

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

Rapporto di prova N° 21LF08577
Assicurazione della qualità dei sistemi di misura
automatici
AST – Prova di sorveglianza annuale
1/H-2 - Generatore di vapore HP2

Data di stampa: **02/09/2021**
Periodo monitoraggio: **09/08/2021**
Luogo monitoraggio: **Stabilimento di Via Piave, 6**
Rosignano Solvay (LI)

Campionamenti effettuati dai tecnici: **P.I. Daniele Cotroneo**

Elaborazione effettuata dai tecnici: **Dott. Claudio Ciari**
Dott. Carlo Gianfranceschi

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	21LF08577	Pagina 1 di 37
-------------------	-----------	----------------



INDICE

1	INTRODUZIONE	3
2	TERMINI E DEFINIZIONI	4
3	SPECIFICHE DELL'IMPIANTO	6
4	DESCRIZIONE DELLE PROCEDURE ADOTTATE.....	8
4.1	PROVA FUNZIONALE.....	8
4.2	VERIFICA DELLA LINEARITÀ	9
4.3	VERIFICA DELLA FUNZIONE DI TARATURA DELL'AMS (AST).....	11
5	DESCRIZIONE DEL SISTEMA DI MISURAZIONE AUTOMATICO (AMS).....	15
6	DESCRIZIONE DEI METODI STANDARD DI RIFERIMENTO (SRM).....	17
6.1	PROCEDURE DI VERIFICA	17
6.2	METODI DI CAMPIONAMENTO ED ANALISI	18
6.3	STRUMENTAZIONE UTILIZZATA.....	19
6.4	LIMITI DI RILEVABILITÀ E CAMPI DI MISURA STRUMENTALI	20
7	RIEPILOGO RISULTATI.....	21
7.1	PROVA FUNZIONALE.....	21
7.2	FUNZIONI DI TARATURA E LORO VALIDITÀ	32

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/H-2 - Generatore di vapore HP2" 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

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 surrogati 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 della 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 seguenti 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/H-2 - Generatore di vapore HP2
Dimensioni interne camino (m)	1,6 x 2,8
Forma camino	Rettangolare



In Tabella 2 sono riportati i limiti imposti dall'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 oraria (mg/Nm ³ 3%di O ₂)	Intervallo di confidenza (% ELV)
CO	100	10
NO _x (come NO ₂)	300	20
SO ₂	35	20

Nota Per il parametro CO l'Atto Autorizzativo non prescrive un limite di emissione, Al fine di valutare l'esito del test di variabilità, e quindi la possibilità di implementare la retta a sistema, è stato utilizzato arbitrariamente un valore di 100 mg/Nm³, plausibile per questo tipo di emissioni.

Per una gestione più agevole del sistema AMS conviene trattare gli analizzatori di O₂ al pari degli altri parametri. Sulla Guida tecnica per i gestori dei Sistemi di Monitoraggio in continuo delle Emissioni in atmosfera (SME) n. 87/2013 par. 10.1.3 sono definiti gli intervalli di confidenza e un livello convenzionale del limite alle emissioni per i parametri per cui i suddetti valori non sono stabiliti dalla legislazione (cfr. Tabella seguente).

Tabella 3 – Limiti e Intervalli di confidenza “convenzionali”

Parametro	ELV media giornaliera (% v/v)	Intervallo di confidenza (% ELV)
O ₂	21	10



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	21LF08577	Pagina 8 di 37
-------------------	-----------	----------------



- 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".



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.

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

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.

MD 5.10 ARQ REV.0	21LF08577	Pagina 10 di 37
-------------------	-----------	-----------------



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 esecuzione della prova di variabilità e verifica della validità della funzione di taratura.

Durante l'AST devono essere eseguite almeno 5 misurazioni in parallelo con SRM da distribuire uniformemente nell'arco dell'intero giorno di misurazione.

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

- le misurazioni con SRM sono condotte secondo standard di riferimento accettati, e nel rispetto dei requisiti delle specifiche norme tecniche di riferimento;
- il periodo di tempo di ogni misurazione dell'AMS è maggiore del 90 % dell'"averaging time" (escludendo tutti i segnali misurati sopra il 100 % o sotto lo 0 % del range di misurazione dell'AMS, i segnali ottenuti durante controlli interni (auto calibrazioni), e i segnali ottenuti durante ogni altro malfunzionamento dell'AMS).

Le tempistiche di campionamento devono essere le stesse che sono state usate nel corso della calibrazione iniziale (QAL2).

Il risultato ottenuto dall'SRM deve essere espresso alle stesse condizioni di misurazione dell'AMS (esempio Pressione, Temperatura ecc...). Al fine di eseguire il test di variabilità e di validità della funzione di taratura devono essere misurati e registrati tutti i parametri necessari ad esprimere il



dato SRM alle condizioni del dato grezzo AMS. A discrezione del Laboratorio, per l'espressione del dato SRM alle stesse condizioni del dato AMS, possono essere utilizzati i parametri periferici registrati in continuo dall' AMS.

4.3.1 Controllo degli outliers

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

Il test effettuato sui dati acquisiti in sede campagna di misura 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
- si calcola la differenza, D_i , tra i valori SRM e AMS

Vengono calcolate sia la media delle differenze ($\overline{D_i}$), che e la sua deviazione standard (S_D),

Se D_i è maggiore o minore di $\overline{D_i}$ per un valore pari a due volte la deviazione standard ($2 \cdot S_D$), allora il dato viene considerato un outlier e può essere escluso dal computo delle prove.

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 a quanto definito dalla 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:

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

MD 5.10 ARQ REV.0	21LF08577	Pagina 12 di 37
-------------------	-----------	-----------------



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

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

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

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

σ_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 seguente:



Tabella 4 - 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

Se il test AST viene eseguito su più di 30 coppie di dati si possono utilizzare i valori di k_v e $t_{0,95}(N-1)$ relativi a $N=30$.

I valori misurati dall'AMS saranno quindi validi solo se l'AMS stesso ha superato sia la prova di variabilità che la prova di validità della funzione di taratura.

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:

MD 5.10 ARQ REV.0	21LF08577	Pagina 14 di 37
-------------------	-----------	-----------------



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

$t_{0,95}(N-1)$ = parametro dipendente dal numero di misurazioni parallele effettuate secondo quanto riportato nella Tabella 6

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

I valori misurati dall'AMS saranno quindi validi solo se l'AMS stesso ha superato sia la prova di variabilità che la prova di validità della funzione di taratura.

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 5 – 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/H-2	CO	Environnement MIR 9000 CLD	2551	GFC-IR	0 – 300 mg/Nm ³
	NO _x			Chemiluminescenza	0 – 450 mg/Nm ³
	SO ₂			GFC-IR	0 – 75 mg/Nm ³
	O ₂			Paramagnetico	0 – 25 %
	Portata	KURZ - KBAR2000B	1770A2	Termico	0 – 150000 Nm ³ /h



Tabella 6 – 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/H-2	4-6	10	140

Tabella 7 – Caratteristiche e ubicazione della cabina analisi

Caratteristiche della cabina strumenti	
Quota di installazione dal piano campagna (m)	0
Sistema di condizionamento interno	Presente
Sistema di taratura	Automatico/Manuale
Bombole di taratura	Presenti



La strumentazione installata è stata sottoposta a procedura QAL2. Campionamento ed elaborazione dati sono stati effettuati dal Ns. Laboratorio nell'anno 2017 (Riferimento 17LA12136). Nella tabella seguente sono riassunti per i vari impianti le funzioni di taratura determinate durante il procedimento QAL2 per i parametri indicati.

Tabella 8 - Caratteristiche funzione di taratura

Punto di emissione	Parametro	Pendenza	Intercetta	Range di Taratura
1/H2	CO	0,983	1,023	0 – 478,0 mg/Nm ³
	NO _x	1,029	0,769	0 – 309,3 mg/Nm ³
	SO ₂	1,029	0,082	0 – 7,0 mg/Nm ³
	O ₂	0,990	0,304	0 – 19,5 %

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 9 - Parametri analizzati, Metodi di riferimento e Tipo di procedura

Parametro	SRM	Principio di misura	Procedura applicata
NO _x	UNI EN 14792:2017	Chemiluminescenza	AST/IAR
CO	UNI EN 15058:2017	NDIR	AST/IAR
O ₂	UNI EN 14789:2017	Paramagnetismo	AST/IAR Espressione alle condizioni standard
SO ₂	UNI EN 14791:2017	Cromatografia Ionica	AST/IAR
Portata	UNI EN ISO 16911-1:2013	Pressione Differenziale	IAR



6.2 *Metodi di campionamento ed analisi*

6.2.1 **Ossigeno (O₂) (UNI EN 14789:2017)**

La determinazione del contenuto di ossigeno nei fumi è stata effettuata, in accordo con la norma UNI 14789:2017, impiegando un apparecchio a misura diretta in continuo che utilizza un sensore di tipo paramagnetico.

