

**Spett.**  
**Solvay Chimica Italia S.p.A.**  
**Via Piave, 6**  
**57018 – Rosignano Solvay (LI)**

**Rapporto di prova N° 21LF09152**  
**Assicurazione della qualità dei sistemi di misura automatici**  
**AST – Prova di sorveglianza annuale**  
**UNI EN 14181:2015**  
**Controlli sulla**  
**strumentazione di misura per l'analisi**  
**in continuo delle emissioni in atmosfera**

Data di stampa:	<b>30/03/2022</b>
Periodo monitoraggio:	<b>dal 31/08/2021 al 01/09/2021</b>
Luogo monitoraggio:	<b>Stabilimento di Via Piave, 6</b> <b>57018 – Rosignano Solvay (LI)</b>
Campionamenti effettuati dai tecnici:	<b>P.I. Marco Neri</b> <b>P.I. Simone Buscio</b>
Elaborazione effettuata dai tecnici:	<b>Dott. Ing. Davide Tovani</b> <b>Dott. Claudio Ciari</b>

**Il Referente**

**Dott. Claudio Ciari**

Ordine Reg. Chimici e Fisici della Toscana - B-2048

Il presente elaborato NON può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta del laboratorio.  
I risultati sul presente rapporto riguardano i soli campioni sottoposti a prova.

MD 5.10 ARQ REV.0

21LF09152

Pagina 1 di 33



## INDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUZIONE .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>TERMINI E DEFINIZIONI .....</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>SPECIFICHE DELL'IMPIANTO .....</b>	<b>6</b>
<b>3.1</b>	<b>DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO .....</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>DESCRIZIONE DELLE PROCEDURE ADOTTATE .....</b>	<b>8</b>
<b>4.1</b>	<b>PROVA FUNZIONALE .....</b>	<b>8</b>
<b>4.2</b>	<b>VERIFICA DELLA LINEARITÀ .....</b>	<b>9</b>
<b>4.3</b>	<b>VERIFICA DELLA FUNZIONE DI TARATURA DELL'AMS (AST) .....</b>	<b>12</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Controllo degli outliers .....</b>	<b>12</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Prova di variabilità .....</b>	<b>13</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Validità della funzione di taratura .....</b>	<b>15</b>
<b>5</b>	<b>DESCRIZIONE DEL SISTEMA DI MISURAZIONE AUTOMATICO (AMS) .....</b>	<b>16</b>
<b>6</b>	<b>DESCRIZIONE DEI METODI STANDARD DI RIFERIMENTO (SRM) .....</b>	<b>18</b>
<b>6.1</b>	<b>PROCEDURE DI VERIFICA .....</b>	<b>18</b>
<b>6.2</b>	<b>METODI DI CAMPIONAMENTO ED ANALISI .....</b>	<b>18</b>
<b>6.3</b>	<b>STRUMENTAZIONE UTILIZZATA .....</b>	<b>19</b>
<b>7</b>	<b>RIEPILOGO RISULTATI .....</b>	<b>20</b>
<b>7.1</b>	<b>PROVA FUNZIONALE .....</b>	<b>20</b>
<b>7.2</b>	<b>FUNZIONI DI TARATURA E LORO VALIDITÀ .....</b>	<b>30</b>

## ALLEGATI



## 1 INTRODUZIONE

Nel presente Rapporto di Prova sono riportati la descrizione delle modalità di esecuzione oltre che i risultati dei controlli effettuati per la verifica del funzionamento della strumentazione per l'analisi in continuo delle emissioni in atmosfera installate al "1/F-3 Mea Gas FCH" dell'impianto di Rosignano Solvay (LI) della ditta Solvay Chimica Italia S.p.A. eseguiti ai sensi della norma tecnica UNI EN 14181: 2015.

Attività previste dalla UNI EN 14181: 2015:

- Prova funzionale;
- Prove in campo AST.



## 2 TERMINI E DEFINIZIONI

**QAL2:** Procedimento per la determinazione della funzione di taratura e della sua variabilità nonché una prova della variabilità del sistema di misurazione automatico (AMS) rispetto all'incertezza fornita dalla legislazione

**AST:** Prova di sorveglianza annuale per valutare se i valori ottenuti dall'AMS soddisfano ancora i criteri di incertezza richiesti

**AMS (sistema di misura automatico):** sistema di misurazione installato in modo permanente sul sito per il monitoraggio continuo delle emissioni.

**Funzione di taratura:** relazione lineare tra i valori del metodo di riferimento normalizzato (SRM) e l'AMS, presumendo uno scarto tipo residuo costante.

**Range di validità della QAL2:** Intervallo di concentrazioni misurate da uno specifico analizzatore per le quali sono state verificate sperimentalmente le caratteristiche di incertezza in confronto con un metodo di riferimento; tale intervallo non coincide necessariamente con il fondo scala strumentale in quanto, di solito, è un sottoinsieme di questo. Infatti, il range di validità si verifica solo nelle condizioni di "normale funzionamento", mentre i valori misurati durante i "transitori", che di solito sono maggiori, vengono verificati in termini di confronto con materiali di riferimento.

**ELV (valore limite di emissione):** valore limite di emissione relativo al requisito di incertezza.

**P (valore percentuale):** percentuale del valore limite in emissione fornita dal legislatore che serve a definire, con una confidenza del 95%, l'incertezza massima ammissibile per l'AMS.

**Materiale di riferimento:** materiale che simula una concentrazione nota del parametro di ingresso, tramite l'utilizzo di surrogate e riconducibile a norme nazionali.

**Condizioni normalizzate:** le condizioni fornite nelle Direttive UE in base alle quali sono stati normalizzati i valori misurati per verificare la conformità ai valori limite delle emissioni.

**SRM (metodo di riferimento normalizzato):** metodo descritto e normalizzato per definire una caratteristica della qualità dell'aria, provvisoriamente installato sul sito a fini di verifica.



**Incertezza:** parametro, associato al risultato di una misurazione, che caratterizza la dispersione dei valori che potrebbero ragionevolmente essere attribuiti alla grandezza misurata.

**Scarto Tipo:** Radice quadrata positiva di: lo scarto tipo medio quadrato dalla media aritmetica diviso per il numero di gradi di libertà. (Il numero di gradi di libertà è il numero di misurazioni meno 1)

**Variabilità:** Scarto tipo delle differenze delle misurazioni parallele tra l'SRM e l'AMS

**AMS non estrattivo:** AMS con l'unità di rilevazione nel flusso gassoso o in una parte di esso

**AMS estrattivo:** AMS con l'unità di rilevazione fisicamente separata dal flusso gassoso per mezzo di un sistema di campionamento.



### 3 SPECIFICHE DELL'IMPIANTO

#### 3.1 Descrizione dell'impianto

Nella seguente Tabelle viene riportata una descrizione del/i punto/i di emissione oggetto di verifica.

**Tabella 1 – Dati impianto**

Specifiche del punto di Emissione	
Denominazione	1/F-3 Mea Gas FCH
Diametro interno camino (m)	1
Forma camino	Cilindrica
Quota punto di prelievo (m)	Circa 35
Prima perturbazione a valle (m)	Circa 12 m dalla presa campione
Numero flange	2
Descrizione e disposizione flange	a 90°



In Tabella 2 sono riportati i limiti imposti dall'Atto Autorizzativo (Autorizzazione Integrata Ambientale rilasciata dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del territorio e del Mare con Prot. DEC-MIN-0000177 del 07/08/2015) e i valori degli intervalli di confidenza prescritti dal D.Lgs. 152/06 e ss.mm.ii.

**Tabella 2 – Limiti Autorizzati e Intervalli di confidenza**

Parametro	ELV media giornaliera (mg/Nm <sup>3</sup> )	Intervallo di confidenza (% ELV)
SO <sub>2</sub>	400	20
NO <sub>x</sub>	400	20



## 4 DESCRIZIONE DELLE PROCEDURE ADOTTATE

Vengono di seguito descritte le procedure adottate per la taratura dell'AMS.

### 4.1 Prova funzionale

Prima dell'esecuzione della taratura e della prova di variabilità deve essere eseguita una prova funzionale in modo da dimostrare la corretta messa in esercizio dell'AMS. Le operazioni specifiche eseguite dal Laboratorio di prova sono riportate al § 7.

