

COMMITTENTE:

Yara Italia S.p.A.
Stabilimento di Ravenna
Via Baiona, 107/111
48100 Ravenna (RA)

Oggetto:

Assicurazione di qualità dei Sistemi di Misurazione Automatici
secondo quanto previsto dalla UNI EN 14181:2015
presso:

Impianto UHDE1 – Emissione E41-A1

Redatto da

F. Ferri

Verificato da

Dott. Ivan Fagiolino

**Approvato e
Autorizzato da**

Dott. Ivan Fagiolino

N. studio

2119074

**Data di emissione
o verifica**

09/02/2022



Pag. 1 di 72

INDICE

1. PREMESSA	3
2. GENERALITA'	8
2.1 QAL2: normativa	10
2.2 QAL2: sito d' installazione e di misura	12
2.3 QAL2: prove preliminari	13
2.4 QAL2: prove parallele con sistema SRM	13
2.5 QAL2: valutazione dei dati	15
2.6 QAL2: definizione della funzione di taratura	16
2.7 QAL2: funzione di taratura e sua validità	17
2.8 QAL2: calcolo della variabilità	18
3. MODALITA' OPERATIVE	20
4. CONFIGURAZIONE SISTEMA AMS	21
5. CARATTERISTICHE DEL SISTEMA AMS	22
6. CARATTERISTICHE DEL SISTEMA SRM	23
6.1 Metodi di riferimento utilizzati	24
6.2 Strumentazione utilizzata	26
7. ATTIVITA' E TEMPI	29
8. PARTE SPERIMENTALE	29
8.1 QAL2 prove preliminari	29
8.2 QAL2 Linearità	39
8.3 QAL2: Taratura e convalida	40
9. ELABORAZIONI QAL2	41
10. ALLEGATI	57

1. PREMESSA

La società **Yara Italia S.p.A.** esercisce, presso l'impianto di Via Baiona, 107/111 di Ravenna, un impianto per la produzione di acido nitrico costituito da tre linee di produzione:

- Linea di produzione UHDE 1
- Linea di produzione UHDE 3
- Linea di produzione UHDE 4

La linea UHDE 3 è stata fermata per esigenze di mercato nella prima metà del 2007, ed al momento è bonificata.

La linea soggetta al controllo QAL2 descritto in questa relazione è la Linea di produzione UHDE 1 Emissione E41-A1, per i parametri:

- Protossido di azoto (N_2O)
- Ammoniaca (NH_3)
- Ossidi di azoto (NO_x espressi come NO_2)

L'impianto UHDE 1 ha una capacità produttiva di 300 t/giorno di HNO_3 al 58%, le fasi di processo, visibili nel diagramma a blocchi di seguito riportato, sono così distribuite:

➤ Preparazione miscela aria/ammoniaca

In questa prima fase l'ammoniaca liquida viene fatta evaporare nello scambiatore di calore a fascio tubiero ad 8 bar di pressione e circa 25°C di temperatura.

L'ammoniaca passa attraverso un separatore di gocce e ad un surriscaldatore, quest'ultimo fa aumentare la temperatura del gas fino a circa 50°C.

Contemporaneamente il compressore centrifugo del tipo a 2 stadi con raffreddamento intermedio, alimentato in parte da un motore elettrico e in parte da una turbina funzionante attraverso l'utilizzo

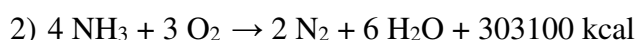
del gas esausto scaricato dall'impianto, preleva aria atmosferica e la comprime a circa 7 bar di pressione. Questa operazione porta ad un innalzamento della temperatura dell'aria a circa 225°C per poi essere abbassata a circa 160°C grazie allo scambiatore a fascio tubiero.

L'aria viene divisa in due correnti, una parte viene immessa nel miscelatore aria/ammoniaca dopo aver attraversato il filtro a candele (aria primaria), l'altra parte utilizzata per l'eliminazione dell'acido nitroso e degli ossidi di azoto dall'acido nitrico di produzione, infine inviata alla colonna di assorbimento (aria secondaria).

All'interno del miscelatore aria/ammoniaca si ottiene il seguente rapporto volumetrico : circa 10,5% vol di ammoniaca nella miscela a circa 150°C che influenza la temperatura di ossidazione catalitica dell'ammoniaca.

➤ Ossidazione catalitica dell'ammoniaca

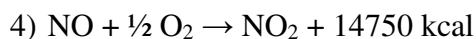
L'ammoniaca, miscelata con l'aria, produce le seguenti reazioni di combustione:



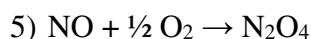
L'ammoniaca viene convertita totalmente, il rendimento dell'impianto dipende dal catalizzatore che favorisce la reazione 1.

➤ Raffreddamento gas di reazione

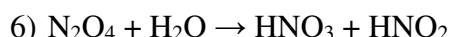
In questa fase avviene una reazione esotermica di ossidazione con la trasformazione dell'NO in NO₂



Andando a ridurre la temperatura fino circa 80°C si ottiene quest'altra reazione



Grazie all'acqua, presente nell'aria introdotta e generata dalla reazione 1, si ottiene acido nitrico diluito nel condensatore gas/acqua secondo la seguente reazione ad una temperatura minore di 60°C



L'acido nitrico diluito (circa 38%) viene inviato alla colonna di assorbimento per essere processato aumentandone la concentrazione.

➤ Assorbimento

L'assorbimento viene realizzato in colonne a piatti al cui interno avviene la reazione di formazione dell'acido nitrico, gli ossidi di azoto formati (NO, NO₂, N₂O₄) vengono introdotti nelle colonne di assorbimento assieme ad acqua e aria per permettere le reazioni 5 e 6.

Sul fondo della prima colonna si raccoglie l'acido nitrico concentrato (circa 54%), poi inviato allo stoccaggio, dopo aver subito un trattamento di sbianca per l'eliminazione dell'acido nitroso e degli ossidi di azoto disciolti, l'acido nitroso viene trasformato secondo la reazione seguente



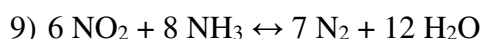
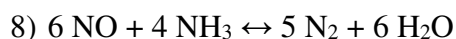
Gli ossidi di azoto prodotti dalla reazione 7 vengono immessi, assieme all'aria di processo, all'interno della colonna di assorbimento per essere convertiti in acido nitrico.

Per permettere le reazioni esotermiche sopra descritte, i piatti all'interno delle colonne sono raffreddati tramite sistema di raffreddamento ad acqua limitando la produzione di NO_x.

Il gas di coda, contenente principalmente azoto, viene riscaldato per mezzo dell'aria e del gas prodotto con la reazione 1 ed inviato alla sezione di riduzione catalitica degli NO_x.

