81	15	44,44
5	Misura in parallelo	18.03.2019	16:00-17:00	45,73	42,30	41,14	14,83	15	47,02
6	Misura in parallelo	18.03.2019	17:00-18:00	45,29	41,87	40,75	14,83	15	46,54
7	Misura in parallelo	18.03.2019	18:00-19:00	45,01	41,44	40,49	14,86	15	46,06

Descrizione colonne tabella misure AMS:

AMS: media oraria tal quale

O<sub>2,i</sub>: media oraria ossigeno

AMS condizioni di riferimento: media oraria tal quale riferita all'ossigeno

AMS calcolato: media oraria tal quale tarata (ovvero a cui è stata applicata la nuova retta di taratura QAL2)

AMS calcolato in condizioni di riferimento: media oraria tal quale tarata riferita all'ossigeno

## ESEMPIO TABELLA MISURE MEDIE ORARIE RILEVATE DAGLI ANALIZZATORI DEL LABORATORIO (SRM) PER NO<sub>x</sub>

SRM									
Prova		Data	Ora	SRM condizioni di riferimento (N,secco, O2 rif)	SRM (N,secco, O2 reale)		O2,i (gs)	O2, rif	SRM condizioni AMS
1	Misura in parallelo	18.03.2019	12:00-13:00	40,2	43,50		14,50	15	43,50
2	Misura in parallelo	18.03.2019	13:00-14:00	34,1	37,50		14,40	15	37,50
3	Misura in parallelo	18.03.2019	14:00-15:00	39,9	44,50		14,30	15	44,50
4	Misura in parallelo	18.03.2019	15:00-16:00	37,3	41,00		14,40	15	41,00
5	Misura in parallelo	18.03.2019	16:00-17:00	39,5	43,40		14,40	15	43,40
6	Misura in parallelo	18.03.2019	17:00-18:00	39,0	42,90		14,40	15	42,90

Descrizione colonne tabella misure SRM:

SRM (N,secco, O<sub>2</sub> reale): media oraria tal quale

O<sub>2,i</sub>: media oraria ossigeno

SRM condizioni di riferimento(N, secco, O<sub>2</sub> rif): media oraria tal quale riferita all'ossigeno

Vediamo ora qualche esempio delle verifiche da effettuare per controllare se il **metodo di calcolo delle rette di taratura adottato dal laboratorio è corretto**.

### ESEMPIO 1 – PARAMETRO NOx – Metodo b)

Prendiamo, ad esempio, una Unità di produzione che ha i seguenti limiti giornalieri (per l'ossigeno, di legge, viene sempre preso come riferimento un VLE pari a 21 %vol):

Componenti	Limiti di emissione	
	Media oraria [mg/Nm3]	Media giornaliera [mg/Nm3]
Ossidi di azoto NOx (espressi come NO2)	--	75
Monossido di carbonio CO	--	30
Ossigeno O2	--	21

Nella tabella delle misure medie orarie rilevate dall'SRM per NOx troviamo questa sezione:

24	Misura in parallelo	20.03.2019	13:00-14:00	32,6	35,90	14,40	15	35,90
Media				37,95	41,03			41,03
Max								41,91
Min								32,91
y <sub>max,R</sub> - y <sub>min,R</sub>								9,00
VLE								75,00
DELTA y <sub>max</sub>								11,25

Si nota subito che è stato utilizzato il **metodo b)** per il calcolo della funzione (retta) di taratura. Come possiamo verificare che è stato utilizzato il metodo corretto?

In tabella leggiamo anche (in mg/Nm3):

- $y_{\max,R} - y_{\min,R} = 9$  ovvero la differenza tra la massima e la minima concentrazione alle condizioni normalizzate misurata dall'SRM (colonna tabella SRM da guardare per verificare la correttezza di tale differenza: *SRM condizioni di riferimento (N, secco, O2 rif)*)
- $VLE = 75$
- $Min = 32,91$  minima concentrazione alle condizioni normalizzate misurata dall'SRM (colonna tabella SRM da guardare per verificare la correttezza di tale misura: *SRM condizioni di riferimento (N, secco, O2 rif)*)

Sappiamo che l'intervallo di fiducia al 95% per gli NOx è pari a 20%.