Per gli AMS non estrattivi le "verifiche del sistema" vengono eseguite dal Fornitore/Installatore della strumentazione. Per gli AMS di tipo estrattivo la norma UNI EN 14181:2015 prevede l'esecuzione delle seguenti operazioni:

#### 4.1.1 Verifica del Sistema di Campionamento

Prevede un esame visivo del sistema di campionamento, prendendo nota della condizione dei seguenti componenti:

- sonda di campionamento
- sistemi di condizionamento dei gas
- pompe
- collegamenti
- linee di campionamento
- alimentazione
- filtri

#### 4.1.2 Verifica della Documentazione e delle Registrazioni

Prevede la verifica degli aggiornamenti della documentazione di seguito riportata:

- un piano dell'AMS;
- tutti i manuali (di manutenzione, di utilizzo, ecc..);
- i registri per documentare i possibili malfunzionamenti e le operazioni intraprese;

MD 5.10 ARQ REV.0

21LF09152

Pagina 8 di 33





- i rapporti di assistenza;
- la documentazione QAL3 comprese le azioni intraprese come risultato di situazioni fuori controllo;
- i procedimenti del sistema di gestione per manutenzione, taratura e formazione e addestramento;
- le registrazioni della formazione e addestramento;
- i programmi di manutenzione;
- i piani e le registrazioni degli audit;

#### 4.1.3 Verifica delle disposizioni attuate per la gestione e la manutenzione dell'AMS

Al fine di garantire la conservazione della qualità dei dati deve essere attuato quanto segue:

- ambiente di lavoro sicuro e pulito con spazio sufficiente e protezioni contro le intemperie;
- accesso semplice e sicuro all'AMS;
- forniture adeguate di materiali di riferimento, strumenti e parti di ricambio;

Controllo delle strutture per l'introduzione dei materiali di riferimento, sia all'ingresso dell'analizzatore che all'ingresso della linea di campionamento.

#### 4.1.4 Prova di Tenuta

Da effettuarsi sull'intero sistema di campionamento.

#### 4.1.5 Controllo dello Zero e dello Span

#### 4.1.6 Controllo delle interferenze

#### 4.1.7 Deriva dello zero e dello span

#### 4.1.8 Controllo del tempo di risposta dell'AMS

## 4.2 Verifica della linearità

La verifica della linearità viene eseguita in accordo a quanto prescritto nell'*allegato B* della norma UNI EN 14181:2015, "Assicurazione della qualità di sistemi di misurazione automatici".

MD 5.10 ARQ REV.0	21LF09152	Pagina 9 di 33
-------------------	-----------	----------------



Il procedimento consiste nell'effettuare letture del dato AMS a vari livelli emissivi impiegando uno o più gas di riferimento a concentrazione nota e certificata.

Utilizzando i valori letti dallo strumento (AMS) e quelli del materiale di riferimento (MR) utilizzato è stabilita la seguente retta di regressione lineare.

$$Xi = A' + B * (Y_i - Y_z)$$

dove:

$X_i$ : lettura del singolo strumento dell'AMS;

$A'$ : media delle letture AMS;

$Y_i$ : valore singolo della concentrazione del materiale di riferimento.

$Y_z$ : media delle singole concentrazioni simulate con il materiale di riferimento

Mentre il termine B è dato dalla seguente espressione:

$$B = \frac{\sum_{i=1}^n x_i * (y_i - y_z)}{\sum_{i=1}^n (y_i - y_z)^2}$$

Per la determinazione della retta vengono utilizzati un minimo di punti di misurazione  $n$ , ove  $n$  è dato dal prodotto tra il numero di livelli emissivi simulati per il numero di ripetizione eseguite per ciascuna livello.

Devono essere eseguiti un minimo di 5 diversi livelli di concentrazione tra cui una concentrazione di zero e, per ciascun livello, vanno registrate almeno 3 letture. Il valore di  $n$  deve pertanto essere almeno pari a 18 in quanto per il livello di zero sono previste almeno 6 ripetizioni.

Per riprodurre questi 5 livelli di concentrazione sono stati utilizzati materiali di riferimento (MR) certificati, contenenti una quantità nota del parametro da verificare, ed un diluatore di gas tarato e regolabile in funzione della concentrazione del gas che si vuole ottenere.



Sono stati, quindi, calcolati gli scarti (residui)  $d_c$  tra i valori medi letti dallo strumento (AMS) e i valori ottenuti dalla linea di regressione.

I residui  $d_c$  sono calcolati secondo la seguente formula:

$$d_c = x_c - (A + Bc)$$

Dove  $c$  è il livello di concentrazione

Il test viene considerato superato se ognuno degli scarti, espressi in rapporto percentuale ( $d_{c,rel}$ ), rispetto al valore massimo del range di misura dello strumento, è inferiore al 5%.



#### 4.3 VERIFICA DELLA FUNZIONE DI TARATURA DELL'AMS (AST)

Il procedimento di AST consiste nella verifica della funzione di taratura per ciascun parametro, tramite una prova di variabilità e una verifica della validità della funzione di taratura.

Devono essere condotte durante l'AST almeno 5 misurazioni in parallelo valide entro il range di calibrazione. Queste devono essere distribuite uniformemente sopra l'intero giorno di misurazione.

Un set di misurazioni è accettabile quando sono soddisfatti i seguenti requisiti:

- le misurazioni con SRM sono condotte secondo standard accettati e ne soddisfano i requisiti;
- il periodo di tempo di ogni misurazione dell'AMS è più grande del 90 % del tempo medio (escludendo i segnali misurati che sono maggiori del (100 %) e minori (0 %) del range di misurazione dell'AMS, segnali ottenuti durante controlli interni (auto calibrazioni) e segnali ottenuti durante ogni altro malfunzionamento dell'AMS).

Il tempo di campionamento per misurazione deve essere lo stesso usato durante la calibrazione iniziale (QAL2).

Nel caso specifico il dato grezzo AMS relativo al parametro CO è stato ottenuto mediante utilizzo della retta di regressione QAL2.

Il risultato ottenuto dall'SRM deve essere espresso sotto le stesse condizioni di misurazione dell'AMS (esempio Pressione, Temperatura ecc...). In modo da stabilire una funzione di calibrazione e eseguire il test di variabilità tutti i parametri addizionali e i valori inclusi nella correzione alle condizioni dell'AMS e a quelle standard devono essere ottenute per ogni coppia di misurazioni.

##### 4.3.1 Controllo degli outliers

Il set di dati ottenuto nelle misurazioni in parallelo deve essere controllato per la presenza di outliers.

Il test effettuato è il seguente:

- Se la retta di regressione lineare ha un valore di  $R^2$  di almeno 0,9 si può considerare che non ci sia la presenza di outliers nel set di misurazioni
- Calcolo della differenza,  $D_i$ , tra i valori dell'SRM e dell'AMS

MD 5.10 ARQ REV.0	21LF09152	Pagina 12 di 33
-------------------	-----------	-----------------



Calcolo della media delle differenze,  $\overline{D_i}$ , e la deviazione standard delle differenze,  $S_D$ , di  $D_i$ .  
De  $D_i$  è più grande o più piccolo di  $\overline{D_i}$  più due volte la deviazione standard  $2S_D$ , allora il dato è molto probabilmente un outlier e il dato può essere scartato.

#### 4.3.2 Prova di variabilità

La funzione di taratura deve essere verificata in base ai criteri di incertezza massima stabiliti dalla legislazione corrente.

In base ai criteri stabiliti nella norma UNI EN 14181:2015, la retta potrà essere considerata valida se viene superata la prova di variabilità definita secondo il seguente criteri:

$$S_D \leq 1,5 \cdot \sigma_0 \cdot k_v$$

dove:

$$S_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_i - \overline{D})^2} \quad (\text{scarto tipo delle differenze } D_i);$$

$$D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s};$$

$\hat{y}_{i,s}$  = valore dell'AMS tarato calcolato dal segnale misurato  $X_i$  alle condizioni normalizzate;

$y_{i,s}$  = valore dell'SRM alle condizioni normalizzate;

$$\overline{D} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i \quad (\text{media delle differenze } D_i);$$

$\sigma_0$  = scarto tipo derivato dall'intervallo di confidenza al 95% stabilito dalla legislazione corrente secondo la seguente relazione

$$\sigma_0 = \frac{pE}{1,96};$$



$pE$  = intervallo di confidenza al 95% stabilito dalla legislazione corrente ed espresso come % dell'ELV;

$k_v$  = parametro dipendente dal numero di misurazioni parallele effettuate secondo quanto riportato nella Tabella 5:

**Tabella 3 - Valori  $k_v(N)$  e di  $t_{0,95}(N-1)$**

Numero di misurazioni parallele	$t_{0,95}(N-1)$	$k_v(N)$
5	2,132	0,9161
6	2,015	0,9329
7	1,943	0,9441
8	1,895	0,9521
9	1,860	0,9581
10	1,833	0,9629
11	1,812	0,9665
12	1,796	0,9695
13	1,782	0,9721
14	1,771	0,9742
15	1,761	0,9761
16	1,753	0,9777
17	1,746	0,9791
18	1,740	0,9803
19	1,734	0,9814
20	1,729	0,9824
25	1,711	0,9861
30	1,701	0,9885

I valori misurati dall'AMS saranno quindi validi solo se l'AMS stesso ha superato la prova di variabilità.



#### 4.3.3 Validità della funzione di taratura

La validità della funzione di taratura è effettuata confrontando il valore assoluto della media degli scarti  $D_i$  fra i valori misurati dall'AMS e i valori misurati dal SRM con lo scarto tipo massimo, tramite la seguente relazione:

$$|\overline{D}| \leq t_{0,95}(N-1) \frac{S_D}{\sqrt{N}} + \sigma_0$$

$t_{0,95}(N-1)$  = parametro dipendente dal numero di misurazioni parallele effettuate secondo quanto riportato nella Tabella 5

La prova è superata se lo scarto medio  $\overline{D}$  è inferiore o uguale allo scarto tipo massimo.