➤ Riduzione catalitica NO_x

In questa fase del processo i gas di coda a circa 280°C, vengono sottoposti all'abbattimento degli ossidi d'azoto nel reattore attraverso inserimento di ammoniaca gassosa tramite la reazione seguente



Le reazioni sono attivate grazie alla temperatura del gas esausto superiore a 230°C, questa temperatura viene garantita dal riscaldatore a vapore. Il gas esausto passa attraverso:

- Scambiatore gas/ari E208
- Riscaldatore a vapore E209
- Scambiatore gas/gas E214

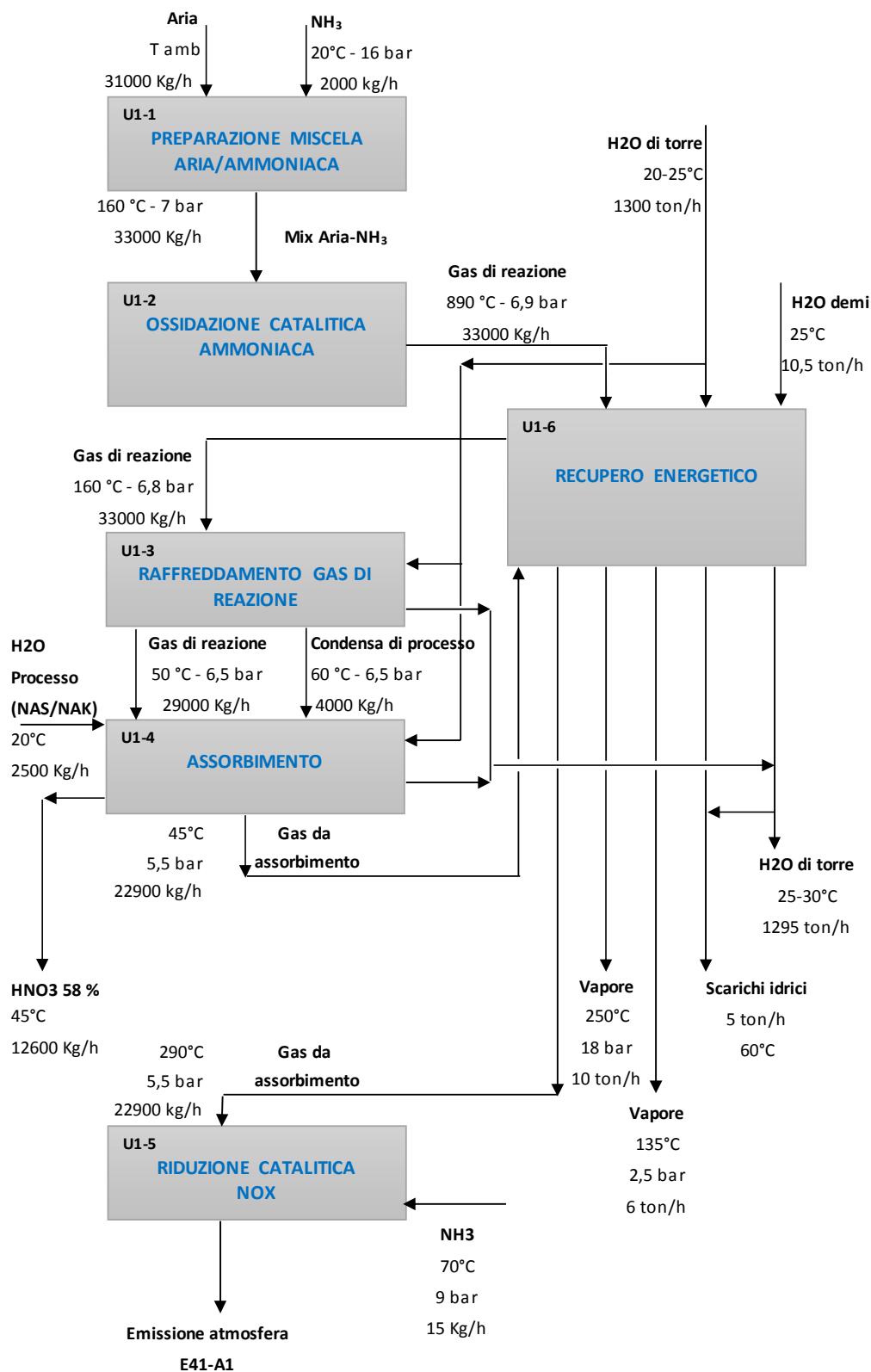
La temperatura viene abbassata a circa 120°C per mezzo della turbina a gas e liberato in atmosfera tramite l'Emissione E41-A1 (UHDE1).

➤ Recupero energetico

Il calore della reazione di ossidazione dell'ammoniaca viene recuperato, in parte rimesso in circolo per il processo produttivo.

Di seguito riportiamo uno schema a blocchi in cui vengono visualizzate tutte le fasi di processo.

LINEA UHDE 1



Il Gruppo CSA S.p.A., Laboratorio accreditato Accredia n.0181 per le prove riportate nell'elenco ufficiale reperibile presso il Laboratorio o presso Accredia, ha eseguito la verifica della conformità alla norma UNI EN 14181:2015 per il protocollo QAL2 del punto di emissione in oggetto.

Le prove oggetto del presente studio, sono state eseguite mediante l'utilizzo di personale qualificato e secondo le modalità esposte di seguito, nelle date:

- 14/12/2021
- 15/12/2021
- 16/12/2021

2. GENERALITA'

Il presente documento descrive le procedure per il controllo di qualità di un AMS (Automated Measurement System), allo scopo di soddisfare i requisiti di incertezza sui valori misurati, stabiliti dalla legislazione europea (Direttive UE) e nazionale o più in generale dalle autorità competenti.

Per il conseguimento di tale obiettivo sono stati definiti 3 differenti livelli di controllo di qualità, detti QAL (Quality Assurance Level) in particolare QAL1, QAL2 e QAL3. Questi livelli hanno rispettivamente lo scopo di verificare la capacità di un AMS di svolgere procedure di misurazione prima o durante il periodo di funzionamento dell'AMS stesso, di procedere alla validazione del sistema una volta installato e di svolgere controlli di verifica durante il suo servizio sull'impianto. E' inoltre definito un controllo di sorveglianza annuale AST (Annual Surveillance Test).

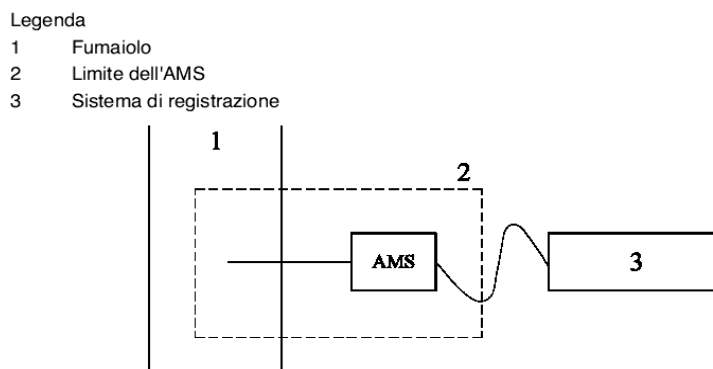
I criteri di valutazione delle capacità di un AMS e delle sue procedure di misurazione (QAL1) sono quelli generali previsti dalla UNI EN ISO 14956:2004, applicati nello specifico secondo quanto riportato nella UNI EN 15267-3:2007, nella quale è definita una metodologia per il calcolo dell'incertezza totale associata ai valori misurati da un AMS. L'incertezza totale è calcolata valutando opportunamente le singole componenti di incertezza, associate alle varie prestazioni caratteristiche degli strumenti, nonché ai risultati di test in campo effettuati almeno in doppio su strumenti campione.