Verifichiamo quindi quale metodo di calcolo delle rette è da utilizzare:

**Metodo a)** → se  $(Y_{s,\max} - Y_{s,\min}) \geq P * VLE$

Da tabella sopra riportata:  $9 \geq 20\% \text{ di } 75 ? \rightarrow 9 \geq 15 ? \rightarrow \text{NO}$  per cui non è il metodo a)

**Metodo b)** → se  $(Y_{s,\max} - Y_{s,\min}) < P * VLE$  &  $Y_{s,\min} \geq 15\% \text{ del } VLE$

Da tabella sopra riportata  $9 < 20\% \text{ di } 75 ? \rightarrow 9 < 15 ? \rightarrow \text{SI}$  &  $32,91 \geq 15\% \text{ di } 75 ? \rightarrow 32,91 \geq 11,25 ? \rightarrow \text{SI}$  **quindi è corretto il metodo b)**

**Metodo c)** → se  $(Y_{s,\max} - Y_{s,\min}) < P * VLE$  e  $Y_{s,\min} < 15\% \text{ del } VLE \rightarrow$  Non occorre verificarlo

## ESEMPIO 2 – PARAMETRO CO - Metodo c)

Nella tabella delle misure medie orarie rilevate dall'SRM per CO troviamo questa sezione:

24	Misura in parallelo	20.03.2019	13:00-14:00	4,8	5,30		14,40	15	5,30
	Controllo di zero			0,00	0,00			15	0,00
	Controllo in concentrazione			30,00	30,00			15	30,00
Media									4,20
Max									5,53
Min									2,77
y <sub>max,R</sub> - y <sub>min,R</sub>									2,76
VLE									30,00
DELTA y <sub>max</sub>									4,50

Si nota subito che è stato utilizzato il **metodo c)** per il calcolo della funzione (retta) di taratura. Come possiamo verificare che è stato utilizzato il metodo corretto?

In tabella leggiamo anche (in mg/Nm<sup>3</sup>):

- y<sub>max,R</sub> – y<sub>min,R</sub> = 2,76 ovvero la differenza tra la massima e la minima concentrazione alle condizioni normalizzate misurata dall'SRM (colonna tabella SRM da guardare per verificare la correttezza di tale differenza: *SRM condizioni di riferimento (N, secco, O<sub>2</sub> rif)*)
- VLE = 30
- Min = 2,77 minima concentrazione alle condizioni normalizzate misurata dall'SRM (colonna tabella SRM da guardare per verificare la correttezza di tale misura: *SRM condizioni di riferimento (N, secco, O<sub>2</sub> rif)*)

Sappiamo che l'intervallo di fiducia al 95% per il CO è pari a 10%.

Verifichiamo quindi quale metodo di calcolo delle rette è da utilizzare:

**Metodo a)** → se (Y<sub>s,max</sub> – Y<sub>s,min</sub>) ≥ P \* VLE

Da tabella sopra riportata: 2,76 ≥ 10% di 30 ? → 2,76 ≥ 3 ? → **NO** per cui non è il metodo a)

**Metodo b)** → se (Y<sub>s,max</sub> – Y<sub>s,min</sub>) < P \* VLE & Y<sub>s,min</sub> ≥ 15% del VLE

Da tabella sopra riportata 2,76 < 10% di 30 ? → 2,76 < 3 ? → **SI** & 2,77 ≥ 15% di 30 ? → 2,77 ≥ di 4,50 ? → **NO** per cui non è il metodo b)

**Metodo c)** → se (Y<sub>s,max</sub> – Y<sub>s,min</sub>) < P \* VLE e Y<sub>s,min</sub> < 15% del VLE

Da tabella sopra riportata 2,76 < 10% di 30 ? → 2,76 < 3 ? → **SI** & 2,77 < 15% di 30 ? → 2,77 < di 4,50 ? → **SI** quindi è corretto il metodo c)

**Nota bene:** Il **metodo c)** prevede che il set delle 15 misurazioni parallele da utilizzare per il calcolo delle rette deve essere integrato con due ulteriori misurazioni: trattasi delle misurazioni ottenute dallo strumento del laboratorio (SRM), e dai nostri analizzatori (AMS), allo zero ed al VLE utilizzando le bombole certificate a concentrazione nota.

Infatti notiamo nella tabella sopra riportata dell'SRM (ma anche in quella dell'AMS) quanto di seguito:

	Controllo di zero			-0,84	0,67	0,67		15	-0,84
	Controllo in concentrazione			28,30	30,02	30,02		15	28,30

### ESEMPIO 3 – PARAMETRO O2 – Metodo b)

Nella tabella delle misure medie orarie rilevate dall'SRM per O2 troviamo questa sezione:

24	Misura in parallelo	20.03.2019	13:00-14:00				
Media			14,53	14,53			14,53
Max							14,70
Min							14,30
y <sub>max,R</sub> - y <sub>min,R</sub>							0,40
VLE							21,00
DELTA y <sub>max</sub>							3,15

Si nota subito che è stato utilizzato il **metodo b)** per il calcolo della funzione (retta) di taratura. Come possiamo verificare che è stato utilizzato il metodo corretto?

In tabella leggiamo anche (in %vol):

- y<sub>max,R</sub> – y<sub>min,R</sub> = 0,40 ovvero la differenza tra la massima e la minima concentrazione alle condizioni normalizzate misurata dall'SRM (colonna tabella SRM da guardare per verificare la correttezza di tale differenza: *SRM condizioni di riferimento (N, secco, O2 rif)*)
- VLE = 21
- Min = 14,30 minima concentrazione alle condizioni normalizzate misurata dall'SRM (colonna tabella SRM da guardare per verificare la correttezza di tale misura: *SRM condizioni di riferimento (N, secco, O2 rif)*)

Sappiamo che l'intervallo di fiducia al 95% per gli l'O2 è pari a 10%.