Lo strumento è stato tarato prima di effettuare le misure, impiegando bombole di gas campione. La linearità della risposta dello strumento è stata verificata in accordo a quanto previsto dal paragrafo della norma 10.9 della UNI EN 15267-4:2017.

6.2.2 **Monossido di carbonio (CO) (UNI EN 15058:2017)**

La determinazione del contenuto di monossido di carbonio nei fumi è stata effettuata, in accordo con la norma UNI EN 15058:2017, impiegando un apparecchio a misura diretta in continuo che utilizza un rivelatore del tipo a infrarosso non dispersivo (NDIR).

Lo strumento è stato tarato prima di effettuare le misure, impiegando bombole di gas campione. La linearità della risposta dello strumento è stata verificata in accordo a quanto previsto dal paragrafo della norma 10.9 della UNI EN 15267-4:2017.

6.2.3 **Ossidi di azoto (NO_x come NO₂) (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_x) come somma di NO e NO₂, 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 NO₂.

Lo strumento è stato tarato prima di effettuare le misure, impiegando bombole di gas campione. La linearità della risposta dello strumento è stata verificata in accordo a quanto previsto dal paragrafo della norma 10.9 della UNI EN 15267-4:2017.



6.2.4 Biossido di zolfo (SO₂) (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 H₂O₂. La determinazione avviene per cromatografia ionica come solfati.

6.2.5 Portata dei Fumi, Temperatura, Pressione (UNI EN ISO 16911-1:2013)

La determinazione della portata è effettuata in conformità con la norma UNI EN ISO 16911-1:2013. Prevede la misura della pressione differenziale del camino attraverso un tubo di pitot di tipo S e di un micro manometro. La densità dei fumi è calcolata conoscendo temperatura, composizione e pressione del gas all'interno del camino. Viene quindi calcolata la velocità dei fumi, da cui, conoscendo il diametro, si può ricavare la portata.

6.3 Strumentazione utilizzata

Elenchiamo di seguito le apparecchiature utilizzate:

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

Lo strumento Horiba PG-350 è un analizzatore di gas multicomponente, utilizza i seguenti principi di misurazione: Paramagnetico per O₂, NDIR per SO₂, CO₂ e CO e chemiluminescenza per NO. L'NO₂ viene rilevato assieme al monossido di azoto tramite un convertitore NO₂-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 allegato 2



- Gas Divider DLD2 Gas Dilutor s/n DLD21A22021005 (AP1414)

Lo strumento DLD2 Gas Dilutor è un diluente 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.



- Micromanometro e Termometro Delta OHM HD 2114P.0 s/n 16017959 (AP449)
- Tubo di Pitot tipo "S" 1,5m (AP390)

6.4 Limiti di rilevabilità e campi di misura strumentali

Nella seguente tabella vengono riportati i limiti di rilevabilità relativi agli SRM che prevedono principio di misura in continuo.

Tabella 10 – Limiti di rilevabilità strumentali e campi di misura

Parametro	Limite di rilevabilità strumentale	Campo di misura strumentale
CO	1,0 mg/Nm ³	0 – 200 ppm
NO _x	0,8 mg/Nm ³	0 – 250 ppm
O ₂	0,21 [% (v/v)]	0 – 25 [% (v/v)]



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">- Il sito di ubicazione del sistema di misura automatico (AMS) è facilmente accessibile sia per le operazioni di manutenzione ordinaria che per le altre attività accessorie.- L'area di lavoro è pulita e ben ventilata e lo spazio è tale da rendere agevole l'operatività degli addetti ai lavori	

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

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

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

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

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

Controlli non applicabili al sistema di monitoraggio oggetto del presente monitoraggio.

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

Componente	Stato	Data
Sonda di campionamento	Eseguito	Agosto 2021
Sistema di condizionamento gas campione	Eseguito	Agosto 2021
Pompe	Eseguito	Agosto 2021
Connessioni pneumatiche	Eseguito	Agosto 2021
Linea adduzione campione	Eseguito	Agosto 2021
Generatori/stabilizzatori di corrente	Eseguito	Agosto 2021



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

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 di O ₂ .	Positivo
Esito positivo se la lettura AMS < 1% Range di misura	

6 – Test di zero e span		
Parametro	Valore AMS regolato	Valore AMS non regolato
CO		X
NO		X
SO ₂		X
O ₂		X



7 – Verifica della linearità strumentale	
Parametro	Esito ($d_{\text{crel}} < 5\%$)
O ₂	Positivo
CO	Positivo
NO	Positivo
SO ₂	Positivo
I dettagli relativi alla verifica di linearità sono riportati al § 7.1.	

8 – Interferenze										
Parametro sottoposto a verifica di linearità	Esito									
	O ₂	CO	NO	SO ₂						
O ₂	-	positivo	positivo	positivo						
CO	positivo	-	positivo	positivo						
NO	positivo	positivo	-	positivo						
SO ₂	positivo	positivo	positivo	-						

MD 5.10 ARQ REV.0	21LF08577	Pagina 25 di 37
-------------------	-----------	-----------------



9 – Deriva di zero e span	
Descrizione	Esito
La deriva dello zero e dello span deve essere 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.

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

Tabella 11 – Verifica della linearità strumentale

Prova di linearità				
Parametro	B (pendenza)	A (intercetta)	$ d_{c,rel} $ [%]	Esito
O ₂	0,9900	-0,0206	< 5	positivo
CO	1,0565	-0,2121	< 5	positivo
NO	0,9921	- 0,5322	< 5	positivo
SO ₂	0,9542	- 0,2745	< 5	positivo



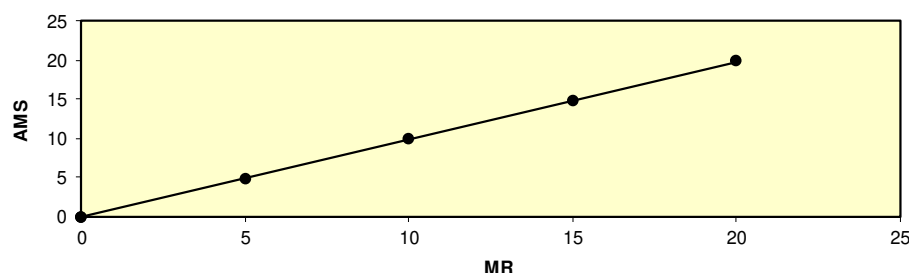
ELABORAZIONE DATI PER LA VERIFICA DI LINEARITÀ IN CONFORMITÀ ALLA NORMA
UNI EN 14181:2015-Appendice BDitta committente: **Solvay Chimica Italia S.p.A.**
Ditta esecutrice/OT: **Ecol Studio S.p.A. / Cotroneo**Elaborazione dati/RFM: **Ecol Studio S.p.A.** Data della verifica: **09/08/2021**
Emissione: **Generatore di vapore Hp2 (1/H-2)** Data prossimo controllo: **09/08/2022**AMS sottoposto a test: **Environnement MIR 9000 CLD s/n 2551**Parametro analizzato: **O2** Fondo scala (% v/v): **25**
Concentrazione bombola gas campione: **23,11** Valore limite (% v/v): **--**
Produttore: **SAPIO** Diluitor di gas: **DLD2 Diluitor**
Cert. n°: **202102018** Scadenza: **mar-24** N° di serie: **DLD21A22021005**

prove	MR (% v/v)	AMS (% v/v)	AMS (% v/v)	AMS (% v/v)	n 18 \bar{Y}_c AMS 8,2 \bar{X}_z SRM 8,3 B 0,9905 A -0,0283
1	0,00	0,00	0,00	0,00	
2	5,00	4,88	4,85	4,86	
3	10,00	9,88	9,87	9,86	
4	15,00	14,78	14,81	14,80	
5	20,00	19,82	19,83	19,82	
6	0,00	0,00	0,00	0,00	