La norma UNI EN 14181 2015 descrive invece:

- un procedimento (QAL2) per la taratura dell'AMS e per determinare la variabilità dei valori misurati ottenuti da esso, in modo da dimostrare l'idoneità dell'AMS alla sua applicazione, in seguito all'installazione;
- un procedimento (QAL3) per mantenere e dimostrare la qualità richiesta dei risultati di misurazione durante il normale funzionamento di un AMS, controllando che le caratteristiche di zero e span siano coerenti con quelle determinate durante il QAL1;
- un procedimento per le prove di sorveglianza annuale (AST) dell'AMS al fine di valutarne il corretto funzionamento, che le sue prestazioni rimangano valide nel corso del tempo e che la sua funzione di taratura e variabilità si mantenga come determinato in precedenza.

La norma tratta generalmente solo la parte di misura del parametro ed esclude il sistema di registrazione, come chiaramente indicato nel punto 5.2 della stessa di cui riportiamo la Figura 1.

Figura 1: campo d'applicazione della norma



I soggetti coinvolti dalla norma sono:

- ***Il costruttore***

Ha il compito, durante il procedimento **QAL1**, di eseguire tutto quanto necessario a valutare l'idoneità della strumentazione AMS, applicando i criteri della UNI EN ISO 14956 secondo le modalità previste dalla UNI EN 15267-3.

- ***Il laboratorio con sistema di qualità accreditato***

Ha il compito di eseguire le prove necessarie al procedimento **QAL2** e relative all'**AST**, requisito indispensabile avere un sistema di qualità accreditata secondo la norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025.

- ***Il gestore dell'impianto***

Ha il compito di eseguire o far eseguire quanto previsto dal piano di manutenzione e di taratura (**QAL3**) determinato dal fornitore sulla base dei risultati della **QAL1** e della specifica applicazione, sugli AMS installati sull'impianto.

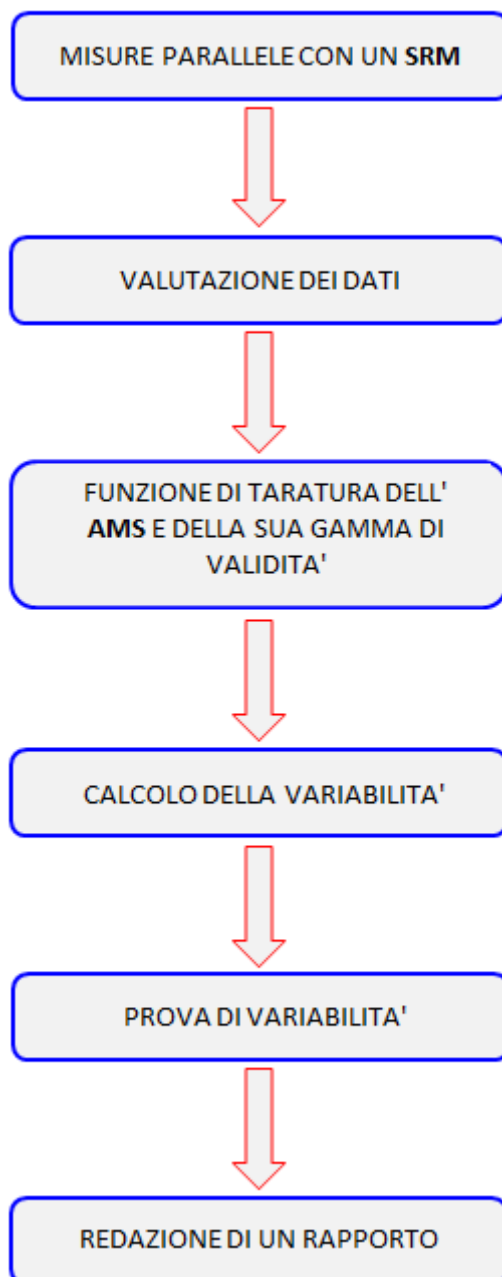
2.1 QAL2: normativa

Le prove eseguite con questo protocollo prevedono una verifica dei seguenti elementi:

- installazione dell'AMS
- taratura dell'AMS per mezzo di misurazioni parallele con SRM (Standard Reference Methods)
- determinazione della variabilità dell'AMS e controllo della conformità con l'incertezza richiesta.

Le operazioni si svolgono secondo lo schema generale rappresentato in Figura 2.

Figura 2: schema attività QAL 2



Deve essere eseguito un procedimento QAL2 per tutti i misurandi:

- almeno ogni 5 anni per ogni AMS o più frequentemente se richiesto dalla legislazione o dall'autorità competente.

Inoltre, deve essere eseguito un procedimento QAL2 per tutti i misurandi influenzati da:

- ogni variazione principale nel funzionamento dell'impianto (ad esempio, variazioni nel sistema di abbattimento degli effluenti gassosi o cambiamento di combustibile),
- tutte le variazioni principali o riparazioni dell'AMS, che influenzino in misura significativa i risultati ottenuti.

I risultati del procedimento QAL2 devono essere riportati entro 6 mesi dall'effettuazione delle variazioni di cui sopra. Nel periodo precedente la determinazione di una nuova funzione di taratura, deve essere utilizzata la funzione di taratura precedente (dove necessario, con estrapolazione).

2.2 QAL2: sito d' installazione e di misura

L'AMS deve essere installato in conformità ai requisiti delle norme europee e/o internazionali pertinenti. Si deve dedicare particolare attenzione per garantire che l'AMS sia prontamente accessibile per la manutenzione regolare e altre attività necessarie.

Tutte le misurazioni devono essere effettuate su un AMS idoneo e un sistema di misurazione periferico installato in un ambiente di lavoro appropriato. La piattaforma di lavoro utilizzata per accedere all'AMS deve consentire di eseguire facilmente misurazioni parallele utilizzando un SRM. Le porte di campionamento per le misurazioni con l'SRM devono essere collocate il più vicino possibile, ma a non più di tre volte il diametro equivalente a monte o a valle della direzione del flusso, rispetto alla posizione dell'AMS, al fine di consentire misurazioni comparabili tra i due sistemi di misura. È indispensabile avere un buon accesso all'AMS per permettere l'esecuzione delle ispezioni e ridurre al minimo il tempo di realizzazione dei procedimenti di assicurazione della qualità previsti dalla norma.

2.3 QAL2: prove preliminari

Prima dell'esecuzione della taratura e della prova per la variabilità, deve essere dimostrata la corretta messa in servizio dell'AMS, per esempio come specificato dal fornitore e/o dal fabbricante dell'AMS. Deve inoltre essere dimostrato e documentato che il sistema di AMS fornisca una lettura zero su una concentrazione zero (per alcuni AMS è difficile conseguire una lettura zero. In tal caso, l'AMS può essere rimosso dal camino e azzerato, utilizzando un banco di prova o un dispositivo analogo. In alternativa, può essere installato nel camino un percorso di misurazione, che permette l'esecuzione di questa prova dello zero).

2.4 QAL2: prove parallele con sistema SRM

Per attuare il test QAL2 bisogna eseguire delle misure parallele fra il sistema da verificare ed un sistema di riferimento, direttamente sul gas presente in condotta, per tenere in considerazione tutte le possibili interferenze presenti.