Verifichiamo quindi quale metodo di calcolo delle rette è da utilizzare:

**Metodo a)** → se  $(Y_{s,max} - Y_{s,min}) \geq P * VLE$

Da tabella sopra riportata:  $0,41 \geq 10\% \text{ di } 21 ? \rightarrow 0,41 \geq 2,1 ? \rightarrow \text{NO}$  per cui non è il metodo a)

**Metodo b)** → se  $(Y_{s,max} - Y_{s,min}) < P * VLE$  &  $Y_{s,min} \geq 15\% \text{ del } VLE$

Da tabella sopra riportata  $0,41 < 10\% \text{ di } 21 ? \rightarrow 0,41 < 2,1 ? \rightarrow \text{SI}$  &  $14,30 \geq 15\% \text{ di } 21 ? \rightarrow 14,30 \geq \text{di } 3,15 ? \rightarrow \text{SI}$  **quindi è corretto il metodo b)**

**Metodo c)** → se  $(Y_{s,max} - Y_{s,min}) < P * VLE$  e  $Y_{s,min} < 15\% \text{ del } VLE \rightarrow$  Non occorre verificarlo

#### ESEMPIO 4 – PARAMETRO NO<sub>x</sub> – Metodo a)

Prendiamo, ad esempio, una Unità di produzione che ha i seguenti limiti giornalieri (per l'ossigeno, di legge, viene sempre preso come riferimento un VLE pari a 21 %vol):

Componenti	Limiti di emissione	
	Media oraria [mg/Nm <sup>3</sup> ]	Media giornaliera [mg/Nm <sup>3</sup> ]
Ossidi di azoto NO <sub>x</sub> (espressi come NO <sub>2</sub> )	50	40
Monossido di carbonio CO	30	20
Ossigeno O <sub>2</sub>	--	21

Nella tabella delle misure medie orarie rilevate dall'SRM per NO<sub>x</sub> troviamo questa sezione:

18	Misura in parallelo	29.05.2019	06:00-07:00	13,4	15,20		14,20	15	15,20
Media				17,99	19,81				19,81
Max									29,13
Min									13,41
y <sub>max,R</sub> - y <sub>min,R</sub>									15,72
VLE									40,00
DELTA y <sub>max</sub>									6,00

Si nota subito che è stato utilizzato il **metodo a)** per il calcolo della funzione (retta) di taratura. Come possiamo verificare che è stato utilizzato il metodo corretto?

In tabella leggiamo anche (in mg/Nm<sup>3</sup>):

- y<sub>max,R</sub> – y<sub>min,R</sub> = 15,72 ovvero la differenza tra la massima e la minima concentrazione alle condizioni normalizzate misurata dall'SRM (colonna tabella SRM da guardare per verificare la correttezza di tale differenza: *SRM condizioni di riferimento (N, secco, O<sub>2</sub> rif)*)
- VLE = 40
- Min = 13,41 minima concentrazione alle condizioni normalizzate misurata dall'SRM (colonna tabella SRM da guardare per verificare la correttezza di tale misura: *SRM condizioni di riferimento (N, secco, O<sub>2</sub> rif)*)

Sappiamo che l'intervallo di fiducia al 95% per gli NO<sub>x</sub> è pari a 20%.

Verifichiamo quindi quale metodo di calcolo delle rette è da utilizzare:

**Metodo a)** → se  $(Y_{s,max} - Y_{s,min}) \geq P * VLE$

Da tabella sopra riportata:  $15,72 \geq 20\% \text{ di } 40 ? \rightarrow 15,72 \geq 8 ? \rightarrow$  **SI** quindi è corretto il metodo a)

**Metodo b)** → se  $(Y_{s,max} - Y_{s,min}) < P * VLE$  &  $Y_{s,min} \geq 15\% \text{ del VLE} \rightarrow$  Non occorre verificarlo

**Metodo c)** → se  $(Y_{s,max} - Y_{s,min}) < P * VLE$  e  $Y_{s,min} < 15\% \text{ del VLE} \rightarrow$  Non occorre verificarlo



## TERZA VERIFICA

La normativa UNI EN 14181:2015 prevede anche il fondamentale concetto di **range di taratura (o range di validità)** delle rette QAL2. Ma di cosa si tratta?

Trattasi del valore massimo in concentrazione che le nostre medie orarie di normale funzionamento tarate (ovvero corrette dalla retta QAL2) e riferite all'ossigeno non dovrebbero mai superare.

Ma come viene determinato questo range di taratura?