## 5 DESCRIZIONE DEL SISTEMA DI MISURAZIONE AUTOMATICO (AMS)

Nelle tabelle di seguito riportate sono evidenziate le caratteristiche del sistema di misurazione oggetto di verifica e della linea di prelievo funzionale all'adduzione del campione in cabina analisi.

**Tabella 4 – Caratteristiche del sistema di misura installato**

Caratteristiche del sistema di misura					
Punto di emissione	Parametro	Marca e Modello Analizzatore	Numero di serie	Principio di misura	Range di Misura
1/F-3 Mea Gas FCH	SO <sub>2</sub>	Uras 26 AO2020	3.361683.8	NDIR	0-500 mg/Nm <sup>3</sup>
	NO <sub>x</sub>				0-500 mg/Nm <sup>3</sup>

**Tabella 5 – Caratteristiche della linea di prelievo del campione**

Caratteristiche della linea di prelievo			
Punto di emissione	Diametro linea interno/esterno (mm)	Lunghezza (m)	Temperatura (°C)
1/F-3 Mea Gas FCH	6-8	5	180

**Tabella 6 – Caratteristiche e ubicazione della cabina analisi**

Caratteristiche della cabina strumenti	
Quota di installazione dal piano campagna (m)	Circa 35
Sistema di condizionamento interno	Presente
Sistema di taratura	Manuale
Bombole di taratura	Presenti





La strumentazione installata è stata sottoposta a procedura QAL2. Per il parametro NO<sub>x</sub> la verifica è stata eseguita dal Ns Laboratorio nell'anno 2020 (Riferimento 20LF04128); la verifica invece per il parametro SO<sub>x</sub> è stata effettuata dal Ns. Laboratorio nell'anno 2019 (Riferimento 19LA08981). Nella tabella seguente sono riassunti per i vari impianti le funzioni di taratura determinate durante il procedimento QAL2 per i parametri indicati.

**Tabella 7 - Caratteristiche funzione di taratura**

Punto di emissione	Parametro	Pendenza	Intercetta	Range di Taratura
1/F-3 Mea Gas FCH	NO <sub>x</sub>	1,025	-2,415	0 – 267 mg/Nm <sup>3</sup>
	SO <sub>2</sub>	1,005	-0,711	0 – 80 mg/Nm <sup>3</sup>



## 6 DESCRIZIONE DEI METODI STANDARD DI RIFERIMENTO (SRM)

### 6.1 Procedure di verifica

Nella Tabella seguente sono elencati i parametri, i metodi utilizzati e il tipo di procedura applicata per la verifica dell'AMS.

**Tabella 8 - Parametri analizzati, Metodi di riferimento e Tipo di procedura**

Parametro	SRM	Principio di misura	Procedura applicata
SO <sub>2</sub>	UNI EN 14791:2017	Cromatografia Ionica	AST, IAR
NO <sub>x</sub>	UNI EN 14792:2017	Chemiluminescenza	AST, IAR

### 6.2 Metodi di campionamento ed analisi

#### 6.2.1 Biossido di zolfo (SO<sub>2</sub>) (UNI EN 14791:2017)

La determinazione del contenuto di biossido di zolfo nei fumi è stata effettuata in accordo alla norma UNI EN 14791:2017. La suddetta metodologia prevede il gorgogliamento di volumi noti di aria attraverso una soluzione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La determinazione avviene per cromatografia ionica come solfati.

#### 6.2.2 Ossidi di azoto (NO<sub>x</sub> come NO<sub>2</sub>) (UNI EN 14792:2017)

La determinazione del contenuto di ossidi di azoto nei fumi è stata effettuata, in accordo con la norma UNI EN 14792:2017, impiegando un apparecchio a misura diretta in continuo che utilizza un rivelatore del tipo a chemiluminescenza.

L'analizzatore, per la determinazione degli ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>) come somma di NO e NO<sub>2</sub>, utilizza un convertitore catalitico, posto a monte del rivelatore, che trasforma il biossido di azoto in monossido di azoto. Il dato finale è espresso come NO<sub>2</sub>.

Lo strumento è stato calibrato prima di effettuare le misure, impiegando bombole di gas campione. La linearità della risposta dello strumento è stata verificata in accordo a quanto previsto dalla norma UNI EN 14181:2015.



### 6.3 Strumentazione utilizzata

Elenchiamo di seguito le apparecchiature utilizzate:

- Analizzatore Horiba PG-350 s/n E6KCHMTK (AP439)

Lo strumento Horiba PG-350 è un analizzatore di gas multicomponente, utilizza i seguenti principi di misurazione: Paramagnetico per O<sub>2</sub>, NDIR per SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CO e chemiluminescenza per NO. L'NO<sub>2</sub> viene rilevato assieme al monossido di azoto tramite un convertitore NO<sub>2</sub>-NO, converte il biossido di azoto in NO, l'efficienza del convertitore è controllata periodicamente ed è mantenuta al di sopra del 95 %. Il seguente strumento dispone di certificato TÜV ed è conforme ai requisiti delle norme applicate. Lo strumento è tarato all'uso e su di esso viene effettuata annualmente una verifica con materiale di riferimento su tutto il campo di misura. Le caratteristiche tecniche sono indicate in



- Gas Divider Hovacal Digital 211-MF s/n 09070901 (AP210)

Lo strumento Hovacal Digital è un diluatore di bombole, permette di effettuare verifiche su tutto il campo di misura diluendo con azoto o altro gas un solo materiale di riferimento a concentrazione più alta. Lo strumento è tarato periodicamente da ente esterno.



- Pompa Dadolab basso volume QB1 V2x5DC s/n QB13A720160310 (AP364)

Dadolab è un campionatore a basso flusso che permette il prelievo con portate comprese tra 0,2 e 5,0 l/min ed è alimentato da una batteria interna ricaricabile. Lavora in accordo al Metodo D.M. 25/08/2000. Il campionatore è dotato di una trappola in gel di silice ed un filtro di protezione per l'umidità. È dotato di una coppia di contatori volumetrici per la misura del volume di gas secco aspirato. Due termometri digitali mostrano la temperatura dei gas misurata nel contatore volumetrico.



## 7 RIEPILOGO RISULTATI

### 7.1 Prova funzionale

La prova funzionale viene eseguita secondo le disposizioni dell'allegato A della UNI EN 14181:2015.

Caratteristiche generali dell'installazione e del sito di campionamento	
<ul style="list-style-type: none"><li>- 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.</li><li>- L'area di lavoro è pulita e ben ventilata e lo spazio è tale da rendere agevole l'operatività degli addetti ai lavori</li></ul>	

Prova funzionale da eseguire 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 - Fornitore/Installatore
3	Documentazione e registrazioni	X	X	Gestore - Laboratorio
4	Funzionalità	X	X	Gestore
5	Test delle perdite	X		Fornitore/Installatore - 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 span	X	X	Gestore/Laboratorio
10	Tempo di risposta	X	X	Fornitore/Installatore - Laboratorio
11	Report	X	X	Laboratorio



**1 – Allineamento e pulizia**

Non applicabile al sistema di monitoraggio installato

**2 – Sistema di campionamento – verifiche visive (solo sui sistemi estrattivi)**

Componente	Stato	Data
Sonda di campionamento	Eseguito	30/07/2020
Sistema di condizionamento gas campione	Eseguito	30/07/2020
Pompe	Eseguito	30/07/2020
Connessioni pneumatiche	Eseguito	30/07/2020
Linea adduzione campione	Eseguito	30/07/2020
Generatori/stabilizzatori di corrente	Eseguito	30/07/2020



3 – Documentazione e registrazioni		
Documento	Responsabile	Riferimento/Validità
Pianta del sistema pneumatico dell'AMS	GESTORE	GESTORE
Manuale d'uso dell'AMS	GESTORE	GESTORE
Manuale di manutenzione dell'AMS	GESTORE	GESTORE
Registri riportanti malfunzionamenti e manutenzioni effettuate	GESTORE	GESTORE
Reports dei servizi effettuati	GESTORE	GESTORE
Documentazione QAL3	GESTORE	GESTORE
Procedure di taratura dell'AMS	GESTORE	GESTORE
Procedure di manutenzione dell'AMS	GESTORE	GESTORE
Procedure di esercizio dell'AMS	GESTORE	GESTORE
Schede di manutenzione	GESTORE	GESTORE
Revisioni periodiche di planimetrie e registrazioni	GESTORE	GESTORE
Registrazione addestramenti	GESTORE	GESTORE

4 – Utilizzabilità	
Descrizione	Giudizio
Ambiente di lavoro sicuro e pulito con spazio sufficiente e coperture adeguate	Positivo
Accesso al sistema di misura facile ed in condizioni di sicurezza	Positivo
Scorte adeguate di materiali di riferimento, attrezzature a parti di ricambio	Positivo
Ambiente di lavoro sicuro e pulito con spazio sufficiente e coperture adeguate	Positivo



5 – Test delle perdite	
Descrizione	Esito
La verifica della linea di trasporto gas (dal camino alla cabina analisi) si effettua inviando azoto (da bombola) "in testa" alla linea di trasporto gas (a valle della sonda di prelievo), sfruttando la linea di taratura predisposta, e registrando la risposta dell'analizzatore	Positivo
Esito positivo se la lettura AMS < 1% Range di misura	

6 – Test di zero e span		
Parametro	Valore AMS corretto	Valore AMS non corretto
SO <sub>2</sub>		X



7 – Verifica della linearità strumentale	
Parametro	Esito ( $d_{\text{crel}} < 5\%$ )
SO <sub>2</sub>	Positivo
I dettagli relativi alla verifica di linearità sono riportati al § 7.1.	