- Un SRM deve essere utilizzato per campionare le emissioni in corrispondenza di un piano di campionamento nel condotto che sia il più vicino possibile all'AMS, senza che i risultati ottenuti da ciascuno siano influenzati dall'altro.
- Per ogni taratura devono essere eseguite un minimo di 15 misurazioni parallele valide con l'impianto normalmente in funzione. Tali misurazioni devono essere suddivise uniformemente su almeno 3 giorni ognuno generalmente composto da 8 h a 10 h (per esempio non è corretto effettuare 5 misurazioni al mattino e nessuna al pomeriggio) ed essere eseguite entro un periodo di quattro settimane.
- Inoltre per produrre 15 coppie di dati validi sicuramente servirà effettuare alcune repliche in più per scartare quelle non conformi.
- Il tempo di campionamento per ciascuna delle misurazioni parallele deve essere di almeno 30 min, e almeno 4 volte il tempo di risposta dell'AMS, compreso il sistema di campionamento (come determinato durante le misurazioni del tempo di risposta eseguite durante il procedimento QAL1). In generale, il tempo di campionamento dovrebbe essere uguale al tempo medio più breve richiesto dalla specifica dell'ELV. Il sistema di

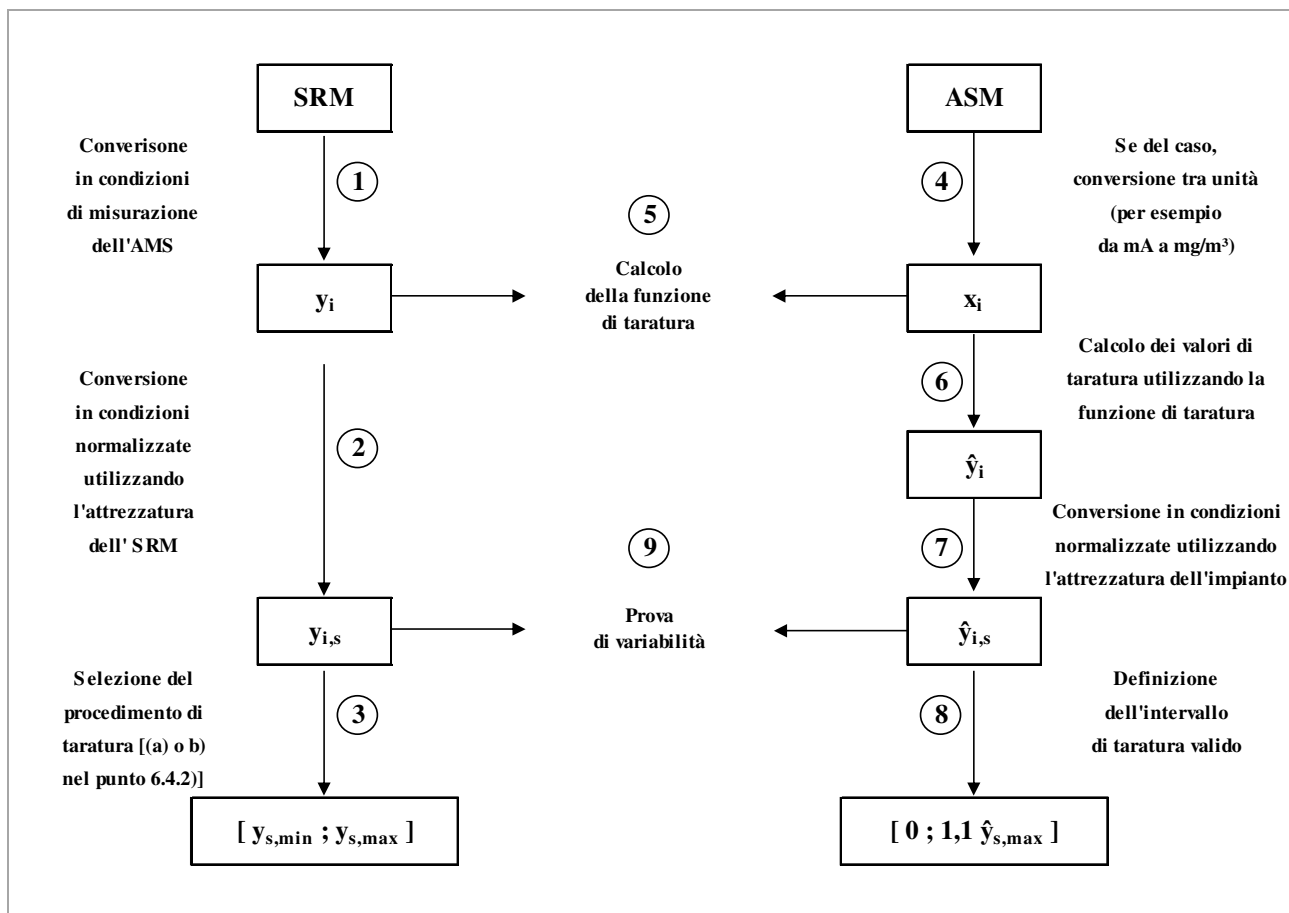
registrazione deve avere una frequenza di acquisizione molto elevata se rapportata al tempo di risposta dell'AMS. Se il tempo di campionamento è più breve di 1 h, l'intervallo di tempo tra l'inizio di un campione e il seguente deve essere almeno 1 ora.

- Durante le misure in parallelo necessarie allo svolgimento della QAL2 (vale anche per l'AST) i segnali misurati dall'AMS devono essere presi direttamente dall'AMS utilizzando un sistema di acquisizione indipendente dall'AMS stesso. Tutti i dati devono essere registrati nella forma in cui sono resi disponibili dagli analizzatori. Un sistema di campionamento dati, dotato di procedure di controllo, dovrà essere utilizzato per acquisire i segnali misurati dall'AMS.
- I valori di concentrazione riscontrati inferiori ai limiti di rilevabilità vengono utilizzati, per il confronto con i dati dell'AMS, nella misura L.R./2 come indicato da “Rapporti ISTISAN 04/15” edito da Istituto Superiore della Sanità.

2.5 QAL2: valutazione dei dati

Per un'esposizione semplificata riportiamo lo schema a blocchi presente nella UNI EN 14181 2015.

Figura 3: schema del procedimento di taratura e di prove di variabilità



2.6 QAL2: definizione della funzione di taratura

La norma UNI EN 14181 2015 è molto dettagliata a tal proposito, per questo motivo esponiamo sinteticamente i passaggi principali.

In essa, si presuppone che la funzione di taratura sia lineare e abbia uno scarto tipo residuo costante.

La funzione di taratura deve essere descritta dal modello seguente (vedere ISO 11095):

$$y_i = a + bx_i + \varepsilon_i$$

dove:

x_i è il risultato i^{esimo} dell'AMS; $i = \text{da } 1 \text{ a } N$; $N \geq 15$;

y_i è il risultato i^{esimo} dell'SRM; $i = \text{da } 1 \text{ a } N$; $N \geq 15$;

ε_i è lo scarto tra y_i e il valore previsto;

a è l'intersezione della funzione di taratura;

b è la pendenza della funzione di taratura.

La procedura generale richiede che ci sia una certa variazione nel livello delle concentrazioni in modo da dare una stima attendibile della funzione di taratura. E' essenziale che la concentrazione vari solo all'interno del normale utilizzo dell'impianto. Essendo generalmente improbabile, durante il normale utilizzo di un impianto, raggiungere le variazioni di concentrazione richieste, è possibile usare una seconda (equivalente) procedura nel caso in cui la variazione di misure riscontrata sia inferiore al 15% del valore limite delle emissioni misurato dall'SRM.