La norma UNI EN 14181:2015 prevede che il range di taratura potrà essere calcolato come il maggiore tra:

- o Il 110% del massimo valore tarato (ovvero corretto dalla retta QAL2) riferito all'ossigeno rilevato durante i 15 (o più) campionamenti in campo dal nostro analizzatore (AMS)
- o Il 20% del valore limite di emissione per lo specifico paramento.

**Nota bene:** non è consentito l'utilizzo dei materiali di riferimento (bombole di taratura a concentrazione nota) per la determinazione di un range di taratura più ampio. Ai fini del calcolo del range di taratura delle rette QAL2 è consentito utilizzare solo ed esclusivamente la regola sopra riportata ed indicata nella UNI EN 14181:2015.

Sul superamento del range di taratura lo SME effettua automaticamente in continuo dei controlli, prescritti dalla normativa UNI EN 14181. Se questi controlli hanno esito negativo lo SME avvisa l'operatore/manutentore che entro 6 mesi occorre rieffettuare le campagne di QAL2 con il laboratorio ed implementare le nuove rette di taratura a SME.

Vediamo ora qualche esempio delle verifiche da effettuare per controllare se il **calcolo del range di taratura adottato dal laboratorio è corretto**.

### ESEMPIO 1 – RANGE DI TARATURA NOx

Prendiamo, ad esempio, una Unità di produzione che ha i seguenti limiti giornalieri (per l'ossigeno, di legge, viene sempre preso come riferimento un VLE pari a 21 %vol):

Componenti	Limiti di emissione	
	Media oraria [mg/Nm3]	Media giornaliera [mg/Nm3]
Ossidi di azoto NOx (espressi come NO2)	50	40
Monossido di carbonio CO	30	20
Ossigeno O2	--	21

All'interno della relazione QAL2 fornita dal Laboratorio, solitamente all'interno degli allegati di dettaglio (rapporti di prova) troviamo:

**Intervallo di validità della funzione di taratura:**  $0 \leq \hat{y} \leq \hat{y}_{s, \max}$  dove  $\hat{y}_{s, \max} = 1.10 \cdot 30,72 = 33,79$

Come facciamo a capire che 33,79 mg/Nm3 è il range di taratura corretto? (già comprensivo dell'estensione del 10% consentita dalla norma UNI EN 14181)

Per effettuare la verifica si deve andare a guardare la colonna "AMS calcolato in condizioni di riferimento" della tabella delle misure medie orarie rilevate dai nostri analizzatori (AMS) per l'inquinante in questione.

PARAMETRO		NOx							
AMS									
Prova		Data	Ora	AMS condizioni di riferimento	AMS calcolato	AMS calcolato in condizioni di riferimento	O <sub>2</sub> i (gs)	O <sub>2</sub> rif	AMS
									x <sub>i</sub>
1	Misura in parallelo	27.05.2019	18:00-19:00	17,43	16,31	14,62	14,31	15	19,44
2	Misura in parallelo	27.05.2019	19:00-20:00	19,61	18,58	16,55	14,26	15	22,02
3	Misura in parallelo	27.05.2019	20:00-21:00	19,67	18,21	16,58	14,41	15	21,60
4	Misura in parallelo	27.05.2019	21:00-22:00	21,85	19,24	18,47	14,75	15	22,76
5	Misura in parallelo	27.05.2019	22:00-23:00	22,78	20,04	19,28	14,76	15	23,68
6	Misura in parallelo	27.05.2019	23:00-00:00	17,85	16,19	14,97	14,51	15	19,31
7	Misura in parallelo	28.05.2019	08:00-09:00						
8	Misura in parallelo	28.05.2019	09:00-10:00	18,05	16,66	15,16	14,41	15	19,84
9	Misura in parallelo	28.05.2019	10:00-11:00	19,15	17,55	16,12	14,47	15	20,85
10	Misura in parallelo	28.05.2019	11:00-12:00	21,60	19,82	18,27	14,49	15	23,42
11	Misura in parallelo	28.05.2019	12:00-13:00	28,87	24,99	24,63	14,91	15	29,29
12	Misura in parallelo	28.05.2019	13:00-14:00	24,85	21,73	21,10	14,82	15	25,59
13	Misura in parallelo	29.05.2019	01:00-02:00	18,57	17,38	15,63	14,33	15	20,66
14	Misura in parallelo	29.05.2019	02:00-03:00	20,19	17,95	17,02	14,67	15	21,31
15	Misura in parallelo	29.05.2019	03:00-04:00	27,82	24,18	23,71	14,88	15	28,37
16	Misura in parallelo	29.05.2019	04:00-05:00	35,80	30,33	30,72	15,08	15	35,35
17	Misura in parallelo	29.05.2019	05:00-06:00	24,65	21,58	20,93	14,81	15	25,42
18	Misura in parallelo	29.05.2019	06:00-07:00	17,80	16,06	14,92	14,54	15	19,16
Media misure in parallelo				22,15	19,81	18,75	14,61	15,00	23,42
Dev. Std				3,81					
Media misure totali				22,15	19,81	18,75	14,61	15,00	23,42
		30,72		INTERVALLO DI TARATURA VALIDO				33,79	