8 – Interferenze										
Parametro sottoposto a verifica di linearità	Esito									
	O <sub>2</sub>	CO	NO		SO <sub>2</sub>	HCl	HF	COT	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
O <sub>2</sub>	-	N.A	N.A		N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
CO	N.A	-	N.A		N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
NO	N.A	N.A	-		N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
SO <sub>2</sub>	N.A	N.A	N.A		-	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
HCl	N.A	N.A	N.A		N.A	-	N.A	N.A	N.A	N.A
HF	N.A	N.A	N.A		N.A	N.A	-	N.A	N.A	N.A
COT	N.A	N.A	N.A		N.A	N.A	N.A	-	N.A	N.A
NH <sub>3</sub>	N.A	N.A	N.A		N.A	N.A	N.A	N.A	-	N.A
H <sub>2</sub> O	N.A	N.A	N.A		N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	-

9 – Deriva di zero e span	
Descrizione	Esito
La deriva dello zero e dello span è ottenuta e valutata sulla base delle registrazioni del QAL 3.	Positivo





10 – Tempo di risposta	
Descrizione	Esito
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

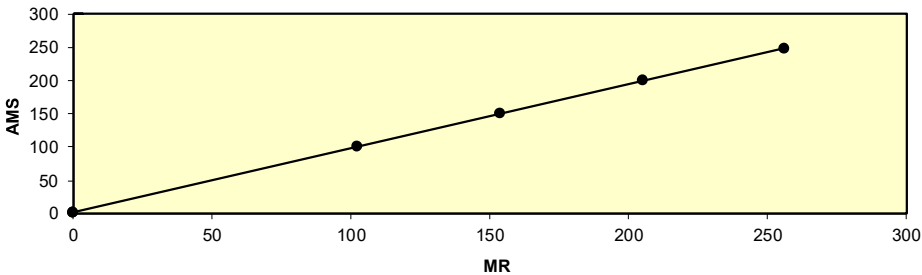


### 7.1.1 Prova di linearità

Vengono di seguito riportati i reports delle prove di linearità eseguite sull'AMS oggetto di test.



ELABORAZIONE DATI PER LA VERIFICA DI LINEARITA' IN CONFORMITA' ALLA NORMA  
UNI EN 14181:2015-Appendice B

Ditta committente:		<b>Solvay Chimica Italia S.p.A.</b>				
Ditta esecutrice/OT:		<b>Ecol Studio S.p.A. / Neri</b>				
Elaborazione dati/RFM:		Data della verifica:		<b>31/08/2021</b>		
Emissione:		<b>1/F-3 Mea Gas FCH</b>				
AMS sottoposto a test:		<b>Uras 26 AO2020 s/n 3.361683.8</b>				
Parametro analizzato:		<b>NO</b>		Fondo scala (mg/Nm3): <b>500</b>		
Concentrazione bombola gas campione:		<b>191 ,1ppm</b>		Valore limite (mg/Nm3): <b>400</b>		
Produttore:		<b>SAPIO</b>		Diluitore di gas: <b>Hovacal Digital 211-MF</b>		
Cert. n° :		<b>202102261</b>		N° di serie: <b>09070901</b>		
Scadenza:		<b>01/03/2023</b>				
prove	MR (mg/Nm3)	AMS (mg/Nm3)	AMS (mg/Nm3)	AMS (mg/Nm3)	n 18 $\bar{Y}_c$ AMS 117,1 $\bar{X}_z$ SRM 119,4 B 0,9647 A 1,8621	
1	0,00	1,30	1,30	1,40		
2	102,00	101,20	101,20	101,10		
3	153,50	150,40	150,50	150,50		
4	205,00	199,70	199,60	199,70		
5	256,00	248,10	248,10	248,20		
6	0,00	1,60	1,70	1,60		
					Prova dei residui dc,rel < 5%	
$Y_{c,1}$	1,33	$d_c$ 1	-0,53	$d_{c,rel}$ 0	-0,106	si
$Y_{c,2}$	101,17	$d_c$ 2	0,90	$d_{c,rel}$ 1	0,180	si
$Y_{c,3}$	150,47	$d_c$ 3	0,52	$d_{c,rel}$ 2	0,104	si
$Y_{c,4}$	199,67	$d_c$ 4	0,04	$d_{c,rel}$ 3	0,007	si
$Y_{c,5}$	248,13	$d_c$ 5	-0,70	$d_{c,rel}$ 4	-0,140	si
$Y_{c,6}$	1,63	$d_c$ 6	-0,23	$d_{c,rel}$ 5	-0,046	si
Retta di correlazione						
						
Esito della prova di linearità: <b>POSITIVO</b>						
<b>LEGENDA</b>						
$\bar{Y}_c$ AMS	valore Y medio al livello di concentrazione c			B:	pendenza della retta di linearità	
$Y_{c,i}$	valore Y singolo (AMS) al livello di concentrazione c			A:	intercetta della retta di linearità	
$\bar{X}_z$	media delle concentrazioni del materiale di riferimento			n:	numero totale punti di misurazione	
$d_c$	valore residuo di ogni media			AMS:	segnale rilevato dall'AMS	
$d_{c,rel}$	valore residuo percentuale di ogni media			MR:	valore del materiale di riferimento	
Pagina 1 di 1				Rev.1 del 31/03/2016		



ELABORAZIONE DATI PER LA VERIFICA DI LINEARITA' IN CONFORMITA' ALLA NORMA UNI EN 14181:2015-Appendice B						
Ditta committente:		<b>Solvay Chimica Italia S.p.A.</b>				
Ditta esecutrice/OT:		<b>Ecol Studio S.p.A. / Neri</b>				
Elaborazione dati/RFM:			Data della verifica: <b>31/08/2021</b>			
Emissione:		<b>1/F-3 Mea Gas FCH</b>				
AMS sottoposto a test:		<b>Uras 26 AO2020 s/n 3.361683.8</b>				
Parametro analizzato: <b>SO2</b>			Fondo scala (mg/Nm3):		<b>500</b>	
Concentrazione bombola gas campione: <b>48,7 ppm</b>			Valore limite (mg/Nm3):		<b>400</b>	
Produttore: <b>SAPIO</b>			Diluitore di gas: <b>Hovacal Digital 211-MF</b>			
Cert. n°: <b>20200267</b>		Scadenza: <b>01/03/2022</b>		N° di serie: <b>09070901</b>		
prove	MR (mg/Nm3)	AMS (mg/Nm3)	AMS (mg/Nm3)	AMS (mg/Nm3)	n 18 $\bar{Y}_c$ AMS 63,2 $\bar{X}_z$ SRM 65,0 B 0,9729 A -0,0088	
1	0,00	1,70	1,70	1,80		
2	55,70	52,20	52,20	52,30		
3	83,50	80,10	80,00	80,10		
4	111,30	107,70	107,60	107,70		
5	139,20	137,30	137,30	137,50		
6	0,00	0,00	0,00	0,00		
					Prova dei residui dc,rel < 5%	
$Y_{c,1}$	1,73	$d_c$ 1	1,74	$d_{c,rel}$ 0	0,348	si
$Y_{c,2}$	52,23	$d_c$ 2	-1,95	$d_{c,rel}$ 1	-0,389	si
$Y_{c,3}$	80,07	$d_c$ 3	-1,16	$d_{c,rel}$ 2	-0,231	si
$Y_{c,4}$	107,67	$d_c$ 4	-0,60	$d_{c,rel}$ 3	-0,121	si
$Y_{c,5}$	137,37	$d_c$ 5	1,95	$d_{c,rel}$ 4	0,391	si
$Y_{c,6}$	0,00	$d_c$ 6	0,01	$d_{c,rel}$ 5	0,002	si
<p>Retta di correlazione</p>						
<b>Esito della prova di linearità: POSITIVO</b>						
<b>LEGENDA</b> $\bar{Y}_c$ AMS valore Y medio al livello di concentrazione c $Y_{c,i}$ valore Y singolo (AMS) al livello di concentrazione c $\bar{X}_z$ media delle concentrazioni del materiale di riferimento $d_c$ valore residuo di ogni media $d_{c,rel}$ valore residuo percentuale di ogni media B: pendenza della retta di linearità A: intercetta della retta di linearità n: numero totale punti di misurazione AMS: segnale rilevato dall'AMS MR: valore del materiale di riferimento						

Pagina 1 di 1

Rev.1 del 31/03/2016

MD 5.10 ARQ REV.0

21LF09152

Pagina 28 di 33



Nella tabella seguente viene presentato un quadro riassuntivo dei parametri ottenuti nel corso dell'esecuzione del suddetto test.