Nella procedura saranno calcolate le seguenti grandezze:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i$$

a. $y_{\max} - y_{\min}$ maggiore o uguale all'incertezza massima ammessa

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

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

b. $y_{\max} - y_{\min}$ minore dell' incertezza massima ammessa

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

$$\hat{a} = -\hat{b}Z$$

dove Z è la differenza tra lo Zero atteso e quello letto sull'AMS (spesso corrispondente a 4 mA).

Per questo calcolo (b) è necessario, antecedentemente alle misure in parallelo, che l'AMS dia una lettura inferiore o uguale al limite di rilevazione (come dimostrato in QAL1) ad un valore di concentrazione Zero.

c. $y_{\max} - y_{\min}$ minore dell' incertezza massima ammessa e y_{\min} è inferiore al 15% dell'ELV

Se sono disponibili materiali di riferimento con valori rispettivamente pari a zero e vicino al valore di ELV, possono essere utilizzati per ottenere due coppie di dati da utilizzare nel calcolo della retta in accordo con il metodo (a).

2.7 QAL2: funzione di taratura e sua validità

La funzione di taratura è data dall'equazione

$$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b}x_i$$

dove:

\hat{y}_i è il valore tarato dell'AMS;

x_i è il segnale misurato dell'AMS.

ed è valida nell'intervallo che va da 0 al valore massimo tra:

- Valore massimo registrato (\hat{y}_i), al quale va sommato il 10 % del valore stesso.
- 20% dell'ELV.

Per misure al di fuori del suddetto range comunque la curva di calibrazione viene estrapolata in modo tale che sia possibile determinare i valori di concentrazione che cadono fuori dall'intervallo.

Se è richiesta una maggiore precisione nel valutare le prestazioni dell'AMS quando l'emissione dell'impianto è al di fuori dell'intervallo di calibrazione calcolato, possono essere utilizzati, durante la procedura di calibrazione, materiali di riferimento di concentrazioni pari a Zero e ad un valore prossimo all'ELV per confermare l'adeguatezza dell'estrapolazione lineare. In questo caso

andranno valutate le differenze tra i valori misurati calibrati dell'AMS di Zero e ELV ed i corrispondenti misurati dall'SRM. La deviazione in coincidenza del valore ELV dovrebbe essere inferiore all'incertezza richiesta dalla legge; la deviazione in coincidenza del valore Zero dovrebbe essere inferiore al 10% dell'ELV. La validità delle misure ottenute usando l'AMS viene valutata dal gestore dell'impianto su base settimanale.

Si deve effettuare una nuova procedura QAL2 completa entro 6 mesi se si verifica almeno una delle seguenti condizioni di malfunzionamento:

- un numero maggiore del 5% delle misure calcolate durante la settimana risultano fuori dal range di calibrazione per più di 5 settimane consecutive in un periodo compreso tra due AST;
- un numero maggiore del 40% delle misure calcolate durante la settimana risultano fuori dal range per una o più settimane.

Se l'impianto funziona sopra il range prefissato, ma sotto il 50% dell'ELV, allora l'autorità competente può permettere all'esercente di eseguire un'AST in sostituzione di una nuova QAL2. Qualora l'AST dimostrasse che la funzione di taratura è valida oltre il range, l'autorità competente potrebbe concedere l'estensione dell'intervallo fino alle concentrazioni misurate durante l'AST.

La funzione di taratura esistente va utilizzata fino a quando non ne viene calcolata una nuova; i dati ottenuti da due funzioni di taratura diverse non possono essere combinati. I valori riportati alle autorità competenti devono sempre essere corretti in funzione della retta di taratura ottenuta con il procedimento QAL2.

2.8 QAL2: calcolo della variabilità

In questa fase occorre identificare l'incertezza massima indicata o richiesta per i valori misurati dall'AMS e verificare l'esatta definizione di tale incertezza (per esempio, se è espressa come intervallo di confidenza del 95%, scarto tipo o qualsiasi altra formulazione statistica). Se necessario, convertire l'incertezza massima richiesta in termini di scarto tipo assoluto σ_0 .

Nel caso in cui l'incertezza sia espressa con un livello di confidenza del 95%, il valore di σ_0 va determinato usando un valore pari a 1.96 come fattore di copertura.

ESEMPIO: in alcune direttive UE, l'incertezza è espressa come metà di un intervallo di confidenza al 95% di una percentuale p del valore limite ELV. Quindi, al fine di convertire tale incertezza in termini di deviazione standard, il fattore di conversione appropriato è: $\sigma_0 = p \text{ ELV} / 1.96$.

Il test di variabilità deve essere eseguito sui valori misurati calibrati dell'AMS. Quindi per ogni misura prelevata dall'AMS si calcola il valore tarato utilizzando la funzione di taratura determinata. Per ogni serie di misure in parallelo (minimo 15 coppie), data la funzione di calibrazione, devono essere calcolate le seguenti grandezze dove $y_{i,s}$ sono i valori misurati dall'SRM in condizioni standard e $\hat{y}_{i,s}$ sono i valori calibrati misurati dall'AMS (in condizioni standard).

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

$$\bar{D} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i$$

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

L'AMS passa il test di variabilità quando:

$$s_D < \sigma_0 \times k_v$$

I diversi valori da attribuire alla costante k_v , secondo il numero di misure eseguite, sono indicati nella tabella di seguito riportata. (Tabella 1)

Tabella 1: valori k_v

Numero di misurazioni parallele	k_v
15	0,9761
16	0,9777
17	0,9791
18	0,9803
19	0,9814
20	0,9824
25	0,9861
30	0,9885

I valori misurati dell'AMS possono essere utilizzati per dimostrare la conformità all'ELV solo se l'AMS ha superato la prova di variabilità.

Quando l'AMS supera la prova di variabilità, per la conformità legislativa, l'AMS è quindi conforme al requisito d'incertezza all'ELV, poiché la variabilità è ritenuta costante per tutto l'intervallo.

3. MODALITA' OPERATIVE

Nelle date indicate al **Punto 1. PREMESSA** del presente Documento, sono state eseguite le operazioni di campionamento e misura finalizzate alla valutazione prevista dal protocollo QAL2 secondo la norma UNI EN 14181 2015.

L'emissione è soggetta ai limiti autorizzativi (ELV) secondo quanto prescritto dalla Autorizzazione Integrata Ambiente (AIA) DEC_MIN_0000220 e riportati in **Tabella 1**

Tabella 1: limiti autorizzativi

Parametro	Unità di misura	Limite autorizzativo	Intervallo di fiducia al 95 % massimo riferito al limite
Protossido di azoto (N ₂ O)	mg/Nm ³	-	-
Ossidi di azoto (NO ₂)	mg/Nm ³	400	20
Ammoniaca (NH ₃)	mg/Nm ³	10	10

Gli intervalli di fiducia al 95% sono riportati nella Guida tecnica per i gestori dei sistemi di monitoraggio in continuo delle Emissioni in atmosfera (SME) secondo il documento ISPRA 87/2013.