Prova dei residui
 $d_{c,rel} < 5\%$

$Y_{c,1}$	0,00	$d_{c,1}$	0,03	$d_{c,rel,0}$	0,113	si
$Y_{c,2}$	4,86	$d_{c,2}$	-0,06	$d_{c,rel,1}$	-0,243	si
$Y_{c,3}$	9,87	$d_{c,3}$	-0,01	$d_{c,rel,2}$	-0,025	si
$Y_{c,4}$	14,80	$d_{c,4}$	-0,03	$d_{c,rel,3}$	-0,128	si
$Y_{c,5}$	19,82	$d_{c,5}$	0,04	$d_{c,rel,4}$	0,169	si
$Y_{c,6}$	0,00	$d_{c,6}$	0,03	$d_{c,rel,5}$	0,113	si

Retta di correlazione

Esito della prova di linearità: **POSITIVO**

LEGENDA

\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

MD 5.10 ARQ REV.0

21LF08577

Pagina 28 di 37



ELABORAZIONE DATI PER LA VERIFICA DI LINEARITA' IN CONFORMITA' ALLA NORMA UNI EN 14181:2015-Appendice B																									
Ditta committente: Solvay Chimica Italia S.p.A.																									
Ditta esecutrice/OT: Ecol Studio S.p.A. / Cotroneo																									
Elaborazione dati/RFM: Ecol Studio S.p.A.			Data della verifica: 09/08/2021																						
Emissione: Generatore di vapore Hp2 (1/H-2)			Data prossimo controllo: 09/08/2022																						
AMS sottoposto a test: Environnement MIR 9000 CLD s/n 2551																									
Parametro analizzato: CO			Fondo scala (mg/Nm3): 300																						
Concentrazione bombola gas campione: 906 ppm			Valore limite (mg/Nm3): 100																						
Produttore: SAPIO			Diluitore di gas: DLD2 Diluitor																						
Cert. n° : 202102113 Scadenza: mar-23			N° di serie: DLD21A22021005																						
prove	MR (mg/Nm3)	AMS (mg/Nm3)	AMS (mg/Nm3)	AMS (mg/Nm3)																					
1	0,00	0,00	0,00	0,00	n 18 \bar{Y}_c AMS 105,4 \bar{X}_z SRM 100,0 B 1,0570 A -0,2917																				
2	60,00	62,70	62,50	62,60																					
3	120,00	127,10	127,00	126,90																					
4	180,00	188,30	188,30	188,30																					
5	240,00	254,70	254,50	254,40																					
6	0,00	0,00	0,00	0,00																					
					Prova dei residui dc,rel < 5%																				
$Y_{c,1}$	0,00	$d_{c,1}$	0,29	$d_{c,rel,1}$	0,097	si																			
$Y_{c,2}$	62,60	$d_{c,2}$	-0,53	$d_{c,rel,2}$	-0,176	si																			
$Y_{c,3}$	127,00	$d_{c,3}$	0,46	$d_{c,rel,3}$	0,152	si																			
$Y_{c,4}$	188,30	$d_{c,4}$	-1,66	$d_{c,rel,4}$	-0,554	si																			
$Y_{c,5}$	254,53	$d_{c,5}$	1,15	$d_{c,rel,5}$	0,384	si																			
$Y_{c,6}$	0,00	$d_{c,6}$	0,29	$d_{c,rel,6}$	0,097	si																			
<p align="center">Retta di correlazione</p>																									
<p align="center">Esito della prova di linearità: POSITIVO</p>																									
<p>LEGENDA</p> <table border="0"> <tr> <td>\bar{Y}_c AMS</td> <td>valore Y medio al livello di concentrazione c</td> <td>B:</td> <td>pendenza della retta di linearità</td> </tr> <tr> <td>$Y_{c,i}$</td> <td>valore Y singolo (AMS) al livello di concentrazione c</td> <td>A:</td> <td>intercetta della retta di linearità</td> </tr> <tr> <td>\bar{X}_z</td> <td>media delle concentrazioni del materiale di riferimento</td> <td>n:</td> <td>numero totale punti di misurazione</td> </tr> <tr> <td>d_c</td> <td>valore residuo di ogni media</td> <td>AMS:</td> <td>segnale rilevato dall'AMS</td> </tr> <tr> <td>$d_{c,rel}$</td> <td>valore residuo percentuale di ogni media</td> <td>MR:</td> <td>valore del materiale di riferimento</td> </tr> </table>						\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
\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

MD 5.10 ARQ REV.0

21LF08577

Pagina 29 di 37



ELABORAZIONE DATI PER LA VERIFICA DI LINEARITA' IN CONFORMITA' ALLA NORMA UNI EN 14181:2015-Appendice B						
Ditta committente:		Solvay Chimica Italia S.p.A.				
Ditta esecutrice/OT:		Ecol Studio S.p.A. / Cotroneo				
Elaborazione dati/RFM:		Ecol Studio S.p.A.		Data della verifica: 09/08/2021		
Emissione:		Generatore di vapore Hp2 (1/H-2)		Data prossimo controllo: 09/08/2022		
AMS sottoposto a test: Environnement MIR 9000 CLD s/n 2551						
Parametro analizzato: NO			Fondo scala (mg/Nm3): 450			
Concentrazione bombola gas campione: 875 ppm			Valore limite (mg/Nm3): 196,1			
Produttore: SAPIO			Diluitore di gas: DLD2 Diluitor			
Cert. n° : 202102113		Scadenza: mar-23		N° di serie: DLD21A22021005		
prove	MR (mg/Nm3)	AMS (mg/Nm3)	AMS (mg/Nm3)	AMS (mg/Nm3)		
1	0,00	0,10	0,10	0,10	n 18 \bar{Y}_c AMS 148,2 X_z SRM 150,0 B 0,9929 A -0,7692	
2	90,00	86,9	87,0	87,1		
3	180,00	176,9	176,8	177,3		
4	270,00	266,7	266,9	267,5		
5	360,00	357,5	357,8	358,0		
6	0,00	0,10	0,10	0,10		
					Prova dei residui dc,rel < 5%	
$Y_{c,1}$	0,10	d_c 1	0,87	$d_{c,rel}$ 0	0,193	si
$Y_{c,2}$	87,02	d_c 2	-1,58	$d_{c,rel}$ 1	-0,351	si
$Y_{c,3}$	176,99	d_c 3	-0,97	$d_{c,rel}$ 2	-0,214	si
$Y_{c,4}$	267,04	d_c 4	-0,29	$d_{c,rel}$ 3	-0,063	si
$Y_{c,5}$	357,78	d_c 5	1,09	$d_{c,rel}$ 4	0,243	si
$Y_{c,6}$	0,10	d_c 6	0,87	$d_{c,rel}$ 5	0,193	si
<p align="center">Retta di correlazione</p>						
Esito della prova di linearità: POSITIVO						
LEGENDA \bar{Y}_c AMS valore Y medio al livello di concentrazione c $Y_{c,i}$ valore Y singolo (AMS) al livello di concentrazione c 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

21LF08577

Pagina 30 di 37



ELABORAZIONE DATI PER LA VERIFICA DI LINEARITA' IN CONFORMITA' ALLA NORMA UNI EN 14181:2015-Appendice B						
Ditta committente:		Solvay Chimica Italia S.p.A.				
Ditta esecutrice/OT:		Ecol Studio S.p.A. / Cotroneo				
Elaborazione dati/RFM:		Ecol Studio S.p.A.		Data della verifica:		09/08/2021
Emissione:		Generatore di vapore Hp2 (1/H-2)		Data prossimo controllo:		09/08/2022
AMS sottoposto a test: Environnement MIR 9000 CLD s/n 2551						
Parametro analizzato: SO2				Fondo scala (mg/Nm3): 75		
Concentrazione bombola gas campione: 48,3 ppm				Valore limite (mg/Nm3): 35		
Produttore: SAPIO				Diluitore di gas: DLD2 Diluitor		
Cert. n° : 202102220		Scadenza: mar-23		N° di serie: DLD21A22021005		
prove	MR (mg/Nm3)	AMS (mg/Nm3)	AMS (mg/Nm3)	AMS (mg/Nm3)		
1	0,00	0,00	0,00	0,00	n 18 \bar{Y}_c AMS 23,5 X_z SRM 25,0 B 0,9565 A -0,3775	
2	15,00	13,19	13,20	13,21		
3	30,00	28,01	28,02	28,00		
4	45,00	42,60	42,55	42,56		
5	60,00	57,41	57,45	57,43		
6	0,00	0,00	0,00	0,00		
						Prova dei residui dc,rel < 5%
$Y_{c,1}$	0,00	d_c 1	0,38	$d_{c,rel}$ 0	0,503	si
$Y_{c,2}$	13,20	d_c 2	-0,77	$d_{c,rel}$ 1	-1,027	si
$Y_{c,3}$	28,01	d_c 3	-0,31	$d_{c,rel}$ 2	-0,410	si
$Y_{c,4}$	42,57	d_c 4	-0,10	$d_{c,rel}$ 3	-0,127	si
$Y_{c,5}$	57,43	d_c 5	0,42	$d_{c,rel}$ 4	0,557	si
$Y_{c,6}$	0,00	d_c 6	0,38	$d_{c,rel}$ 5	0,503	si
<p align="center">Retta di correlazione</p>						
Esito della prova di linearità: POSITIVO						
LEGENDA \bar{Y}_c AMS valore Y medio al livello di concentrazione c $Y_{c,i}$ valore Y singolo (AMS) al livello di concentrazione c 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

21LF08577

Pagina 31 di 37



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.