Ricordiamo che il range di taratura, secondo la norma UNI EN 14181, è il massimo tra:

- o Il 110% del massimo valore tarato (ovvero corretto dalla retta QAL2) riferito all'ossigeno rilevato durante i 15 (o più) campionamenti in campo dal nostro analizzatore (AMS) =  $30,72 * 1,10 = 33,79$
- o Il 20% del valore limite di emissione per lo specifico paramento =  $0,2 * 40 = 8$

Il range di taratura corretto è quindi 33,79 mg/Nm<sup>3</sup> (già comprensivo dell'estensione del 10% consentita dalla norma UNI EN 14181).

## ESEMPIO 2 – RANGE DI TARATURA CO

All'interno della relazione QAL2 fornita dal Laboratorio, solitamente all'interno degli allegati di dettaglio (rapporti di prova) troviamo:

**Intervallo di validità della funzione di taratura:  $0 \leq \hat{y} \leq \hat{y}_{s, \max}$  dove  $\hat{y}_{s, \max} = 4$**

Come facciamo a capire che 4 mg/Nm<sup>3</sup> è il range di taratura corretto? (già comprensivo dell'estensione del 10% consentita dalla norma UNI EN 14181)

Per effettuare la verifica si deve andare a guardare la colonna "AMS calcolato in condizioni di riferimento" della tabella delle misure medie orarie rilevate dai nostri analizzatori (AMS) per l'inquinante in questione.

AMS									
Prova	Data	Ora	AMS condizioni di riferimento	AMS calcolato	AMS calcolato in condizioni di riferimento	O <sub>2,i</sub> (gs)	O <sub>2, rif</sub>	AMS	
								$x_i$	
1	Misura in parallelo	16.07.2019	15:55-16:55	0,00	1,51	1,54	15,11	15	0,00
2	Misura in parallelo	16.07.2019	16:55-17:55	0,00	1,51	1,54	15,10	15	0,00
3	Misura in parallelo	16.07.2019	17:55-18:55	0,00	1,51	1,54	15,09	15	0,00
4	Misura in parallelo	16.07.2019	18:55-19:55	0,00	1,51	1,52	15,03	15	0,00
5	Misura in parallelo	16.07.2019	19:55-20:55	0,00	1,51	1,53	15,05	15	0,00
6	Misura in parallelo	16.07.2019	20:55-21:55	0,00	1,51	1,52	15,04	15	0,00
7	Misura in parallelo	16.07.2019	21:55-22:55	0,00	1,51	1,52	15,04	15	0,00
8	Misura in parallelo	16.07.2019	22:55-23:55	0,01	1,52	1,56	15,13	15	0,01
9	Misura in parallelo	17.07.2019	08:00-09:00	0,00	1,51	1,51	15,00	15	0,00
10	Misura in parallelo	17.07.2019	09:00-10:00	0,00	1,51	1,52	15,03	15	0,00
11	Misura in parallelo	17.07.2019	10:00-11:00	0,00	1,51	1,53	15,07	15	0,00
12	Misura in parallelo	17.07.2019	11:00-12:00	0,00	1,51	1,55	15,13	15	0,00
13	Misura in parallelo	17.07.2019	12:00-13:00	0,00	1,51	1,57	15,21	15	0,00
14	Misura in parallelo	17.07.2019	13:00-14:00	0,00	1,51	1,54	15,11	15	0,00
15	Misura in parallelo	17.07.2019	14:00-15:00	0,00	1,51	1,54	15,12	15	0,00
16	Misura in parallelo	17.07.2019	15:00-16:00	0,00	1,51	1,53	15,08	15	0,00
17	Misura in parallelo	19.07.2019	00:00-01:00	0,00	1,51	1,48	14,86	15	0,00
18	Misura in parallelo	19.07.2019	01:00-02:00	0,00	1,51	1,48	14,86	15	0,00
19	Misura in parallelo	19.07.2019	02:00-03:00	0,00	1,51	1,48	14,85	15	0,00
20	Misura in parallelo	19.07.2019	03:00-04:00	0,00	1,51	1,47	14,82	15	0,00
21	Misura in parallelo	19.07.2019	04:00-05:00	0,00	1,51	1,48	14,87	15	0,00
22	Misura in parallelo	19.07.2019	05:00-06:00	0,00	1,51	1,48	14,86	15	0,00
23	Misura in parallelo	19.07.2019	06:00-07:00	0,00	1,51	1,49	14,92	15	0,00
24	Misura in parallelo	19.07.2019	07:00-08:00	0,00	1,51	1,50	14,96	15	0,00
Controllo di zero				-0,84	0,67	0,67		15	-0,84
Controllo in concentrazione				28,30	30,02	30,02		15	28,30
Media misure in parallelo				0,00	1,51	1,52	15,01	15,00	0,00
Dev. Std					0,00				
Media misure totali				1,06	2,58	2,58	15,01	15,00	1,06
			1,57	INTERVALLO DI TARATURA VALIDO					4,00