**Tabella 9 – Verifica della linearità strumentale**

Prova di linearità				
Parametro	B (pendenza)	A (intercetta)	$ d_{c,rel} $ [%]	Esito
SO <sub>2</sub>	0,9729	-0,0088	< 5	positivo
NO <sub>x</sub>	0,9647	1,8621	< 5	positivo



## 7.2 Funzioni di taratura e loro validità

Viene di seguito riportato l'esito dei test (AST) effettuato ai sensi della norma tecnica UNI EN 14181: 2015.



## AST - ELABORAZIONE DATI IN CONFORMITA' ALLA NORMA UNI EN 14181:2015

NOx

Sistema di misurazione automatico (AMS):

ABB AO2000 Uras 26 s/n 3.361683.8

Metodo di riferimento normalizzato (SRM):

UNI EN 14792:2017

Analizzatore SRM:

Horiba PG-350 s/n E6KCHMTK

Valore limite di emissione (ELV) (mg/Nm<sup>3</sup>) =

400

Ossigeno di riferimento (% vol) =

--

Emissione:

1/F-3 - Mea gas FCH

n°	Data		Periodo	
	gg/mm/aa	hh:mm	da	a
1	31/08/2021	12:20	13:20	
2	31/08/2021	13:20	14:20	
3	01/09/2021	8:15	9:15	
4	01/09/2021	9:50	10:50	
5	01/09/2021	10:50	11:50	
6	01/09/2021	11:50	12:50	
7	01/09/2021	12:50	13:50	

AMS	SRM
x <sub>i</sub> mg/Nm <sup>3</sup>	y <sub>i</sub> mg/Nm <sup>3</sup>
115,1	123,0
113,1	120,5
125,0	132,8
125,0	132,6
125,5	132,6
124,7	131,8
128,1	135,5

n°	Sistema di riferimento (SRM)		Sistema automatico di misura (AMS)			
	y <sub>i</sub> mg/Nm <sup>3</sup>	y <sub>is</sub> mg/Nm <sup>3</sup>	x <sub>i</sub> mg/Nm <sup>3</sup>	y <sub>i</sub> mg/Nm <sup>3</sup>	y <sub>is</sub> mg/Nm <sup>3</sup>	
1	123,0	123,0	115,1	115,5	115,5	
2	120,5	120,5	113,1	113,5	113,5	
3	132,8	132,8	125,0	125,7	125,7	
4	132,6	132,6	125,0	125,7	125,7	
5	132,6	132,6	125,5	126,2	126,2	
6	131,8	131,8	124,7	125,4	125,4	
7	135,5	135,5	128,1	128,8	128,8	

Scarto
D <sub>i</sub> mg/Nm <sup>3</sup>
7,5
7,0
7,1
6,9
6,4
6,4
6,7

## TEST DI VARIABILITÀ

I<sub>c,max</sub> = intervallo di confidenza massimo come da requisiti di legge

20

Fattore di copertura

1,96

s<sub>0</sub> = incertezza derivata dai requisiti di legge (% del valore limite)

40,8

SD = scarto tipo delle differenze D<sub>i</sub>

0,38

K<sub>v</sub> = valore di prova, funzione del n° di prove eseguite

0,9441

## ESITO PROVA DI VARIABILITÀ

0,3832 ≤ 1,5 x 40,8163 x 0,9441

S<sub>D</sub> ≤ σ<sub>0</sub> x K<sub>v</sub> x 1,5

## ESITO POSITIVO

## VALIDITÀ FUNZIONE DI TARATURA

|D<sub>m</sub>| = 6,86

6,86 ≤ 0,281 + 40,8163 FUNZIONE VALIDA

## Legenda:

SRM = sistema di misura di riferimento

AMS = sistema di misura in continuo

y<sub>i</sub> = i-esimo valore SRM (273 K; 101,3kPa; gas secco e O<sub>2</sub> camino)y<sub>is</sub> = i-esimo valore SRM (273 K; 101,3kPa; gas secco; O<sub>2</sub> camino)y<sub>s,max</sub> = massimo degli y<sub>is</sub>;y<sub>s,min</sub> = minimo degli y<sub>is</sub>;x<sub>i</sub> = i-esimo valore AMS (273 K; 101,3kPa; gas secco e O<sub>2</sub> camino)y<sub>i</sub> = i-esimo valore AMS tarato (273 K; 101,3kPa; gas secco e O<sub>2</sub> camino)y<sub>is</sub> = i-esimo valore AMS tarato (273 K; 101,3kPa; gas secco; O<sub>2</sub> camino)D<sub>i</sub> = y<sub>is</sub> - y<sub>i</sub>I<sub>c,max</sub> = intervallo di confidenza massimo come da requisiti di leggeσ<sub>0</sub> = incertezza derivata dai requisiti di legge (% del valore limite);K<sub>v</sub> = correzione per la prova di variabilità, funzione del n° di prove eseguiteS<sub>0</sub> = scarto tipo delle differenze D<sub>i</sub>;

MD 5.10 ARQ REV.0

21LF09152

Pagina 31 di 33



SO2

Sistema di misurazione automatico (AMS):  
**ABB AO2000 Uras 27 s/n 3.361683.8**  
Metodo di riferimento normalizzato (SRM):  
**UNI EN 14791:2017**

Analizzatore SRM:  
**Horiba PG-350 s/n E6KCHMTK**

Valore limite di emissione (ELV) (mg/Nm<sup>3</sup>) = **400**  
Ossigeno di riferimento (% vol) = **-**  
Emissione:  
**1/F-3 - Mea gas FCH**

n°	Data			AMS	SRM	n°	Sistema di riferimento (SRM)			Sistema automatico di misura (AMS)			Scarto
	da	a					y <sub>i</sub>	y <sub>i,s</sub>		x <sub>i</sub>	y <sub>i</sub>	y <sub>i,s</sub>	
	gg/mm/aa	hh:mm	hh:mm	x <sub>i</sub>	y <sub>i</sub>		mg/Nm3	mg/Nm3		mg/Nm3	mg/Nm3	mg/Nm3	D <sub>i</sub>
				mg/Nm3	mg/Nm3								mg/Nm3
1	31/08/2021	11:30	12:30	31,0	28,2	1	28,2	28,2	31,0	30,1		30,1	-1,8
2	31/08/2021	12:35	13:35	31,6	29,9	2	29,9	29,9	31,6	30,7		30,7	-0,7
3	01/09/2021	8:15	9:15	30,3	31,0	3	31,0	31,0	30,3	29,4		29,4	1,6
4	01/09/2021	10:00	11:00	26,9	25,3	4	25,3	25,3	26,9	26,1		26,1	-0,7
5	01/09/2021	11:05	12:05	25,7	25,7	5	25,7	25,7	25,7	24,9		24,9	0,8
6	01/09/2021	12:10	13:10	24,5	24,7	6	24,7	24,7	24,5	23,8		23,8	1,0

## TEST DI VARIABILITÀ

I<sub>c,max</sub> = intervallo di confidenza massimo come da requisiti di legge 20  
Fattore di copertura 1,96  
s<sub>0</sub> = incertezza derivata dai requisiti di legge (% del valore limite) 40,8  
SD = scarto tipo delle differenze D<sub>i</sub> 1,30  
K<sub>v</sub> = valore di prova, funzione del n° di prove eseguite 0,9329

## ESITO PROVA DI VARIABILITÀ

1,2973 ≤ 1,5 x 40,8163 x 0,9329

s<sub>0</sub> ≤ σ<sub>0</sub> x K<sub>v</sub> x 1,5

## ESITO POSITIVO

## VALIDITÀ FUNZIONE DI TARATURA

|D<sub>m</sub>| = 0,01

0,01 ≤ 1,067 + 40,8163 **FUNZIONE VALIDA**

## Legenda:

SRM = sistema di misura di riferimento  
AMS = sistema di misura in continuo  
y<sub>i</sub> = i-esimo valore SRM (273 K; 101,3kPa; gas secco e O<sub>2</sub> camino)  
y<sub>i,s</sub> = i-esimo valore SRM (273 K; 101,3kPa; gas secco; O<sub>2</sub> camino)  
y<sub>s,max</sub> = massimo degli y<sub>i,s</sub>; y<sub>s,min</sub> = minimo degli y<sub>i,s</sub>;  
x<sub>i</sub> = i-esimo valore AMS (273 K; 101,3kPa; gas secco e O<sub>2</sub> camino)  
y<sub>i</sub> = i-esimo valore AMS tarato (273 K; 101,3kPa; gas secco e O<sub>2</sub> camino)  
y<sub>i,s</sub> = i-esimo valore AMS tarato (273 K; 101,3kPa; gas secco; O<sub>2</sub> camino)  
D<sub>i</sub> = y<sub>i,s</sub> - y<sub>i</sub>  
I<sub>c,max</sub> = intervallo di confidenza massimo come da requisiti di legge  
σ<sub>0</sub> = incertezza derivata dai requisiti di legge (% del valore limite);  
K<sub>v</sub> = correzione per la prova di variabilità, funzione del n° di prove eseguite  
S<sub>0</sub> = scarto tipo delle differenze D<sub>i</sub>;

MD 5.10 ARQ REV.0

21LF09152

Pagina 32 di 33





Nella Tabella seguente si presenta uno schema riassuntivo contenente i parametri di riferimento desunti dalle misurazioni in parallelo AMS/SRM per tutti i contaminanti oggetto di verifica.