NOx

Valore limite di emissione (ELV) (mg/Nm³) = 300
Ossigeno di riferimento (% vol) = 3
Emissione:
1/H-2 - Generatore di vapore HP2

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

Sistema di misurazione automatico (AMS):
Environnement MIR 9000 CLD s/n 2551
Metodo di riferimento normalizzato (SRM):
UNI EN 14792:2017

Analizzatore SRM:
Horiba PG-350 s/n E6KCHMTK

n°	Data		Periodo	AMS	SRM	n°	Sistema di riferimento (SRM)			Sistema automatico di misura (AMS)				Scarto
			da gg/mm/aa	a hh:mm	x _i mg/Nm3		y _i mg/Nm3	y _i mg/Nm3	O ₂ % vol	y _{i,s} mg/Nm3	x _i mg/Nm3	y _i mg/Nm3	O ₂ % vol	y _{i,s} mg/Nm3
1	09/08/2021	11:00	12:00	205,2	197,5	1	197,5	5,46	228,8	205,2	211,9	5,21	241,6	-12,8
2	09/08/2021	12:00	13:00	204,7	205,1	2	205,1	5,17	233,2	204,7	211,4	5,13	239,8	-6,6
3	09/08/2021	13:00	14:00	194,7	199,6	3	199,6	5,07	225,5	194,7	201,1	5,18	228,8	-3,3
4	09/08/2021	14:00	15:00	197,9	198,3	4	198,3	5,01	223,2	197,9	204,4	5,04	230,5	-7,3
5	09/08/2021	15:00	16:00	197,7	196,9	5	196,9	4,98	221,2	197,7	204,2	4,99	229,6	-8,4
6	09/08/2021	16:00	17:00	198,8	196,9	6	196,9	4,96	220,9	198,8	205,3	5,08	232,2	-11,2

TEST DI VARIABILITÀ

lc,max = intervallo di confidenza massimo come da requisiti di legge 20
Fattore di copertura 1,96
s0 = incertezza derivata dai requisiti di legge (% del valore limite) 30,6
SD = scarto tipo delle differenze Di 3,39
Kv = valore di prova, funzione del n° di prove eseguite 0,9329

ESITO PROVA DI VARIABILITÀ

3,391 ≤ 1,5 x 30,6122 x 0,9329

S_D ≤ σ₀ x k_v x 1,5

ESITO POSITIVO

VALIDITA' FUNZIONE DI TARATURA

|Dm| = 8,27

8,27 ≤ 2,79 + 30,6122 FUNZIONE VALIDA

Legenda:

SRM = sistema di misura di riferimento
AMS = sistema di misura in continuo
y_i = i-esimo valore SRM (273 K; 101,3kPa; Umidità e O₂ camino)
y_{i,s} = i-esimo valore SRM (273 K; 101,3kPa; gas secco; 3% O₂)
y_{s,max} = massimo degli y_{i,s}; y_{s,min} = minimo degli y_{i,s};
x_i = i-esimo valore AMS (273 K; 101,3kPa; Umidità e O₂ camino)
y_i = i-esimo valore AMS tarato (273 K; 101,3kPa; Umidità e O₂ camino)
y_{i,s} = i-esimo valore AMS tarato (273 K; 101,3kPa; gas secco; 3% O₂)
D_i = y_{i,s} - y_i
lc,max = intervallo di confidenza massimo come da requisiti di legge
σ₀ = incertezza derivata dai requisiti di legge (% del valore limite);
k_v = correzione per la prova di variabilità, funzione del n° di prove eseguite
S_D = scarto tipo delle differenze Di;

MD 5.10 ARQ REV.0

21LF08577

Pagina 33 di 37

CO

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

Sistema di misurazione automatico (AMS):

Environnement MIR 9000 CLD s/n 2551

Metodo di riferimento normalizzato (SRM):

UNI EN 15058:2017

Analizzatore SRM:

Horiba PG-350 s/n E6KCHMTK

Valore limite di emissione (ELV) (mg/Nm³) =

100

Ossigeno di riferimento (% vol) =

3

Emissione:

1/H-2 - Generatore di vapore HP2

n°	Data		Periodo	AMS	SRM	n°	Sistema di riferimento (SRM)			Sistema automatico di misura (AMS)				Scarto
	da		a	x _i	y _i		y _i	O ₂	y _{i,s}	x _i	y _i	O ₂	y _{i,s}	D _i
	gg/mm/aa	hh:mm	hh:mm	mg/Nm3	mg/Nm3		mg/Nm3	% vol	mg/Nm3	mg/Nm3	mg/Nm3	% vol	mg/Nm3	mg/Nm3
1	09/08/2021	11:00	12:00	0,0	1,0	1	1,0	5,46	1,2	0,0	1,0	5,21	1,2	0,0
2	09/08/2021	12:00	13:00	0,0	1,0	2	1,0	5,17	1,1	0,0	1,0	5,13	1,2	0,0
3	09/08/2021	13:00	14:00	0,0	1,0	3	1,0	5,07	1,1	0,0	1,0	5,18	1,2	0,0
4	09/08/2021	14:00	15:00	0,0	1,0	4	1,0	5,01	1,1	0,0	1,0	5,04	1,2	0,0
5	09/08/2021	15:00	16:00	0,0	1,0	5	1,0	4,98	1,1	0,0	1,0	4,99	1,2	0,0
6	09/08/2021	16:00	17:00	0,1	1,0	6	1,0	4,96	1,1	0,1	1,1	5,08	1,3	-0,1

I dati in grassetto si riferiscono a valori al di sotto del limite di quantificazione

TEST DI VARIABILITÀ

lc,max = intervallo di confidenza massimo come da requisiti di legge 10
Fattore di copertura 1,96
s0 = incertezza derivata dai requisiti di legge (% del valore limite) 5,1
SD = scarto tipo delle differenze Di 0,05
Kv = valore di prova, funzione del n° di prove eseguite 0,9329

ESITO PROVA DI VARIABILITÀ

0,0504 ≤ 1,5 x 5,102 x 0,9329

s_D ≤ σ₀ x k_v x 1,5

ESITO POSITIVO

VALIDITA' FUNZIONE DI TARATURA

|Dm| = 0,04

0,04 ≤ 0,041 + 5,102 FUNZIONE VALIDA

Legenda:

SRM = sistema di misura di riferimento

AMS = sistema di misura in continuo

y_i = i-esimo valore SRM (273 K; 101,3kPa; Umidità e O₂ camino)y_{i,s} = i-esimo valore SRM (273 K; 101,3kPa; gas secco; 3% O₂)y_{s,max} = massimo degli y_{i,s}y_{s,min} = minimo degli y_{i,s}x_i = i-esimo valore AMS (273 K; 101,3kPa; Umidità e O₂ camino)y_i = i-esimo valore AMS tarato (273 K; 101,3kPa; Umidità e O₂ camino)y_{i,s} = i-esimo valore AMS tarato (273 K; 101,3kPa; gas secco; 3% O₂)D_i = y_{i,s} - y_i

lc,max = intervallo di confidenza massimo come da requisiti di legge

σ₀ = incertezza derivata dai requisiti di legge (% del valore limite);k_v = correzione per la prova di variabilità, funzione del n° di prove eseguites_D = scarto tipo delle differenze Di;

MD 5.10 ARQ REV.0

21LF08577

Pagina 34 di 37



O2

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

Sistema di misurazione automatico (AMS):