Come si può evincere dalla **Tabella 1**, per il parametro Protossido di azoto non vi è limite prescritto, al fine di poter applicare il protocollo QAL2 bisogna definire un limite (ELV) a cui riferire il valore dell'intervallo di confidenza (I.C. al 95%).

Tale limite (ELV) viene determinato seguendo le indicazioni dell'art. 60 del regolamento 2018/2066:

“se tali attività di assicurazione della qualità prescrivono il rispetto di valori limite delle emissioni (ELV) come parametri necessari per la base della taratura e dei controlli delle prestazioni, la concentrazione oraria media annuale del gas a effetto serra è utilizzata come surrogato per tali ELV”

Dato che l'andamento dell'impianto non prevede produzione continuativa per un intero anno solare ma da una campagna di produzione definita “run”, si ritiene maggiormente significativo far riferimento al valore medio riferito a tale campagna di produzione piuttosto che al periodo di un anno solare. Di seguito si evidenziano i valori medi “run” di produzione di una campagna.

DATO:	U.M.	VALORE MEDIO "Run"
Protossido di azoto (N ₂ O) grezzo	mg/Nm ³	240,123
Protossido di azoto (N ₂ O) dopo linearizzazione con QAL2	mg/Nm ³	246,629
Portata effluente	Nm ³ /h	23610

4. CONFIGURAZIONE SISTEMA AMS

L'impianto AMS a servizio dell'impianto UHDE 1 è costituito da un analizzatore multicomponente modello MCA 04 e da un analizzatore FMD 99 (installato a camino) prodotti dalla ditta Dr Födisch Umweltmesstechnik AG.

L'analizzatore MCA 04 è impiegato per le misurazioni di:

- N₂O / NO / NH₃ attraverso il principio di misura spettroscopia infrarossa
- NO₂ / H₂O attraverso il principio di misura spettroscopia infrarossa a doppia frequenza
- O₂ attraverso cella all'ossido di zirconio

L'analizzatore FMD 99 è impiegato per le misurazioni di:

- Pressione differenziale
- Temperatura
- Pressione assoluta

Nelle **Tabella 2** e **Tabella 3** vengono riportate le componenti strumentali.

Tabella 2: AR293 MCA 04

Parametro	Unità di misura	1° Fondo scala	2° Fondo scala
Protossido di azoto (N ₂ O)	ppm	400	1000
Monossido di azoto (NO)	ppm	150	1000
Biossido di azoto (NO ₂)	ppm	100	500
Ammoniaca (NH ₃)	ppm	20	50
Acqua (H ₂ O)	%	5	-
Ossigeno (O ₂)	%	25	-

Tabella 3: FMD 99 Analizzatori Pressione assoluta, Temperatura, Pressione differenziale

Parametro	Costruttore	Modello	Unità di misura	Campo di misura
Pressione differenziale	SMAR	LD301	hPa	0 - 100
Temperatura	-	PT100	°C	0 - 300
Pressione assoluta fumi	Suchy Messtechnik	SD 30	hPa	800 - 1200

5. CARATTERISTICHE DEL SISTEMA AMS

L'analizzatore descritto in **Tabella 2** è installato all'interno di un armadio a sua volta posto in una cabina di analisi termostata attraverso una pompa di calore che ne regola il riscaldamento o il raffreddamento per far sì che si mantenga una temperatura ottimale per il funzionamento degli analizzatori. Lo strumento è dotato di una unità di aspirazione riscaldata per il gas da analizzare che pesca direttamente a camino, il gas non viene deumidificato.

L'analizzatore in **Tabella 3** misuran direttamente al camino UHDE 1 attraverso un probe calibrato e permette la misurazione della Portata dell'effluente gassoso attraverso un calcolo dalla misura della pressione differenziale.

Il sistema è installato lungo un tratto di condotta rettilinea dove le condizioni fluidodinamiche sono migliori, non vi è presenza di ostacoli per almeno 5 diametri a monte e a valle dal piano di misura.

L'idoneità del sito di misura è stata valutata mediante la misurazione dei profili delle concentrazioni di ossigeno (O₂), rilevate sull'intero diametro ispezionabile della ciminiera. I risultati delle misurazioni eseguite sull'intero profilo della sezione di campionamento, rientrano nei criteri definiti dalla norma **UNI EN ISO 16911 2013** al *Punto 1 "Scopo e campo di applicazione"* e al *Punto 7 "Caratteristiche e posizionamento della sezione di misurazione"*.

6. CARATTERISTICHE DEL SISTEMA SRM

Nella successiva **Tabella 4** sono elencate le caratteristiche principali della strumentazione e delle norme utilizzate.

Tabella 2: Configurazione SRM

Parametro	Principio di misura	Costruttore Modello	Unità di misura	Campo di misura	Metodo di riferimento	Accreditamento ACCREDIA
Protossido di azoto (N ₂ O)	Spettrometria a infrarossi non dispersiva	Horiba VA - 3000	ppm	0 - 200	UNI EN ISO 21258:2010	SI
Ossidi di azoto (NO _x espressi come NO ₂)	Chemiluminescenza	Horiba PG250	ppm	0 - 250	UNI EN 14792:2017	SI
Ammoniaca (NH ₃)	Colorimetrico	-	mg/Nm ³	-	EPA CTM 27 1997	SI
Ossigeno (O ₂)	Paramagnetico	Horiba PG250	% v/v	0 - 25	UNI EN 14789:2017	SI

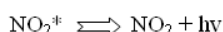
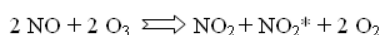
Il Gruppo C.S.A. S.p.a., quale laboratorio di prova che esegue le misurazioni con l'SRM, è inoltre accreditato ACCREDIA per il metodo UNI EN 14181:2015 - *AST - Prova di sorveglianza annuale, Prova di linearità, QAL2, Taratura e convalida dell'AMS* e possiede un sistema di assicurazione della qualità, accreditato secondo la UNI CEI EN ISO/IEC 17025.

6.1 Metodi di riferimento utilizzati

6.1.1 Ossidi di azoto (NO_x Come NO_2) mediante UNI EN 14792 2017

La norma descrive sia il metodo per determinare gli ossidi di azoto mediante chemiluminescenza, sia il campionamento e il sistema di condizionamento del gas. La norma è il metodo di riferimento normalizzato (SRM) per il monitoraggio periodico e per la taratura o controllo dei sistemi di misurazione automatici (AMS) permanentemente installato in un camino, per scopi regolamentari o altro.

Il principio della chemiluminescenza per la misura dell'ossido di azoto si basa sulla reazione fra quest'ultimo e l'ozono, prodotto all'interno dello strumento, che produce una luminescenza misurabile e proporzionale alla concentrazione di NO, come appare dalla seguente reazione chimica:



Per la determinazione del biossido di azoto si provvede alla riduzione quantitativa mediante apposito catalizzatore e successiva determinazione del monossido totale (quello originario più quello ridotto dal biossido).

6.1.2 Protossido di azoto (N_2O), mediante UNI EN 21258 2010

La norma descrive la tecnica analitica (a infrarossi non dispersiva NDIR), il metodo di campionamento e di condizionamento di un campione di gas, necessari per determinare il protossido di azoto negli effluenti gassosi.

La norma è il metodo di riferimento normalizzato (SRM) per il monitoraggio periodico e per la taratura o controllo dei sistemi di misurazione automatici (AMS) permanentemente installato in un camino, per scopi regolamentari o altri scopi.