Ricordiamo che il range di taratura, secondo la norma UNI EN 14181, è il massimo tra:

- o Il 110% del massimo valore tarato (ovvero corretto dalla retta QAL2) riferito all'ossigeno rilevato durante i 15 (o più) campionamenti in campo dal nostro analizzatore (AMS) =  $1,57 * 1,10 = 1,727$
- o Il 20% del valore limite di emissione per lo specifico paramento =  $0,2 * 20 = 4$

Il range di taratura corretto è quindi 4 mg/Nm<sup>3</sup> (già comprensivo dell'estensione del 10% consentita dalla norma UNI EN 14181).

### ESEMPIO 3 – RANGE DI TARATURA 02

All'interno della relazione QAL2 fornita dal Laboratorio, solitamente all'interno degli allegati di dettaglio (rapporti di prova) troviamo:

**Intervallo di validità della funzione di taratura:**  $0 \leq \hat{y} \leq \hat{y}_{s, \max}$  dove  $\hat{y}_{s, \max} = 1.10 \cdot 14,82 = 16,30$

Come facciamo a capire che 16,30 %vol è il range di taratura corretto? (già comprensivo dell'estensione del 10% consentita dalla norma UNI EN 14181)

Per effettuare la verifica si deve andare a guardare la colonna "AMS calcolato in condizioni di riferimento" della tabella delle misure medie orarie rilevate dai nostri analizzatori (AMS) per l'inquinante in questione.

AMS									
Prova		Data	Ora	AMS condizioni di riferimento	AMS calcolato	AMS calcolato in condizioni di riferimento	O <sub>2,i</sub> (gs)	O <sub>2, rif</sub>	AMS
									$x_i$
1	Misura in parallelo	16.07.2019	15:55-16:55	15,11	14,73	14,73		15	15,11
2	Misura in parallelo	16.07.2019	16:55-17:55	15,10	14,72	14,72		15	15,10
3	Misura in parallelo	16.07.2019	17:55-18:55	15,09	14,71	14,71		15	15,09
4	Misura in parallelo	16.07.2019	18:55-19:55	15,03	14,65	14,65		15	15,03
5	Misura in parallelo	16.07.2019	19:55-20:55	15,05	14,67	14,67		15	15,05
6	Misura in parallelo	16.07.2019	20:55-21:55	15,04	14,66	14,66		15	15,04
7	Misura in parallelo	16.07.2019	21:55-22:55	15,04	14,66	14,66		15	15,04
8	Misura in parallelo	16.07.2019	22:55-23:55	15,13	14,74	14,74		15	15,13
9	Misura in parallelo	17.07.2019	08:00-09:00	15,00	14,62	14,62		15	15,00
10	Misura in parallelo	17.07.2019	09:00-10:00	15,03	14,65	14,65		15	15,03
11	Misura in parallelo	17.07.2019	10:00-11:00	15,07	14,69	14,69		15	15,07
12	Misura in parallelo	17.07.2019	11:00-12:00	15,13	14,74	14,74		15	15,13
13	Misura in parallelo	17.07.2019	12:00-13:00	15,21	14,82	14,82		15	15,21
14	Misura in parallelo	17.07.2019	13:00-14:00	15,11	14,72	14,72		15	15,11
15	Misura in parallelo	17.07.2019	14:00-15:00	15,12	14,74	14,74		15	15,12
16	Misura in parallelo	17.07.2019	15:00-16:00	15,08	14,70	14,70		15	15,08
17	Misura in parallelo	19.07.2019	00:00-01:00	14,86	14,48	14,48		15	14,86
18	Misura in parallelo	19.07.2019	01:00-02:00	14,86	14,48	14,48		15	14,86
19	Misura in parallelo	19.07.2019	02:00-03:00	14,85	14,48	14,48		15	14,85
20	Misura in parallelo	19.07.2019	03:00-04:00	14,82	14,45	14,45		15	14,82
21	Misura in parallelo	19.07.2019	04:00-05:00	14,87	14,50	14,50		15	14,87
22	Misura in parallelo	19.07.2019	05:00-06:00	14,86	14,48	14,48		15	14,86
23	Misura in parallelo	19.07.2019	06:00-07:00	14,92	14,54	14,54		15	14,92
24	Misura in parallelo	19.07.2019	07:00-08:00	14,96	14,58	14,58		15	14,96
Media misure in parallelo				15,01	14,63	14,63		15,00	15,01
Dev. Std					0,11				
Media misure totali				15,01	14,63	14,63		15,00	15,01
		14,82		INTERVALLO DI TARATURA VALIDO				16,30	

Ricordiamo che il range di taratura, secondo la norma UNI EN 14181, è il massimo tra:

- o Il 110% del massimo valore tarato (ovvero corretto dalla retta QAL2) riferito all'ossigeno rilevato durante i 15 (o più) campionamenti in campo dal nostro analizzatore (AMS) =  $14,82 * 1,10 = 16,30$
- o Il 20% del valore limite di emissione per lo specifico paramento =  $0,2 * 21 = 4,2$

Il range di taratura corretto è quindi 16,30 %vol (già comprensivo dell'estensione del 10% consentita dalla norma UNI EN 14181).