**Tabella 10 – Esito Verifica AST**

Riassuntivo AST							
Parametro	Equazione retta	P  (%ELV)	ELV Giornaliero	Range di validità		Test variabilità	Test validità funzione taratura
				QAL2	AST		
		(mg/Nm³, secco, 11% O₂)					
NO <sub>x</sub>	$\hat{y}_i = 1,025 x_i - 2,415$	20	400	0 - 267	0 - 267	ESITO POSITIVO	FUNZIONE VALIDA
SO <sub>2</sub>	$\hat{y}_i = 1,005 x_i - 0,711$	20	400	0 - 80	0 - 80	ESITO POSITIVO	FUNZIONE VALIDA



## ALLEGATO 1

***“Elaborazione dati per verifica Indice di Accuratezza Relativo”***

MD 5.10 ARQ REV.0

21LF09152

ECOL STUDIO S.p.A.

AMBIENTE  
SALUTE E SICUREZZA  
QUALITÀ DEL PRODOTTO

[www.ecolstudio.com](http://www.ecolstudio.com)



LUCCA – MILANO – BOLOGNA – FORLÌ – LISSONE – PADOVA – RAVENNA – ROSIGNANO – TORINO – UDINE

SEDE AMMINISTRATIVA

Via dei Bichi, 293 - 55100 Lucca, Italia  
Tel. +39 0583 40011 - Fax +39 0583 400300  
info@ecolstudio.com - info@ecolpec.com

SEDE LEGALE

Via Lanzone, 31 - 20123 Milano, Italia  
C.F./P.IVA/ Reg. Impr. Milano 01484940463  
Cap. Soc. 1.000.000,00 i.v.

Riferimento interno: 21LF09153  
Rif. 21LF09151

Data di Stampa: 30/03/2022

**Spett.**

**SOLVAY CHIMICA ITALIA SPA**  
**VIA PIAVE, 6**  
**57018 ROSIGNANO SOLVAY (LI)**

**Controlli sulla  
strumentazione di misura per l'analisi  
in continuo delle emissioni in atmosfera  
Emissione 1/F-3  
Elaborazione dati per verifica Indice di Accuratezza  
Relativo**

Il presente elaborato NON può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta del laboratorio.  
I risultati sul presente rapporto riguardano i soli campioni sottoposti a prova.

MD 5.10 ARQ REV.0

Rif. 21LF09153

Pag 1 di 9



## INDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUZIONE .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>DESCRIZIONE DELLE PROCEDURE ADOTTATE .....</b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>INDICE DI ACCURATEZZA RELATIVO (I.A.R.) .....</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>RIEPILOGO RISULTATI .....</b>	<b>6</b>
<b>3.1</b>	<b>ELABORAZIONE DATI PER VERIFICA INDICE DI ACCURATEZZA RELATIVO (IAR) .....</b>	<b>6</b>

## ALLEGATI



## 1 INTRODUZIONE

Nel presente rapporto di prova sono riportati la descrizione delle modalità di esecuzione oltre che i risultati dei controlli effettuati per la verifica del funzionamento della strumentazione per l'analisi in continuo dei fumi installate al "1/F-3 Mea Gas FCH" dell'impianto di Rosignano Solvay (LI) della ditta Solvay Chimica Italia S.p.A.

La verifica dei sistemi di misura di tipo estrattivo è stata effettuata mediante la determinazione dell'indice di accuratezza relativo (IAR) in accordo a quanto previsto nell'allegato VI alla parte V del D.Lgs. 3 aprile 2006 n.152 "norme in materia ambientale".



## 2 DESCRIZIONE DELLE PROCEDURE ADOTTATE

Vengono di seguito descritte le procedure adottate per la verifica di taratura dell'AMS.

### 2.1 *Indice di Accuratezza Relativo (I.A.R.)*

La verifica dell'accuratezza delle misure eseguite dagli strumenti installati sull'impianto è stata effettuata confrontando le misure rilevate dal sistema in esame con quelle rilevate simultaneamente e nella stessa zona di campionamento da un altro strumento di misura assunto come riferimento, o mediante opportune tecniche di campionamento ed analisi.

Il grado di accordo tra le misure effettuate dal sistema in esame e quelle effettuate con sistemi di riferimento è stato valutato mediante il calcolo dell'*Indice di Accuratezza Relativo (I.A.R.)*.

Per il calcolo dell'*I.A.R.* in accordo a quanto stabilito nell'allegato VI alla parte V del D.Lgs. 152/06, sono state effettuate almeno tre misure di confronto ed i risultati sono stati elaborati applicando la seguente relazione:

$$I.A.R. = 100 \cdot \left[ 1 - \frac{(M + I_c)}{M_r} \right]$$

dove:

M: media aritmetica degli N valori  $x_i$ ;

$x_i$ : valore assoluto della differenza di concentrazione rilevata dai due sistemi nella i-esima prova;

$M_r$ : media dei valori delle concentrazioni rilevate dal sistema di riferimento;

$I_c$ : valore assoluto dell'intervallo di confidenza calcolato per la media degli N valori di scarto  $x_i$ .

L'intervallo di confidenza viene calcolato tramite la relazione:

$$I_c = t_n \cdot \frac{S}{\sqrt{N}}$$



dove:

N: numero delle misure effettuate;

$t_n$ : variabile casuale t di Student calcolato per un livello di fiducia del 95% e per n gradi di libertà pari a N-1;

S: deviazione standard dei valori di scarto  $x_i$ .

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(\delta_i - M)^2}{(N-1)}}$$

In accordo a quanto prescritto nel D.Lgs. 152/06 il sistema in esame può ritenersi sufficientemente accurato se il valore di *I.A.R.* ottenuto risulta maggiore dell'80%.



### 3 RIEPILOGO RISULTATI

#### 3.1 *Elaborazione dati per verifica Indice di Accuratezza Relativo (IAR)*

Viene di seguito riportato l'esito dell'elaborazione per il calcolo Indice di Accuratezza Relativo in accordo a quanto previsto nell'allegato VI alla parte V del D.Lgs. 3 aprile 2006 n.152 "norme in materia ambientale".





## ELABORAZIONE DATI PER APPLICAZIONE DEL IAR IN CONFORMITA' AL DECRETO LEGISLATIVO 152/2006

N° prova	Data	Tempo di misura		SRM	AMS	$\delta_i$
		da	a			
		gg/mm/aa	hh:mm	mg/Nm <sup>3</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>
1	31/08/2021	12:20	13:20	123,0	115,1	7,9
2	31/08/2021	13:20	14:20	120,5	113,1	7,4
3	01/09/2021	8:15	9:15	132,8	125,0	7,8
4	01/09/2021	9:50	10:50	132,6	125,0	7,6
5	01/09/2021	10:50	11:50	132,6	125,5	7,1
6	01/09/2021	11:50	12:50	131,8	124,7	7,1
7	01/09/2021	12:50	13:50	135,5	128,1	7,4
				<b>M<sub>r</sub></b> 129,8		<b>M</b> 7,5

Parametro:

**NOx**

EMISSIONE : 1/F-3 - Mea gas FCH

ANALIZZATORE AMS: ABB AO2000 Uras 26 s/n 3.361683.8

ANALIZZATORE SRM Horiba PG-350 s/n E6KCHMTK

Metodo di riferimento normalizzato (SRM): UNI EN 14792:2017

**ESITO DELLA PROVA: POSITIVO**

n° prove	7
t <sub>n</sub>	2,45
S	0,31
Ic	0,29

**IAR = 94,0****LEGENDA:** $\delta_i$ : valore assoluto dello scarto tra il valore rilevato dall'SRM e quello rilevato dall'AMS;M: media dei valori  $\delta_i$ ;M<sub>r</sub>: media dei valori dell'SRM;S: deviazione standard dei valori  $\delta_i$ t<sub>n</sub>: t di Student (livello di fiducia del 95%)

Ic: valore assoluto dell'intervallo di confidenza

SRM sistema di riferimento

condizioni: 273K; 101,3kPa; gas secco

AMS: sistema in continuo

condizioni: 273K; 101,3kPa; gas secco



## SEDE AMMINISTRATIVA

Via dei Bichi, 293 - 55100 Lucca, Italia  
Tel. +39 0583 40011 - Fax +39 0583 400300  
info@ecolstudio.com - info@ecolpec.com

## SEDE LEGALE

Via Lanzone, 31 - 20123 Milano, Italia  
C.F./P.IVA/ Reg. Impr. Milano 01484940463  
Cap. Soc. 1.000.000,00 i.v.