6.1.3 Ammoniaca (NH_3), mediante EPA CTM 27 1997

La norma descrive la tecnica analitica mediante spettrofotometria, oltre ad il sistema di campionamento dei gas, per la determinazione dell'Ammoniaca in effluenti gassosi.

La norma è il metodo di riferimento normalizzato (SRM) per il monitoraggio periodico e per la taratura o controllo dei sistemi di misurazione automatici (AMS) permanentemente installato in un camino, per scopi regolamentari o altri scopi.

6.1.4 Ossigeno (O_2) mediante UNI EN 14789 2017

La norma descrive il metodo basato sul paramagnetismo, incluso il campionamento e il sistema di condizionamento del gas, per determinare la concentrazione di ossigeno in effluenti gassosi emessi in atmosfera da condotti e camini.

E' il metodo di riferimento normalizzato (SRM) per il monitoraggio periodico, la taratura o il controllo dei sistemi di misurazione automatici (AMS) installato permanentemente in un camino, per scopi regolamentari o altro.

Il principio di misura si basa sulle proprietà paramagnetiche dell'ossigeno che a seconda della sua concentrazione è proporzionalmente accentuato anche nel gas da analizzare.

Un gas paramagnetico posto in un campo magnetico disomogeneo viene attratto dal lato dove il campo magnetico è più forte e questo provoca un aumento di pressione. L'incremento di pressione è linearmente proporzionale alla concentrazione del composto paramagnetico.


In genere, un micro sensore di flusso genera un segnale elettrico proporzionale a questa differenza di pressione e, di conseguenza, fornisce il dato di misura.

6.2 Strumentazione utilizzata

6.2.1 Analizzatore combinato

Per eseguire i metodi finora descritti il Gruppo C.S.A. S.p.A. si avvale dell'analizzatore **PG 250 HORIBA**, il quale permette il monitoraggio dei parametri descritti nei paragrafi precedenti.


Tabella 3: Caratteristiche PG250 Horiba

<p>L' analizzatore prodotto dall'Azienda HORIBA, permette la misurazione in continuo dei parametri:</p> <ul style="list-style-type: none"> - CO - CO₂ - SO₂ <p style="margin-left: 150px;">} con sensori IR</p> <ul style="list-style-type: none"> - NO_x ---> in Chemiluminescenza - O₂ ---> con Paramagnetico <p>E' costituito da:</p> <ul style="list-style-type: none"> • sonda di campionamento • separatore di condensa • analizzatore gas <p>Il sistema di campionamento incorporato consiste in:</p> <ul style="list-style-type: none"> • filtro • collettore condensa acida • pompa di campionamento • refrigeratore elettronico per rimozione acqua • valvola a solenoide per l'auto drenaggio • convertitore NO_x-NO • scrubber (trappola) per rimozione Ozono generato dai fumi di scarico dell'analizzatore 	
<p>Campi di applicazione:</p> <p>Ripetibilità:</p> <p>Linearità:</p> <p>Tempo di risposta (T₉₀):</p> <p>Flusso gas campione:</p> <p>Condizioni ambientali d'utilizzo:</p> <p>Dimensioni (mm):</p>	<p>NO_x da 0 a 2500 ppm / SO₂ da 0 a 3000 ppm / CO₂ da 0 a 20 % v/v CO da 0 a 5000 ppm</p> <p>±0,5% FS (NO_x ≤ 100 ppm - CO ≤ 1000 ppm) / ±1,0% FS</p> <p>±2,0%FS</p> <p>O₂, CO₂, CO, NO_x 45 secondi o inferiore / SO₂ 240 secondi o inferiore</p> <p>~ 0,4 l/min</p> <p>Temperatura = 5 - 40 °C / Umidità max = 85%</p> <p>260 (L) x 260 (H) x 510 (P)</p>

6.2.2 Deumidificatore gas

Il gas da analizzare viene pretrattato dal sistema deumidificante “Chilly 6 della ditta STA” mediante raffreddamento controllato (Dew Point inferiore a 4 °C).


Tabella 4: Caratteristiche deumidificatore Chilly 6 STA

<p><i>Il deumidificatore è composto da:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • gruppo refrigerante a compressore con scambiatore di calore allo stato solido • pompa peristaltica per il drenaggio continuo della condensa • valigia con maniglia per il trasporto 		
<p><i>Regolazione del dew-point gas in uscita:</i></p> <p><i>Temperatura max in ingresso:</i></p> <p><i>Portata nominale:</i></p> <p><i>Serpentina di condizionamento:</i></p> <p><i>Temperatura ambientale max di ifunzionamento:</i></p> <p><i>Portata pompa aspirazione campione:</i></p> <p><i>Alimentazione e consumo:</i></p> <p><i>Dimensioni (mm):</i></p>	<p><i>Liberamente programmabile</i></p> <p><i>150° C</i></p> <p><i>240 l/h o oltre</i></p> <p><i>in AISI 316</i></p> <p><i>40° C</i></p> <p><i>3 lt/min</i></p> <p><i>220V 50Hz / 12Vcc ~ 600VA</i></p> <p><i>500 (L) x 450 (H) x 200 (P)</i></p>	

6.2.3 Sonda con filtro riscaldato

Il gas da analizzare viene prelevato tramite sistema telescopico in acciaio e pretrattato (filtrato) su filtro riscaldato.

Tabella 5: Caratteristiche sonda riscaldata

<p>La sonda di prelievo è realizzata interamente in acciaio AISI 316 e dispone di:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Contenitore contro le intemperie con maniglia per il trasporto • Riscaldamento elettrico dell'elemento filtrante a 190° C • Filtro per il particolato in borosilicato resistente ad alte temperature di facile e rapida sostituzione • Tubo di prelievo di lunghezza variabile attraverso inserimenti di prolunghe da 1000 mm l'una 		
<p><i>Tubo di prelievo:</i> <i>Elemento filtrante:</i> <i>Massimo quantitativo di polvere:</i> <i>Temperatura dell'elemento filtrante:</i> <i>Tempo di riscaldamento:</i> <i>Temperatura max del campione:</i> <i>Pressione max del campione</i> <i>Alimentazione</i> <i>Peso:</i> <i>Dimensioni (mm):</i></p>	<p><i>AISI 316</i> <i>In borosilicato con legante per alte temperature da 3 µm</i> <i>1 g/m³</i> <i>Autoregolata a 190° C</i> <i>1 h</i> <i>600° C</i> <i>2 bar</i> <i>220V 50 Hz 500VA, con cavo da ~ 4 m</i> <i>~ 9 Kg</i> <i>230 (L) x 280 (H) x 250 (P)</i></p>	

7. ATTIVITA' E TEMPI

Le attività previste dal test QAL 2 sono state eseguite secondo il crono programma di seguito riportato.

Tabella 10: Cronoprogramma

GIORNO	ATTIVITA'
14 Dicembre 2021	Installazione, Test Preliminari, Test QAL2
15 Dicembre 2021	Test QAL2
16 Dicembre 2021	Test QAL2, Disinstallazione

Le attività d'installazione consistono nel trasporto, installazione e collaudo dei materiali utilizzati per la conduzione delle prove mediante ausilio dei metodi SRM.