**NOTA BENE:** in alcune relazioni viene riportato solamente il range di taratura già comprensivo del 10% di estensione (senza specificare il dettaglio della massima concentrazione utilizzata per ottenere l'estensione del 10%).

In questi casi, per effettuare la verifica, bisogna detrarre il range di taratura del 10% ed andare a cercare il risultato ottenuto, da tale detrazione, nella tabella delle medie orarie dei nostri analizzatori (AMS): infatti tale risultato corrisponde proprio al massimo valore tarato (ovvero corretto dalla retta QAL2) riferito all'ossigeno rilevato durante i 15 campionamenti in campo dal nostro analizzatore (AMS).

Riferendoci all'**ESEMPIO 3**, supponiamo di trovare in relazione quanto di seguito:

**Intervallo di validità della funzione di taratura:**  $0 \leq \hat{y} \leq \hat{y}_{s, \max}$  dove  $\hat{y}_{s, \max} = 16,30$

Come facciamo a capire che 16,30 %vol è il range di taratura corretto? (già comprensivo dell'estensione del 10% consentita dalla norma UNI EN 14181).

Procediamo come di seguito:

$16,30 / 1,1 = 14,82 \rightarrow$  Corrisponde esattamente alla massima concentrazione riportata nella colonna "AMS calcolato in condizioni di riferimento" della tabella delle misure medie orarie rilevate dai nostri analizzatori (AMS) per l'inquinante in questione, ovvero al massimo valore tarato (corretto dalla retta QAL2) riferito all'ossigeno rilevato durante i 15 (o più) campionamenti in campo dal nostro analizzatore (AMS).

## QUARTA VERIFICA

Infine vi sono altri punti delle relazioni QAL2 da controllare velocemente:

- o Verificare che gli intervalli di confidenza % indicanti gli intervalli di fiducia al 95% di un singolo risultato di misurazione che non devono essere superato in riferimento al VLE, siano pari a quelli definiti per legge ovvero:

Biossido di zolfo	20%
Ossidi di azoto	20%
Polveri	30%
<u>Monossido di carbonio</u>	<u>10%</u>
Ossigeno	10%

All'interno della relazione QAL2 ciò si può verificare solitamente nella sezione dove vengono riassunte le rette di taratura ottenute:

Tabella 3

Parametro	Caratteristiche curva di taratura		Test di variabilità		Intervallo di confidenza sperimentale	
	Intercetta	Pendenza	$s_D$	Limite ( $\sigma_0 k_v$ )	$s_D * 1.96 / VLE * 100$ (%)	Limite da legislazione (%)
CO	1.513	1.007	0.11	1.00	1.09	10
NOx	0.8589	1.0225	1.81	4.01	8.87	20
O <sub>2</sub>	0.1829	0.9624	0.11	1.05	1.04	10

VERIFICA OK

- o La relazione QAL2 deve essere corredata della seguente documentazione minima:

Il rapporto di QAL2 deve contenere almeno le informazioni seguenti:

- una descrizione della/e ubicazione/i dell'impianto e del suo campionamento;
  - una descrizione della condizione operativa dell'impianto e il/i carburante/i utilizzato/i nell'impianto durante le prove;
  - i nomi del laboratorio di prova e del personale che esegue le prove;
  - i dettagli di accreditamento della EN ISO/IEC 17025 del laboratorio di prova;
  - una descrizione dell'AMS utilizzato - compresi i misurandi coperti, il suo principio, il tipo, l'intervallo operativo e la sua ubicazione;
  - una descrizione dell'SRM utilizzato: il suo principio, tipo, intervallo operativo, la ripetibilità e/o l'incertezza di misura e il numero di riferimento EN o ISO, dove appropriato;
  - la data e l'ora delle misurazioni parallele;
  - i dati dettagliati di tutti i valori misurati ottenuti dall'AMS e dall'SRM, di cui è calcolata la media sui periodi pertinenti;
- i) Il metodo utilizzato per valutare i valori anomali e le ragioni dell'esclusione dei valori anomali.

- j) la funzione di taratura e l'intervallo di taratura valido, compresi tutti i dati utilizzati per il calcolo della funzione di taratura e l'esecuzione della prova di variabilità;
- k) il tracciamento su x-y delle misurazioni parallele, compreso l'intervallo di taratura valido;
- l) qualsiasi deviazione dai procedimenti descritti nella presente norma europea e la sua possibile influenza sui risultati ottenuti presentati;
- m) i risultati dell'ultima prova funzionale (vedere appendice A).