Environnement MIR 9000 CLD s/n 2551

Metodo di riferimento normalizzato (SRM):

UNI EN 14789:2017

Analizzatore SRM:

Horiba PG-350 s/n E6KCHMTK

Valore limite di emissione (ELV) (% v/v) =

21

Ossigeno di riferimento (% vol) =

3

Emissione:

1/H-2 - Generatore di vapore HP2

n°	Data	Periodo	AMS	SRM	n°	Sistema di riferimento (SRM)			Sistema automatico di misura (AMS)			Scarto
	da	a	x _i % v/v	y _i % v/v		y _i % v/v	y _{i,s} % v/v	x _i % v/v	y _i % v/v	y _{i,s} % v/v	D _i % v/v	
1	09/08/2021	11:00 12:00	5,21	5,46	1	5,46	5,46	5,21	5,46	5,46	0,00	
2	09/08/2021	12:00 13:00	5,13	5,17	2	5,17	5,17	5,13	5,38	5,38	-0,21	
3	09/08/2021	13:00 14:00	5,18	5,07	3	5,07	5,07	5,18	5,43	5,43	-0,36	
4	09/08/2021	14:00 15:00	5,04	5,01	4	5,01	5,01	5,04	5,29	5,29	-0,28	
5	09/08/2021	15:00 16:00	4,99	4,98	5	4,98	4,98	4,99	5,24	5,24	-0,26	
6	09/08/2021	16:00 17:00	5,08	4,96	6	4,96	4,96	5,08	5,33	5,33	-0,37	

TEST DI VARIABILITÀ

lc,max = intervallo di confidenza massimo come da requisiti di legge	10
Fattore di copertura	1,96
s0 = incertezza derivata dai requisiti di legge (% del valore limite)	1,1
SD = scarto tipo delle differenze Di	0,14
Kv = valore di prova, funzione del n° di prove eseguite	0,9329

ESITO PROVA DI VARIABILITÀ

0,1357 ≤ 1,5 x 1,0714 x 0,9329

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

ESITO POSITIVO

VALIDITA' FUNZIONE DI TARATURA

$$|D_m| = 0,25$$

0,25 ≤ 0,112 + 1,0714 FUNZIONE VALIDA

Legenda:

SRM = sistema di misura di riferimento

AMS = sistema di misura in continuo

y_i = i-esimo valore SRM (273 K; 101,3kPa; Umidità e O₂ camino)y_{i,s} = i-esimo valore SRM (273 K; 101,3kPa; gas secco; 3% O₂)y_{s,max} = massimo degli y_{i,s}y_{s,min} = minimo degli y_{i,s}x_i = i-esimo valore AMS (273 K; 101,3kPa; Umidità e O₂ camino)y_i = i-esimo valore AMS tarato (273 K; 101,3kPa; Umidità e O₂ camino)y_{i,s} = i-esimo valore AMS tarato (273 K; 101,3kPa; gas secco; 11% O₂)D_i = y_{i,s} - y_i

lc,max = intervallo di confidenza massimo come da requisiti di legge

σ₀ = incertezza derivata dai requisiti di legge (% del valore limite);k_v = correzione per la prova di variabilità, funzione del n° di prove eseguiteS_D = scarto tipo delle differenze Di;

MD 5.10 ARQ REV.0

21LF08577

Pagina 35 di 37



SO2

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

Sistema di misurazione automatico (AMS):

Environnement MIR 9000 CLD s/n 2551

Metodo di riferimento normalizzato (SRM):

UNI EN 14791:2017

Analizzatore SRM:

Metodo Manuale

Valore limite di emissione (ELV) (mg/Nm³) =

35

Ossigeno di riferimento (% vol) =

3

Emissione:

1/H-2 - Generatore di vapore HP2

n°	Data		Periodo	
	da	a	da	a
	gg/mm/aa	hh:mm	hh:mm	hh:mm
1	09/08/2021	11:00	11:30	
2	09/08/2021	12:01	12:31	
3	09/08/2021	13:02	13:32	
4	09/08/2021	14:03	14:33	
5	09/08/2021	15:04	15:34	
6	09/08/2021	16:05	16:35	

AMS
x _i
mg/Nm3
0,4
0,0
0,0
2,1
2,2
0,9

SRM
y _i
mg/Nm3
1,2
1,2
1,3
1,3
1,3
1,3

n°	Sistema di riferimento (SRM)			Sistema automatico di misura (AMS)			
	y _i	O ₂	y _{i,s}	x _i	y _i	O ₂	y _{i,s}
	mg/Nm3	% vol	mg/Nm3	mg/Nm3	mg/Nm3	% vol	mg/Nm3
1	1,2	5,67	1,4	0,4	0,5	5,22	0,5
2	1,2	5,20	1,4	0,0	0,1	5,16	0,1
3	1,3	5,08	1,4	0,0	0,1	5,07	0,1
4	1,3	5,01	1,4	2,1	2,3	5,04	2,6
5	1,3	4,98	1,4	2,2	2,3	4,99	2,6
6	1,3	4,95	1,4	0,9	1,0	4,95	1,1

Scarto
D _i
mg/Nm3
0,9
1,3
1,3
1,3
-1,1
-1,2
0,3

I dati in grassetto si riferiscono a valori al di sotto del limite di quantificazione

TEST DI VARIABILITÀ

lc,max = intervallo di confidenza massimo come da requisiti di legge 20
Fattore di copertura 1,96
s0 = incertezza derivata dai requisiti di legge (% del valore limite) 3,6
SD = scarto tipo delle differenze Di 1,15
Kv = valore di prova, funzione del n° di prove eseguite 0,9329

ESITO PROVA DI VARIABILITÀ

1,1549 ≤ 1,5 x 3,5714 x 0,9329

S_D ≤ σ₀ x k_v x 1,5

ESITO POSITIVO

VALIDITA' FUNZIONE DI TARATURA

|Dm| = 0,26

0,26 ≤ 0,95 + 3,5714 FUNZIONE VALIDA

Legenda:

SRM = sistema di misura di riferimento

AMS = sistema di misura in continuo

y_i = i-esimo valore SRM (273 K; 101,3kPa; Umidità e O₂ camino)

y_{i,s} = i-esimo valore SRM (273 K; 101,3kPa; gas secco; 3% O₂)

y_{s,max} = massimo degli y_{i,s}

y_{s,min} = minimo degli y_{i,s}

x_i = i-esimo valore AMS (273 K; 101,3kPa; Umidità e O₂ camino)

y_i = i-esimo valore AMS tarato (273 K; 101,3kPa; Umidità e O₂ camino)

y_{i,s} = i-esimo valore AMS tarato (273 K; 101,3kPa; gas secco; 3% O₂)

D_i = y_{i,s} - y_i

lc,max = intervallo di confidenza massimo come da requisiti di legge

σ₀ = incertezza derivata dai requisiti di legge (% del valore limite);

k_v = correzione per la prova di variabilità, funzione del n° di prove eseguite

S_D = scarto tipo delle differenze Di;

MD 5.10 ARQ REV.0

21LF08577

Pagina 36 di 37



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 12 – Esito Verifica AST

Riassuntivo AST									
Parametro	Equazione retta	P (%ELV)	ELV Giornaliero	Range di validità		Intervallo di confidenza sperimentale		Test variabilità	Test validità funzione taratura
				QAL2	AST				
			(mg/Nm³, secco, 3% O₂)					%ELV	
CO	y=0,983x + 1,023	10	100	0–478,0	0–478,0	0,10	0,1	positivo	positivo
NO _x	y=1,029x + 0,769	20	300	0–309,3	0–309,3	6,65	2,2	positivo	positivo
SO ₂	y=1,029x + 0,082	20	35	0–7,0	0–7,0	2,26	6,5	positivo	positivo
O ₂	y=0,99x + 0,304	10	21	0–19,5	0–19,5	0,27	1,3	positivo	positivo



ALLEGATO 1

“Elaborazione dati per verifica Indice di Accuratezza Relativo”



Riferimento interno: 21LF08578
Rif. 21LF08577

Spett.

Solvay Chimica Italia S.p.A.