ELABORAZIONE DATI PER APPLICAZIONE DEL IAR IN CONFORMITA' AL DECRETO LEGISLATIVO 152/2006

Parametro:

**SO2**

N° prova	Data	Tempo di misura		SRM	AMS	$\delta_i$
		da	a			
		gg/mm/aa	hh:mm			
1	31/08/2021	11:30	12:30	28,2	31,0	2,8
2	31/08/2021	12:35	13:35	29,9	31,6	1,7
3	01/09/2021	8:15	9:15	31,0	30,3	0,6
4	01/09/2021	10:00	11:00	25,3	26,9	1,6
5	01/09/2021	11:05	12:05	25,7	25,7	0,0
6	01/09/2021	12:10	13:10	24,7	24,5	0,2
				<b>M<sub>r</sub></b> 27,5		<b>M</b> 1,1

EMISSIONE : 1/F-3 - Mea gas FCH

ANALIZZATORE AMS: **ABB AO2000 Uras 27 s/n 3.361683.8**

ANALIZZATORE SRM **Metodo Manuale**

Metodo di riferimento normalizzato (SRM): **UNI EN 14791:2017**

**ESITO DELLA PROVA: POSITIVO**

n° prove	6
t <sub>n</sub>	2,57
S	1,06
lc	1,11

**IAR = 91,8**

**LEGENDA:**

$\delta_i$ : valore assoluto dello scarto tra il valore rilevato dall'SRM e quello rilevato dall'AMS;

M: media dei valori  $\delta_i$ ;

M<sub>r</sub>: media dei valori dell'SRM;

S: deviazione standard dei valori  $\delta_i$

t<sub>n</sub>: t di Student (livello di fiducia del 95%)

lc: valore assoluto dell'intervallo di confidenza

SRM sistema di riferimento

condizioni: 273K; 101,3kPa; gas secco

AMS: sistema in continuo

condizioni: 273K; 101,3kPa; gas secco



Nella tabella seguente viene riportato l'elenco dei parametri sui quali sono state effettuate le verifiche di I.A.R. e il relativo esito:

**Tabella 1 - Esito Verifica IAR**

Parametro	I.A.R. (%)	Esito della prova (I.A.R. > 80%)
NO <sub>x</sub>	94,0	POSITIVO
SO <sub>2</sub>	91,8	POSITIVO



## ALLEGATO 2

### *“Rapporti di Prova Analitici”*

MD 5.10 ARQ REV.0

21LF09152

ECOL STUDIO S.p.A.

AMBIENTE  
SALUTE E SICUREZZA  
QUALITÀ DEL PRODOTTO

[www.ecolstudio.com](http://www.ecolstudio.com)



LUCCA – MILANO – BOLOGNA – FORLÌ – LISSONE – PADOVA – RAVENNA – ROSIGNANO – TORINO – UDINE

**SEDE AMMINISTRATIVA**

Via dei Bichi, 293 - 55100 Lucca, Italia  
Tel. +39 0583 40011 - Fax +39 0583 400300  
[info@ecolstudio.com](mailto:info@ecolstudio.com) - [info@ecolpec.com](mailto:info@ecolpec.com)

**SEDE LEGALE**

Via Lanzone, 31 - 20123 Milano, Italia  
C.F./P.IVA/ Reg. Impr. Milano 01484940463  
Cap. Soc. 1.000.000,00 i.v.

Spett.  
Solvay Chimica Italia S.p.A.  
Via Piave, 6  
57018 – Rosignano Solvay (LI)

**Rapporto di prova n°21LF09151**  
**Analisi emissioni in atmosfera**  
**Controllo Ufficiale**

Impianto: stabilimento di Rosignano Solvay (LI)

Identificazione della posizione del campionamento: 1/F-3 - Mea gas FCH

Data inizio campionamento: 31/08/2021  
Data fine campionamento: 01/09/2021  
Data fine prova: 03/09/2021  
Data rapporto di prova: 30/03/2022  
Prelievo eseguito da: Neri - Buscio

Piano di campionamento: foglio di incarico tecnico ambientale MD004-B N. 21-015516

Scopo delle misurazioni: Verifica dell'Indice di Accuratezza Relativo - Secondo livello di assicurazione della qualità

Caratteristiche dell'impianto e del processo e condizioni operative: Impianto a regime

Eventuali particolarità rilevate nel corso delle misurazioni,  
notazioni circa la conduzione dell'impianto a monte del condotto,  
variazioni durante la conduzione delle misurazioni: Nessuna

Numero linee di campionamento: 1 linea di campionamento

Posizione linee di campionamento: Bocchello adiacente alla sonda di campionamento del sistema di monitoraggio in continuo



Spett.  
Solvay Chimica Italia S.p.A.  
Via Piave, 6  
57018 – Rosignano Solvay (LI)

**Rapporto di prova n°21LF09151**  
**Analisi emissioni in atmosfera**  
**Controllo Ufficiale**

**Determinazione della composizione del gas secondo la**  
**UNI EN 14792:2017 (NOx)**

Impianto: stabilimento di Rosignano Solvay (LI)

Identificazione della posizione del campionamento: 1/F-3 - Mea gas FCH

Data inizio campionamento: 31/08/2021  
Data fine campionamento: 01/09/2021  
Data elaborazione dati: 01/09/2021  
Prelievo eseguito da: Neri - Buscio

**Risultati analitici**

N° prelievo	Data e ora start	Data e ora stop	Durata effettiva	Conc. NOx (mg/Nm <sup>3</sup> )	U P=95% k=2
1	31/08/21 12:20	31/08/21 13:20	60	123,0	± 4,4
2	31/08/21 13:20	31/08/21 14:20	60	120,5	± 4,3
3	01/09/21 08:15	01/09/21 09:15	60	132,8	± 4,5
4	01/09/21 09:50	01/09/21 10:50	60	132,6	± 4,5
5	01/09/21 10:50	01/09/21 11:50	60	132,6	± 4,5
6	01/09/21 11:50	01/09/21 12:50	60	131,8	± 4,5
7	01/09/21 12:50	01/09/21 13:50	60	135,5	± 4,6

Nota: "Nm<sup>3</sup>" è riferito al volume di gas secco campionato normalizzato alla T = 273K, P=101,3kPa

Nota: L'incertezza non è indicata se il prelievo è <LOQ

Nota: dati grezzi disponibili c/o il laboratorio di Ecol Studio



Spett.  
Solvay Chimica Italia S.p.A.  
Via Piave, 6  
57018 – Rosignano Solvay (LI)

### Rapporto di prova n°21LF09151

Operazioni non citate nel metodo di riferimento a cui si è dovuto far ricorso e motivazione: nessuna

Principio del campionamento:

la determinazione degli ossidi di azoto (NOx) si basa sul principio della chemiluminescenza.

La determinazione dei gas presenti nell'effluente gassoso avviene utilizzando lo strumento Horiba PG 250

Caratteristiche dello strumento: tempo di risposta NO CO O2: 200s ; limite di rilevabilità NOx CO:  $\pm 2,0\%$  del range; limite di rilevabilità O2  $\pm 0,2\%$  del range; lack of fit NOx CO:  $2,0\%$  del range; lack of fit O2:  $\pm 0,3\%$  del range; zero drift NOx CO:  $\pm 2,0\%$  del range/24h; span drift CO NOx:  $\pm 2\%$  del range/24h; zero drift O2  $\pm 0,2\%$ , span drift O2:  $\pm 0,2\%$  del range/24h; sensibilità alla pressione atmosferica NOx CO:  $\pm 3\%$  del range /2KPa; sensibilità alla pressione atmosferica O2:  $\pm 1,5\%$  del range/KPa sensibilità alla temperatura ambiente NOx CO:  $\pm 3\%$  del range/10K; sensibilità alla temperatura O2:  $\pm 0,3\%$  del range/ 10K; sensibilità alla tensione NOx CO:  $\pm 2\%$  del range/10V; sensibilità alla tensione O2:  $\pm 0,1\%$  del range/ 10V; Interferenti NOx CO:  $\pm 4\%$  del fondo scala; interferenti O2:  $0,2\%$  volume; prova di tenuta: positiva; dev.std di ripetibilità in laboratorio allo zero NOx CO:  $\pm 1,0\%$  del range; dev.std di ripetibilità in laboratorio allo zero O2:  $\pm 0,2\%$  del range; dev.std di ripetibilità in laboratorio allo span NOx CO:  $\pm 2,0\%$  del range; dev.std di ripetibilità in laboratorio allo span O2:  $\pm 0,2\%$  del range.

Campo di applicazione:

NO 0 - 250 ppm

La linea di campionamento è costituita da un sistema con estrazione, filtrazione e trasporto campione a caldo.

Concentrazione e caratteristiche dei gas utilizzati per la calibrazione:

NO 191 ppm

Risultati della calibrazione effettuata sul sito di campionamento: La calibrazione ha dato esito positivo

Caratteristiche del sistema di condizionamento utilizzato: Frigo refrigerato sotto 4°C

Descrizione delle operazioni di regolazione eseguite prima e dopo il campionamento per la linea di campionamento e per l'analizzatore: Da norma

Identificazione della sezione di misura e descrizione del/i punto/i di campionamento: *vedere sezione "Determinazione della portata e della velocità"*

(\*) le prove così contrassegnate al fianco del risultato non sono accreditate Accredia. - ► i parametri contraddistinti dal simbolo al lato sono fuori limite.

Il presente rapporto NON può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta del laboratorio.

I risultati riportati sul presente rapporto riguardano il solo campione sottoposto a prova.