Per quanto riguarda i risultati del test funzionale (di cui il punto m), tale test si compone di una serie di attività che deve essere effettuato dal laboratorio prima di procedere alle misurazioni parallele ai fini QAL2. Si riporta di seguito il dettaglio delle operazioni richieste dal test funzionale:

prospetto A.1 Specifica delle singole fasi della prova funzionale da eseguire durante il QAL2

Attività	QAL2	
	AMS estrattivo	AMS non estrattivo In-situ
Allineamento e pulizia		X
Sistema di campionamento	X	
Documentazione e registrazioni	X	X
Attitudine al servizio	X	X
Prova di tenuta	X	
Controllo dello zero e dello span	X	X
Linearità	X	X
Interferenze	X	X
Deriva dello zero e dello span (audit)	X	X
Tempo di risposta	X	X
Rapporto	X	X

Una tabella, come quella sopra riporta, deve essere presente nella relazione QAL2 fornita dal laboratorio.

Ad esempio:

### SCHEDA TEST FUNZIONALE AMS - UNI EN 14181:2015

2.3) PROVA FUNZIONALE SISTEMA DI CAMPIONAMENTO (UNI EN 14181:2015, Appendice A3)	APPLICABILE	NON APPLICABILE
	v	
Esame visivo sui seguenti elementi (ove presenti) del sistema di campionamento:	ESITO VERIFICA	
	POSITIVO	NEGATIVO
Sonda di campionamento	v	
Sistemi di condizionamento del gas	v	
elettore pompe	v	
tutti i collegamenti	v	
linee di campionamento	v	
alimentazione	v	
filtri	v	



2.3) PROVA FUNZIONALE DOCUMENTI E REGISTRAZIONI (UNI EN 14181:2015, Appendice A4)	APPLICABILE	NON APPLICABILE
	V	

Controllo della seguente documentazione	ESITO VERIFICA		RIFERIMENTO
	Positivo	Negativo	
Schema dell'AMS	V		ufficio servizio tecnico
Tutti i manuali (di manutenzione, di utilizzo, ecc.)	V		ufficio servizio tecnico
Registri per documentare i possibili malfunzionamenti e azioni intraprese	V		ufficio servizio tecnico
Rapporti di assistenza	V		ufficio servizio tecnico
Documentazione QAL3, comprese le azioni intraprese come risultato di situazioni fuori	V		Cusum, sala controllo
Procedure del sistema di gestione per manutenzione AMS	V		ufficio servizio tecnico
Procedure del sistema di gestione per taratura AMS	V		manuale SME
Procedure del sistema di gestione per la formazione	V		ufficio servizio tecnico
Registrazioni della formazione e addestramento	V		ufficio servizio tecnico
registrazione programmi di manutenzione	V		book di manutenzione

2.4) PROVA FUNZIONALE GESTIONE (UNI EN 14181:2015, Appendice A5)	APPLICABILE	NON APPLICABILE
	V	

Controllo delle seguenti caratteristiche dell'AMS	ESITO VERIFICA	
	POSITIVO	NEGATIVO
Ambiente di lavoro sicuro e pulito con spazio sufficiente e protezioni contro le intemperie	V	
Accesso semplice e sicuro all'AMS	V	
forniture adeguate di materiali di riferimento, strumenti e parti di ricambio	V	

2.5) PROVA FUNZIONALE: TEST DI TENUTA (UNI EN 14181:2015, Appendice A6)	APPLICABILE	NON APPLICABILE	ESITO *	
	V		Positivo	Negativo
			V	

\* l'esito positivo è dovuto alla lettura +1% del fondacale strumentale di G2 inserendo N2 in testa alla sonda. A tale valore viene sottratto il contributo del disallineamento allo zero dell'analizzatore.

2.6) PROVA FUNZIONALE: CONTROLLO DELLO ZERO E DELLO SPAN (UNI EN 14181:2015, Appendice A7)	APPLICABILE	NON APPLICABILE	ESITO	
	V		Positivo	Negativo
			V	

2.7) PROVA FUNZIONALE: LINEARITA' (UNI EN 14181:2015, Appendice A8)	APPLICABILE	NON APPLICABILE	ESITO	
	V		Positivo	Negativo
			V	

2.8) PROVA FUNZIONALE: INTERFERENZE (UNI EN 14181:2015, Appendice A9)	APPLICABILE	NON APPLICABILE	ESITO	
	V		Positivo	Negativo
			V	

2.9) PROVA FUNZIONALE: TEMPO DI RISPOSTA(*) (UNI EN 14181:2015, Appendice A11)	APPLICABILE	NON APPLICABILE	ESEGUITO	NON ESEGUITO
	V		V	