Via Piave, 6

57018 - Rosignano Solvay (LI)

**Controlli sulla
strumentazione di misura per l'analisi
in continuo delle emissioni in atmosfera
Elaborazione dati per verifica Indice di Accuratezza Relativo**

Data di stampa:

02/09/2021

Periodo monitoraggio:

09/08/2021

Luogo monitoraggio:

**Stabilimento di Via Piave, 6
Rosignano Solvay (LI)**

Campionamenti effettuati dai tecnici:

P.I. Daniele Cotroneo

Elaborazione effettuata dai tecnici:

**Dott. Claudio Ciari
Dott. Carlo Gianfranceschi**

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

Rif. 21LF08578

Pagina 1 di 8



INDICE

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



1 INTRODUZIONE

Nel presente elaborato 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 sulle emissioni in atmosfera della caldaia HP2 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

Parametro:

Portata

N° prova	Data	Tempo di misura		SRM	AMS	δ_i
		da	a			
		gg/mm/aa	hh:mm			
1	09/08/2021	11:00	11:30	158054	153845	4209
2	09/08/2021	12:01	12:31	158054	153844	4210
3	09/08/2021	13:02	13:32	156442	153844	2598
4	09/08/2021	14:03	14:33	156442	153752	2690
5	09/08/2021	15:04	15:34	156442	153830	2612
6	09/08/2021	16:05	16:35	158054	153826	4228
				M_r		M
				157248		3425

EMISSIONE: 1/H-2 - Generatore di vapore HP2

ANALIZZATORE AMS: KURZ - KBAR2000B s/n 1770A2

ANALIZZATORE SRM Metodo Manuale

Metodo di riferimento normalizzato (SRM): UNI EN ISO 16911-1:2013

ESITO DELLA PROVA: POSITIVO

n° prove	6
t _n	3
S	867
lc	910

IAR = 97,2

LEGENDA:

δ_i : valore assoluto dello scarto tra il valore rilevato dall'SRM e quello rilevato dall'AMS;
M: media dei valori δ_i ;
M_r: media dei valori dell'SRM;
S: deviazione standard dei valori δ_i ;
t_n: t di Student (livello di fiducia del 95%)
lc: valore assoluto dell'intervallo di confidenza
SRM sistema di riferimento
condizioni: 273K; 101,3kPa; umidità camino
AMS: sistema in continuo
condizioni: 273K; 101,3kPa; umidità camino



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%)
Portata	97,2	POSITIVO



ALLEGATO 2

“Rapporti di Prova Analitici”



Spett.
Solvay Chimica Italia SpA
Via Piave, 6
57018 - Rosignano Solvay (LI)

Rapporto di prova n°21LF08576
Analisi emissioni in atmosfera
Controllo Ufficiale

Impianto: stabilimento di Rosignano Solvay (LI)

Identificazione della posizione del campionamento: 1/H-2 - Generatore di vapore HP2

Data inizio campionamento: 09/08/2021
Data fine campionamento: 10/08/2021
Data fine prova: 23/08/2021
Data rapporto di prova: 02/09/2021
Prelievo eseguito da: Cotroneo

Piano di campionamento: foglio di incarico tecnico ambientale MD004-B N. 21-014624

Scopo delle misurazioni: Verifica dell'Indice di Accuratezza Relativo - Secondo livello di assicurazione della qualità - Prova di sorveglianza annuale (AST)

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: 2 linee di campionamento

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



Spett.
Solvay Chimica Italia SpA
Via Piave, 6
57018 - Rosignano Solvay (LI)

Rapporto di prova n°21LF08576
Analisi emissioni in atmosfera
Controllo Ufficiale

Determinazione della portata e velocità secondo la UNI EN ISO 16911-1:2013

Diametro al punto di prelievo (m): 0,0
Area della sezione di misura (mq): 4,480
Composizione media del Gas secco (%vol): O2: 5,11 CO2: 9,09 N2: 85,80 H2O: 11,00
Pressione atmosferica (Pbar) (kPa): 101,7
Fattore di taratura del tubo di Pitot (α): 0,665
Densità media del flusso gassoso (ρ) (Kg/m³): 0,842
 $u_i (m/s) = 129 \cdot \alpha \cdot (\Delta p_i \cdot T_{e,i} / P_{e,i} \cdot M)^{1/2}$
 $q_{v,e} = u \cdot A$

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

N° prelievo	Data e ora start	Data e ora stop	Velocità media (m/s)	U P=95% k=2 (m/s)	Temperatura (°C)	Pressione (mBar)	Portata effettiva media (m³/h)	Portata normalizzata media (Nm³/h)	Portata secca media (Nm³/h)	U P=95% k=2 (Nm³/h)
1	09/08/21 11:00	09/08/21 11:30	9,8	± 0,8	139,7	1019	158054	105165	94123	± 8618
2	09/08/21 12:01	09/08/21 12:31	9,8	± 0,8	140,1	1019	158054	105067	93510	± 8591
3	09/08/21 13:02	09/08/21 13:32	9,7	± 0,8	140,4	1019	156442	103911	93520	± 8590
4	09/08/21 14:03	09/08/21 14:33	9,7	± 0,8	140,3	1019	156442	103937	92504	± 8555
5	09/08/21 15:04	09/08/21 15:34	9,7	± 0,8	139,9	1019	156442	104033	92069	± 8546
6	09/08/21 16:05	09/08/21 16:35	9,8	± 0,8	140,0	1019	158054	105085	93000	± 8577



Spett.
Solvay Chimica Italia SpA
Via Piave, 6
57018 - Rosignano Solvay (LI)

Rapporto di prova n°21LF08576

Diametro di esplorazione n°1 - Bocchello: A

N° prelievo	Affondamento (cm)	20	60	100	140
1	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	65	61	61	61
2	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	59	58	64	61
3	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	60	60	56	62
4	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	60	68	55	64
5	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	55	59	60	61
6	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	58	60	58	60

Diametro di esplorazione n°1 - Bocchello: B

N° prelievo	Affondamento (cm)	20	60	100	140
1	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	62	60	61	66
2	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	59	62	65	64
3	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	56	52	62	61
4	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	59	65	64	63
5	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	64	62	59	59
6	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	62	58	66	59

Diametro di esplorazione n°1 - Bocchello: C

N° prelievo	Affondamento (cm)	20	60	100	140
1	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	67	61	59	62
2	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	66	60	61	64
3	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	65	62	63	62
4	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	61	60	59	68
5	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	64	63	57	61
6	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	66	69	61	64

D

N° prelievo	Affondamento (cm)	20	60	100	140
1	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	64	65	62	62
2	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	65	67	67	60
3	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	67	69	65	61
4	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	63	66	57	57
5	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	58	62	68	66
6	Pressione differenziale dinamica media (Pa)	66	63	61	67



Spett.
Solvay Chimica Italia SpA
Via Piave, 6
57018 - Rosignano Solvay (LI)

Rapporto di prova n°21LF08576

Omogeneità del flusso secondo la UNI EN 15259:2008

L'omogeneità del flusso nel piano di misura è stato verificato controllando i seguenti requisiti:

- Il Flusso è omogeneo; l'angolo del flusso di gas è minore di 15° rispetto all'asse del condotto.
- Assenza di flussi negativi.
- Pressione differenziale superiore a 5 Pa (dipendente dal sistema di misura utilizzato, il laboratorio sceglie l'utilizzo del tubo di Pitot)
- Il rapporto tra la velocità massima e minima locale è inferiore a 3:1

(*) 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 SpA
Via Piave, 6
57018 - Rosignano Solvay (LI)

Rapporto di prova n°21LF08576
Analisi emissioni in atmosfera
Controllo Ufficiale

**Determinazione della composizione del gas secondo la UNI EN 15058:2017 (CO);
UNI EN 14792:2017 (NOx); UNI EN 14789:2017 (O₂)**

Impianto: stabilimento di Rosignano Solvay (LI)

Identificazione della posizione del campionamento: 1/H-2 - Generatore di vapore HP2

Data inizio campionamento: 09/08/2021

Data fine campionamento: 10/08/2021

Data elaborazione dati: 23/08/2021

Prelievo eseguito da: Cotroneo

Risultati analitici

N° prelievo	Data e ora start	Data e ora stop	Durata effettiva	Conc. NOx (mg/Nm ³)	U P=95% k=2	Conc. CO (mg/Nm ³)	U P=95% k=2	Conc. O ₂ (%)	U P=95% k=2		
1	09/08/21 11:00	09/08/21 12:00	60	197,5	± 5,7	< 1,0	--	5,46	± 0,12		
2	09/08/21 12:00	09/08/21 13:00	60	205,1	± 5,8	< 1,0	--	5,17	± 0,12		
3	09/08/21 13:00	09/08/21 14:00	60	199,6	± 5,7	< 1,0	--	5,07	± 0,12		
4	09/08/21 14:00	09/08/21 15:00	60	198,3	± 5,7	< 1,0	--	5,01	± 0,12		
5	09/08/21 15:00	09/08/21 16:00	60	196,9	± 5,7	< 1,0	--	4,98	± 0,12		
6	09/08/21 16:00	09/08/21 17:00	60	196,9	± 5,7	< 1,0	--	4,96	± 0,12		

Nota: "Nm³" 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 SpA
Via Piave, 6
57018 - Rosignano Solvay (LI)

Rapporto di prova n°21LF08576

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

Principio del campionamento:

la determinazione dell'ossigeno (O₂) presente nell'effluente gassoso emesso nell'atmosfera da condotti e ciminieri si basa sul principio del paramagnetismo.

la determinazione del monossido di carbonio (CO) si basa sul principio NDIR.