Spett.  
Solvay Chimica Italia S.p.A.  
Via Piave, 6  
57018 – Rosignano Solvay (LI)

**Rapporto di prova n°21LF09151**  
**Analisi emissioni in atmosfera**  
**Controllo Ufficiale**

**Determinazione del diossido di zolfo secondo UNI EN 14791:2017**

Impianto: stabilimento di Rosignano Solvay (LI)

Identificazione della posizione del campionamento: 1/F-3 - Mea gas FCH

Data inizio analisi: 31/08/2021  
Data fine analisi: 03/09/2021  
Prelievo eseguito da: Neri - Buscio

**Risultati analitici**

N° prelievo	Data e ora start	Data e ora stop	Durata effettiva	Volume campionato (Nltri)	Flusso asp. (l/min)	Conc. SO <sub>2</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	U P=95% k=2 (mg/Nm <sup>3</sup> )
1	31/08/21 11:30	31/08/21 12:30	60	78,9	1,4	28,2	± 4,6
2	31/08/21 12:35	31/08/21 13:35	60	78,6	1,5	29,9	± 4,8
3	01/09/21 08:15	01/09/21 09:15	60	79,3	1,5	31,0	± 4,9
4	01/09/21 10:00	01/09/21 11:00	60	79,1	1,4	25,3	± 4,3
5	01/09/21 11:05	01/09/21 12:05	60	79,4	1,5	25,7	± 4,4
6	01/09/21 12:10	01/09/21 13:10	60	79,8	1,5	24,7	± 4,3

Nota: L'incertezza non è indicata se il prelievo è <LOQ

Nota: "Nm<sup>3</sup>" è riferito al volume di gas secco campionato normalizzato alla T = 273K, P=101,3kPa

Operazioni non citate nel metodo di riferimento a cui si è dovuto far ricorso: nessuna

Risultato della prova di efficienza degli assorbitori: Positivo

Analisi di laboratorio eseguite da: G.Tortelli

(\*) le prove così contrassegnate al fianco del risultato non sono accreditate Accredia. - ► i parametri contraddistinti dal simbolo al lato sono fuori limite.  
Il presente rapporto NON può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta del laboratorio.  
I risultati riportati sul presente rapporto riguardano il solo campione sottoposto a prova.

**«FINE RAPPORTO DI PROVA»**

Il Referente  
Dott. Claudio Ciari  
Ordine Reg. Chimici e Fisici della Toscana - B-2048





## ALLEGATO 3

***“Copia del Certificato TÜV Horiba PG-350”***

MD 5.10 ARQ REV.0

21LF09152

ECOL STUDIO S.p.A.

AMBIENTE  
SALUTE E SICUREZZA  
QUALITÀ DEL PRODOTTO

[www.ecolstudio.com](http://www.ecolstudio.com)



LUCCA – MILANO – BOLOGNA – FORLÌ – LISSONE – PADOVA – RAVENNA – ROSIGNANO – TORINO – UDINE

SEDE AMMINISTRATIVA

Via dei Bichi, 293 - 55100 Lucca, Italia  
Tel. +39 0583 40011 - Fax +39 0583 400300  
info@ecolstudio.com - info@ecolpec.com

SEDE LEGALE

Via Lanzone, 31 - 20123 Milano, Italia  
C.F./P.IVA/ Reg. Impr. Milano 01484940463  
Cap. Soc. 1.000.000,00 i.v.

# CERTIFICATE

## of Product Conformity (QAL1)

Certificate No.: 0000032301\_01

**AMS designation:** PG-350E for NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>

**Manufacturer:** HORIBA Europe GmbH  
Julius-Kronenberg-Str. 9  
42799 Leichlingen  
Germany

**Test Laboratory:** TÜV Rheinland Energy GmbH

This is to certify that the AMS has been tested and certified  
according to the standards

EN 15267-1: 2009, EN 15267-2: 2009, EN 15267-3: 2007  
and EN 14181: 2004

Certification is awarded in respect of the conditions stated in this certificate  
(this certificate contains 13 pages).



Suitability Tested  
EN 15267  
QAL1 Certified  
Regular  
Surveillance

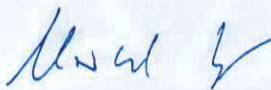
www.tuv.com  
ID 0000032301

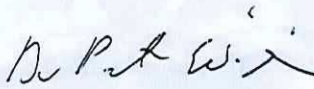
Publication in the German Federal Gazette  
(BAnz) of 05 March 2013

This certificate will expire on:  
04 March 2023

German Federal Environment Agency  
Dessau, 05 March 2018

TÜV Rheinland Energy GmbH  
Cologne, 04 March 2018

  
Dr. Marcel Langner  
Head of Section II 4.1

  
ppa. Dr. Peter Wilbring

[www.umwelt-tuv.eu](http://www.umwelt-tuv.eu)  
[tre@umwelt-tuv.eu](mailto:tre@umwelt-tuv.eu)  
Phone: + 49 221 806-5200

TÜV Rheinland Energy GmbH  
Am Grauen Stein  
51105 Köln

Test institute accredited to EN ISO/IEC 17025:2005 by DAkkS (German Accreditation Body).  
This accreditation is limited to the accreditation scope defined in the enclosure to the certificate D-PL-11120-02-00.

## ALLEGATO 4

***“Copia del Certificato Accreditamento Ecol Studio S.p.A.”***

MD 5.10 ARQ REV.0

21LF09152

ECOL STUDIO S.p.A.

AMBIENTE  
SALUTE E SICUREZZA  
QUALITÀ DEL PRODOTTO

[www.ecolstudio.com](http://www.ecolstudio.com)



LUCCA – MILANO – BOLOGNA – FORLÌ – LISSONE – PADOVA – RAVENNA – ROSIGNANO – TORINO – UDINE

SEDE AMMINISTRATIVA

Via dei Bichi, 293 - 55100 Lucca, Italia  
Tel. +39 0583 40011 - Fax +39 0583 400300  
info@ecolstudio.com - info@ecolpec.com

SEDE LEGALE

Via Lanzone, 31 - 20123 Milano, Italia  
C.F./P.IVA/ Reg. Impr. Milano 01484940463  
Cap. Soc. 1.000.000,00 i.v.

## CERTIFICATO DI ACCREDITAMENTO *Accreditation Certificate*

ACCREDITAMENTO N.  
ACCREDITATION N.

**0130L REV. 04**

EMESSO DA  
ISSUED BY

**DIPARTIMENTO LABORATORI DI PROVA**

SI DICHIARA CHE  
WE DECLARE THAT

**ECOL STUDIO SpA**

Sede/Headquarters:  
Via dei Bichi, 293 - 55100 Lucca LU

È CONFORME AI REQUISITI  
DELLA NORMA

**UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018**

MEETS THE REQUIREMENTS  
OF THE STANDARD

**ISO/IEC 17025:2017**

QUALE

**Laboratorio di Prova**

AS

**Testing Laboratory**

Data di 1ª emissione  
1st issue date  
**11-07-1996**

Data di modifica  
Modification date  
**23-06-2020**

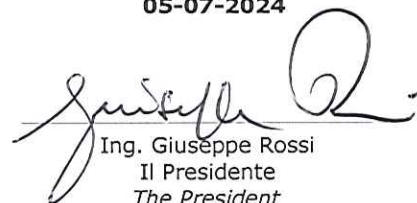
Data di scadenza  
Expiring date  
**05-07-2024**



Dott.ssa Silvia Tramontin  
Il Direttore di Dipartimento  
The Department Director



Dott. Filippo Trifiletti  
Il Direttore Generale  
The General Director



Ing. Giuseppe Rossi  
Il Presidente  
The President

L'accREDITAMENTO attesta la competenza tecnica del Laboratorio relativamente al campo di accREDITAMENTO riportato nell'Elenco Prove allegato al presente certificato di accREDITAMENTO.

Il presente certificato non è da ritenersi valido se non accompagnato dagli Elenchi Prove, che possono variare nel tempo.

La validità dell'accREDITAMENTO può essere verificata sul sito web ([www.accredia.it](http://www.accredia.it)) o richiesta al Dipartimento di competenza.

I requisiti di sistema riportati nella norma ISO/IEC 17025 sono scritti in un linguaggio attinente alle attività di laboratorio e sono generalmente in accordo con i principi della norma ISO 9001 (si veda il comunicato congiunto ISO-ILAC-IAF dell'Aprile 2017).

*The accreditation certifies the technical competence of the laboratory limited to the scope detailed in the attached Enclosure.*

*The present certificate is valid only if associated to the annexed schedule, that may vary in the time.*

*Confirmation of the validity of accreditation can be verified on website [www.accredia.it](http://www.accredia.it) or by contacting the relevant Department.*

*The management system requirements in ISO/IEC 17025 are written in language relevant to laboratories operations and generally operate in accordance with the principles of ISO 9001 (refer joint ISO-ILAC-IAF Communiqué dated April 2017).*



## **CERTIFICATO DI ACCREDITAMENTO** *Accreditation Certificate*

ACCREDITAMENTO N.  
ACCREDITATION N.

**0130L REV. 04**

EMESSO DA  
ISSUED BY

**DIPARTIMENTO LABORATORI DI PROVA  
ECOL STUDIO SpA**

Sedi operative/Branch Offices:

- Sede A: Via dei Bichi, 293 - 55100 Lucca LU
- Sede B: Via Austria 25/B - 35127 Padova PD
- Sede C: Via Bologna 1 - 48027 Solarolo RA