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

La determinazione dei gas presenti nell'effluente gassoso avviene utilizzando lo strumento Horiba PG 350

Caratteristiche dello strumento: tempo di risposta NO CO CO₂ O₂: 45s ; tempo di risposta SO₂: 180s; limite di rilevabilità NO_x CO₂ : $\pm 1,0\%$ del range; CO SO₂ : $\pm 2,0\%$ del range; limite di rilevabilità O₂ $\pm 0,2\%$ del range; lack of fit NO_x CO CO₂ SO₂: $2,0\%$ del range; lack of fit O₂: $\pm 0,3\%$ del range; zero drift NO_x CO₂: $\pm 1,0\%$ del range/24h; zero drift CO : $\pm 2,0\%$ del range/24h; zero drift SO₂ : $\pm 3,0\%$ del range/24h; span drift NO_x CO₂: $\pm 1,0\%$ del range/24h; span drift CO : $\pm 2,0\%$ del range/24h; span drift SO₂ : $\pm 3,0\%$ del range/24h; sensibilità alla tensione NO_x CO CO₂ SO₂: $\pm 1\%$ del range/10V; sensibilità alla tensione O₂: $\pm 0,1\%$ del range/ 10V; Interferenti NO_x CO CO₂ SO₂: $\pm 2\%$ del fondo scala; Interferenti O₂: $0,2\%$ volume; prova di tenuta: positiva; dev.std di ripetibilità in laboratorio NO_x CO CO₂ SO₂: $\pm 1,0\%$ del range; dev.std di ripetibilità in laboratorio O₂: $\pm 0,2\%$ del range.

Campo di applicazione: O₂ 0 - 25 % CO 0 - 200 ppm 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: O₂ 20,9 % CO 55 ppm NO 92,9 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 SpA
Via Piave, 6
57018 - Rosignano Solvay (LI)

Rapporto di prova n°21LF08576
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/H-2 - Generatore di vapore HP2
Data inizio analisi: 09/08/2021
Data fine analisi: 23/08/2021
Prelievo eseguito da: Cotroneo

Risultati analitici

N° prelievo	Data e ora start	Data e ora stop	Durata effettiva	Volume campionato (Nltri)	Flusso asp. (l/min)	Conc. SO ₂ (mg/Nm ³)	U P=95% k=2 (mg/Nm ³)
1	09/08/21 11:00	09/08/21 11:30	30	27,2	1,0	< 1,2	--
2	09/08/21 12:01	09/08/21 12:31	30	26,9	1,0	< 1,2	--
3	09/08/21 13:02	09/08/21 13:32	30	26,6	1,0	< 1,3	--
4	09/08/21 14:03	09/08/21 14:33	30	26,4	1,0	< 1,3	--
5	09/08/21 15:04	09/08/21 15:34	30	26,4	1,0	< 1,3	--
6	09/08/21 16:05	09/08/21 16:35	30	26,3	1,0	< 1,3	--

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

Nota: "Nm³" 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: M.Melani

(*) 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”



CERTIFICATE

of Product Conformity (QAL1)

Certificate No.: 0000032301_01

AMS designation: PG-350E for NO_x, SO₂, CO, CO₂ and O₂

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

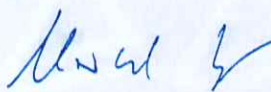
www.tuv.com
ID 0000032301


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

German Federal Environment Agency
Dessau, 05 March 2018

This certificate will expire on:
04 March 2023

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
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

“Certificato di Taratura DLD2 Gas Diluitor”



DLD2 gas dilutor



Manufacturing test and Calibration report

Instrument Model DLD-2

Serial Number DLD21A22021005

Supply 230Vac 50Hz

Test date 17/06/2021

Test conditions

Temperature & Pressure conditions

Ambient Pressure [kPa]	99.9
Ambient Temperature [°C]	26.3

Reference instruments

Equipment used

Flowrate	FlexCal High sn. 182046 - cert n° 20118
Electrical Safety	HT mod. Fulltest 3 - sn 18021581 - cert n° 20/2073

Operational Test

Device or Function	Action	Result	Accept.
Pneumatic Circuit	6 bar Pressure Leak test	Passed	yes / no
Keyboard	Test functionality	Passed	yes / no
Display backlight settings	Display back light regulation	Done	NA
Functional Test	5 bar working test	Done	NA
Electrical risk	Leakage current	< 0.53	< 3,50 mA
	Insulation resistance	> 250	> 2,00 MΩ
	Continuity resistance @25A	0.023	< 0,10 Ω

This calibration report can't be used for fiscal measures. It represents the recording of the tests done during the testing of the instrument

Flowrate Calibration

IN 1 massflow controller (range 0.2 - 10 Nl/min)

Input	-	Reference [Nl/min]	Readings [Nl/min]	Error [%] f.s.	Accept.
		0.519	0.500	-0.19	≤1% f.s.
		2.015	2.000	-0.15	≤1% f.s.
		5.090	5.000	-0.90	≤1% f.s.
		9.580	9.500	-0.80	≤1% f.s.

IN 2 massflow controller (range 0.2 - 10 Nl/min)

Input	-	Reference [Nl/min]	Readings [Nl/min]	Error [%] f.s.	Accept.
		0.522	0.500	-0.22	≤1% f.s.
		2.050	2.000	-0.50	≤1% f.s.
		5.095	5.000	-0.95	≤1% f.s.
		9.560	9.500	-0.60	≤1% f.s.

* calibration gas Air

Declaration of Conformity



We

Dado Lab S.r.l.

Via Scarlatti, 26
20124 MILANO - ITALY

declare under our sole responsibility that the following product

Instrument Model : DLD-2

Serial Number : DLD21A22021005

Supply : 230Vac 50Hz

is in conformity with the

Low Voltage Directive BT 2014/35/UE

Electromagnetic Compatibility Directive EMC 2014/30/UE

Restriction of Hazardous Substances Directive 2011/65/UE (RoHS)

The person authorized to compile the Technical File is

Gianluca Cazzuli

Dado Lab S.r.l.

Via Scarlatti, 26

20124 MILANO - ITALY

17 June 2021

Dado Lab S.r.l.

Gianluca Cazzuli

ALLEGATO 5

“Copia dei Certificati delle bombole utilizzate per la linearità e per la taratura Horiba PG-350”





SAPIO PRODUZIONE IDROGENO OSSIGENO S.r.l.

SEDE LEGALE: VIA SAN MAURILIO 13, 20123, MILANO
UFFICI OPERATIVI: VIA SENATORE SIMONETTA 27, 20867, CAPONAGO (MB)
TELEFONO: 02.957051 / TELEFAX: 02.95740642

CERTIFICATO DI ANALISI

Certificate of analysis

CLIENTE: ECOLSTUDIO SPA

Customer:

INDIRIZZO: (TGM) VIA DEI BICHI 293 LUCCA 55100 LU

Address:

NUMERO ORDINE: 5336290

Order number

CODICE RIORDINO: P6FLR3YDFN

Code reordering:

PER RIORDINO: ordini@sapio.it

Numero verde: 800416110

MATRICOLA: D606876

Serial number:

CAPACITA' (litri): 10

Capacity (liters):

SCADENZA

PROVA IDRAULICA: 04/2025

Expiration hydraulic test:

BARCODE: 1842259

Barcode:

CONTENUTO: MISCELA DI GAS

Content:

RECIPIENTE: BOMBOLA GRUPPO 5-UNI11144

INOX

Vessel:

METODO DI PREPARAZIONE: GRAVIMETRICO SECONDO NORME ISO 6142 - ISO 6143

Method of preparation:

COMPONENTE <i>Components</i>	RICHIESTA <i>Request</i>	CONCENTRAZIONE (C) <i>Concentration (C)</i>	Incertezza Relativa ($\Delta C\%$) <i>Relative Uncertainty ($\Delta C\%$)</i>
ANIDRIDE SOLFOROSA	45,0 ppm	48,3 ppm	2,0%
Complemento: AZOTO <i>Balance:</i>		Concentrazione (C) espressa in termini di: mol/mol <i>Concentration (C) expressed in terms of:</i>	

L'incertezza relativa ($\Delta C\%$) riportata è espressa come incertezza estesa relativa con fattore di copertura $k=2$, corrispondente ad un livello di fiducia del 95% circa.

Riferibilità: La taratura del misuratore di massa utilizzati per la preparazione delle miscele è effettuata utilizzando masse certificate dal centro

Traceability: di taratura LAT n°055.

La taratura delle masse è eseguita in conformità alla procedura PTS4 (EURAMET gc-18 v. 4.0);

I certificati di riferimento delle masse utilizzate sono: LAT055 758/2017; 710/2016; 065/2017; 064/2017.

Note:

Note:

PRESSIONE DI RIEMPIMENTO (bar): <i>Filling pressure (bar):</i>	150,0	RISCHI PER LA SALUTE: <i>Health hazards:</i>	ASFISSIANTE SEMPLICE
PRESSIONE MINIMA DI UTILIZZO (bar): <i>Minimum pressure (bar):</i>	15	PROPRIETA' CHIMICO-FISICHE: <i>Chemical and physical proprieties:</i>	INERTE
TEMPERATURA DI STOCCAGGIO (°C): <i>Storage temperature (°C):</i>	0-40	DATA DI SCADENZA: <i>Expiry date:</i>	03/2023

Data certificato: 23/03/2021

Certification date:

Numero certificato: 202102220

Certificate number:

Operatore: G. Glanci

Operator:



SAPIO PRODUZIONE IDROGENO OSSIGENO S.r.l.

SEDE LEGALE: VIA SAN MAURILIO 13, 20123, MILANO
UFFICI OPERATIVI: VIA SENATORE SIMONETTA 27, 20867, CAPONAGO (MB)
TELEFONO: 02.957051 / TELEFAX: 02.95740642

CERTIFICATO DI ANALISI

Certificate of analysis

CLIENTE: ECOLSTUDIO SPA

Customer:

INDIRIZZO: (TGM) VIA DEI BICHI 293 LUCCA 55100 LU

Address:

NUMERO ORDINE: 5336290

Order number

CODICE RIORDINO: P6BTD3YDFN

Code reordering:

PER RIORDINO: ordini@sapio.it

Numero verde: 800416110

MATRICOLA: D934864

Serial number:

CAPACITA' (litri): 10

Capacity (liters):

SCADENZA

PROVA IDRAULICA: 05/2030

Expiration hydraulic test:

BARCODE: 2236820

Barcode:

CONTENUTO: MISCELA DI GAS

Content:

RECIPIENTE: BOMBOLA GRUPPO 5-UNI11144

INOX

Vessel:

METODO DI PREPARAZIONE: GRAVIMETRICO SECONDO NORME ISO 6142 - ISO 6143

Method of preparation:

COMPONENTE <i>Components</i>	RICHIESTA <i>Request</i>	CONCENTRAZIONE (C) <i>Concentration (C)</i>	Incertezza Relativa ($\Delta C\%$) <i>Relative Uncertainty ($\Delta C\%$)</i>
OSSIDO DI AZOTO	900 ppm	875 ppm	2,0%
OSSIDO DI CARBONIO	900 ppm	906 ppm	2,0%
OSSIDI DI AZOTO TOTALI	-	875 ppm	2,0%
Complemento: AZOTO <i>Balance:</i>		Concentrazione (C) espressa in termini di: mol/mol <i>Concentration (C) expressed in terms of:</i>	

L'incertezza relativa ($\Delta C\%$) riportata è espressa come incertezza estesa relativa con fattore di copertura $k=2$, corrispondente ad un livello di fiducia del 95% circa.

Riferibilità: La taratura del misuratore di massa utilizzati per la preparazione delle miscele è effettuata utilizzando masse certificate dal centro di taratura LAT n°055.
Traceability: La taratura delle masse è eseguita in conformità alla procedura PTS4 (EURAMET gc-18 v. 4.0);
I certificati di riferimento delle masse utilizzate sono: LAT055 758/2017; 710/2016; 065/2017; 064/2017.

Note:

Note:

PRESSIONE DI RIEMPIMENTO (bar): <i>Filling pressure (bar):</i>	150,0	RISCHI PER LA SALUTE: <i>Health hazards:</i>	ASFISSIANTE SEMPLICE
PRESSIONE MINIMA DI UTILIZZO (bar): <i>Minimum pressure (bar):</i>	15	PROPRIETA' CHIMICO-FISICHE: <i>Chemical and physical properties:</i>	INERTE
TEMPERATURA DI STOCCAGGIO (°C): <i>Storage temperature (°C):</i>	0-40	DATA DI SCADENZA: <i>Expiry date:</i>	03/2023

Data certificato: 18/03/2021

Certification date:

Numero certificato: 202102113

Certificate number:

Operatore: C. Cianci

Operator:

CERTIFICATO DI ANALISI

Certificate of analysis

CLIENTE: ECOLSTUDIO SPA

Customer:

INDIRIZZO: (TGM) VIA DEI BICHI 293 LUCCA 55100 LU

Address:

NUMERO ORDINE: 5336290

Order number

CODICE RIORDINO: P616W2BDFN

Code reordering:

PER RIORDINO: ordini@sapio.it

Numero verde: 800416110

MATRICOLA: HK4746

Serial number:

CAPACITA' (litri): 10

Capacity (liters):

SCADENZA

PROVA IDRAULICA: 05/2023

Expiration hydraulic test:

BARCODE: 2124672

Barcode:

CONTENUTO: MISCELA DI GAS

Content:

RECIPIENTE: BOMBOLA GRUPPO 5-UNI11144

Vessel:

METODO DI PREPARAZIONE: GRAVIMETRICO SECONDO NORME ISO 6142 - ISO 6143

Method of preparation:

COMPONENTE Components	RICHIESTA Request	CONCENTRAZIONE (C) Concentration (C)	Incerteza Relativa ($\Delta C\%$) Relative Uncertainty ($\Delta C\%$)
OSSIGENO	23,00 %	23,14 %	2,0%
Complemento: AZOTO Balance:		Concentrazione (C) espressa in termini di: mol/mol Concentration (C) expressed in terms of:	

L'incertezza relative ($\Delta C\%$) riportata è espressa come incertezza estesa relativa con fattore di copertura $k=2$, corrispondente ad un livello di fiducia del 95% circa.

Riferibilità: La taratura del misuratore di massa utilizzati per la preparazione delle miscele è effettuata utilizzando masse certificate dal centro di taratura LAT n°055.
Traceability: La taratura delle masse è eseguita in conformità alla procedura PTS4 (EURAMET gc-18 v. 4.0);
I certificati di riferimento delle masse utilizzate sono: LAT055 758/2017; 710/2016; 065/2017; 064/2017.

Note:

Note:

PRESSIONE DI RIEMPIMENTO (bar): Filling pressure (bar):	150	RISCHI PER LA SALUTE: Health hazards:	ASFISSIANTE SEMPLICE
PRESSIONE MINIMA DI UTILIZZO (bar): Minimum pressure (bar):	15	PROPRIETA' CHIMICO-FISICHE: Chemical and physical proprieties:	INERTE
TEMPERATURA DI STOCCAGGIO (°C): Storage temperature (°C):	0-40	DATA DI SCADENZA: Expiry date:	03/2024

Data certificato: 16/03/2021

Certification date:

Numero certificato: 202102018

Certificate number:

Operatore: S. Manzoni

Operator:

ALLEGATO 6

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



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

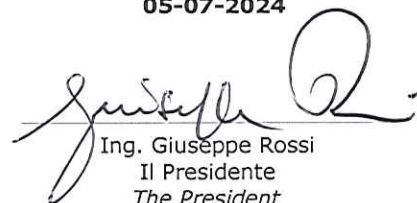
Data di scadenza
Expiring date
05-07-2024



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) 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 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