Prima dell'inizio delle fasi di misura in parallelo, sono stati eseguiti alcuni test funzionali sulla strumentazione di riferimento (verifica, taratura e azzeramento).

8. PARTE SPERIMENTALE

8.1 QAL2 prove preliminari

8.1.1 Generalità

I sistemi oggetto della presente relazione sono completamente estrattivi.

E pertanto le prove preliminari coinvolgono solo i punti relativi a quest'ultima tipologia di AMS.

Tabella 11: Specifica delle singole fasi della prova funzionale da eseguire durante QAL2

ATTIVITA'	AMS estrattivo	AMS non estrattivo
Allineamento e pulizia	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Sistema di campionamento	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Documentazione e registrazione	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Attitudini al servizio	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Prova di tenuta	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Controllo dello zero e dello span	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Linearità	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Interferenze	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Deriva dello zero e dello span (audit)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Tempo di risposta	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Rapporto	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

8.1.2 Allineamento e pulizia

Eseguito dalla ditta costruttrice dell'impianto secondo il calendario delle manutenzioni programmate a disposizione presso la sede della Committente.

8.1.3 Sistema di campionamento

I piani di prelievo dei sistemi AMS risultano installati correttamente come si evince dalle misurazioni eseguite dei profili di pressione differenziale (Indice di velocità) e tenori di Ossigeno (Indice di composizione), di cui vengono riportati di seguito i relativi grafici:

Grafico 1: Indice di velocità

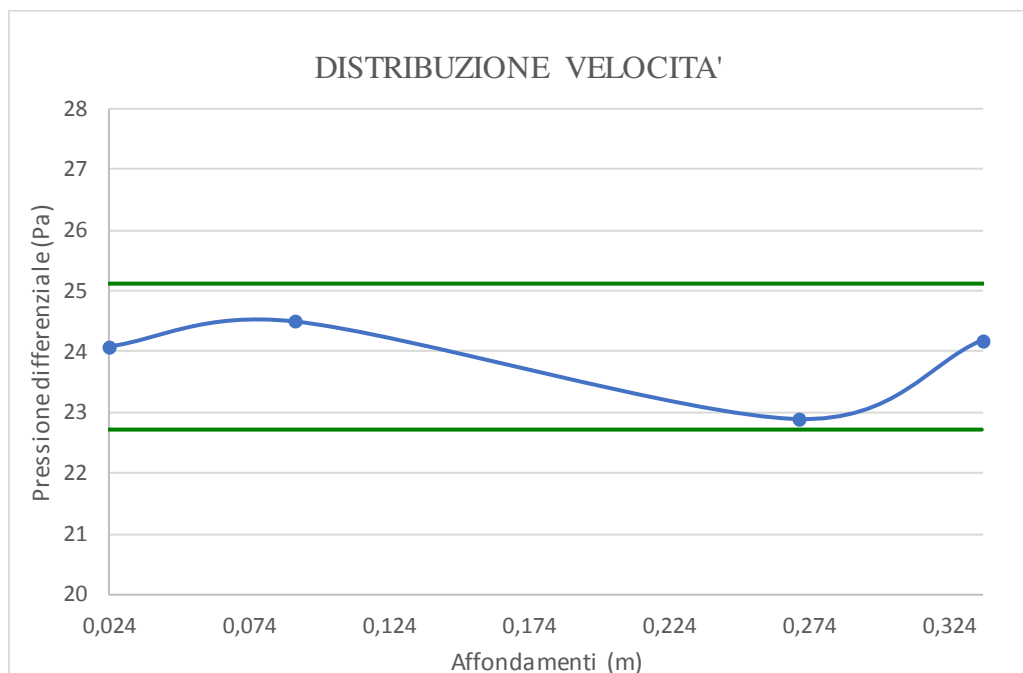
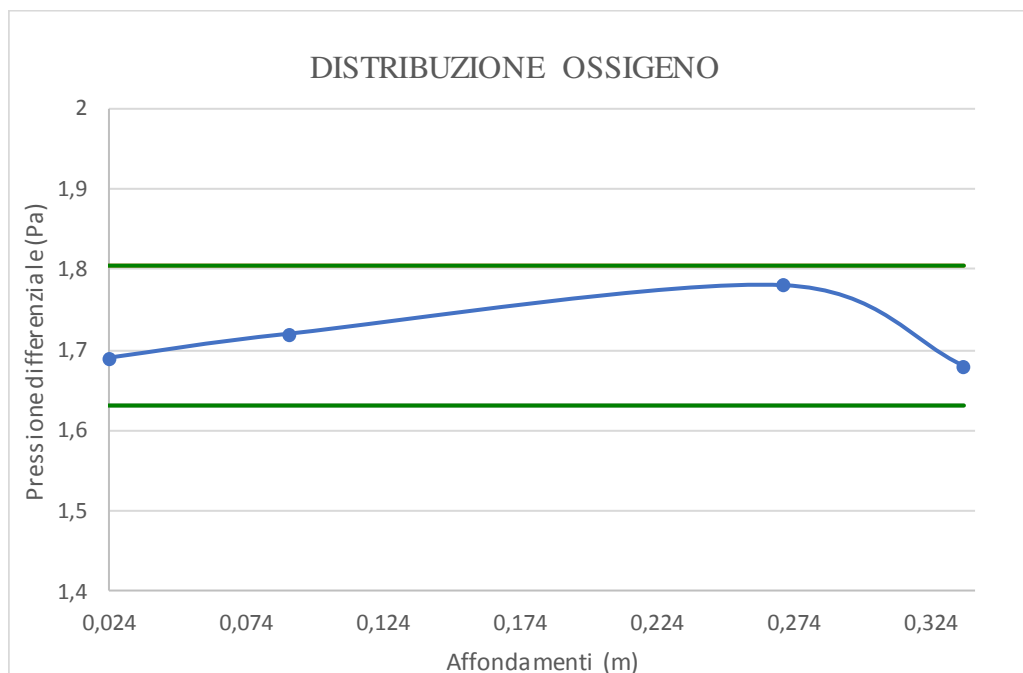


Grafico 2: Indice di composizione



Tutti i sistemi sotto elencati sono stati visionati e verificati come riportati in **Tabella 12**

Tabella 12: Sistema di campionamento

ELEMENTO VERIFICATO	IDONEO	NON IDONEO
Sonda di campionamento	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Linea riscaldata	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Sistema di condizionamento gas	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Filtri	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

8.1.4 Documenti e registrazioni

La seguente documentazione è disponibile e conservata in impianto. (**Tabella 13**)

Tabella 13: Documenti e registrazioni

ELEMENTO VERIFICATO	ESITO VERIFICA		
	PRESENTE	ASSENTE	NOTE
Manuale AMS	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Verifiche di taratura	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Programma di manutenzione	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Registrazione formazione del personale	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Schema costruttivo AMS	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	

8.1.5 Gestione

Dall'Audit si rilevano le seguenti caratteristiche: **(Tabella 14)**

Tabella 14: Gestione

ELEMENTO VERIFICATO	ESITO VERIFICA		
	POSITIVO	NEGATIVO	NOTE
Ambienti di installazione idonei a livello strutturali e condizioni ambientali	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Accessi semplici e sicuri agli AMS	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Materiale di riferimento adeguato all'uso	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Parti di ricambio idonee alle manutenzioni periodiche	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Linee di controllo zero e span efficienti	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	

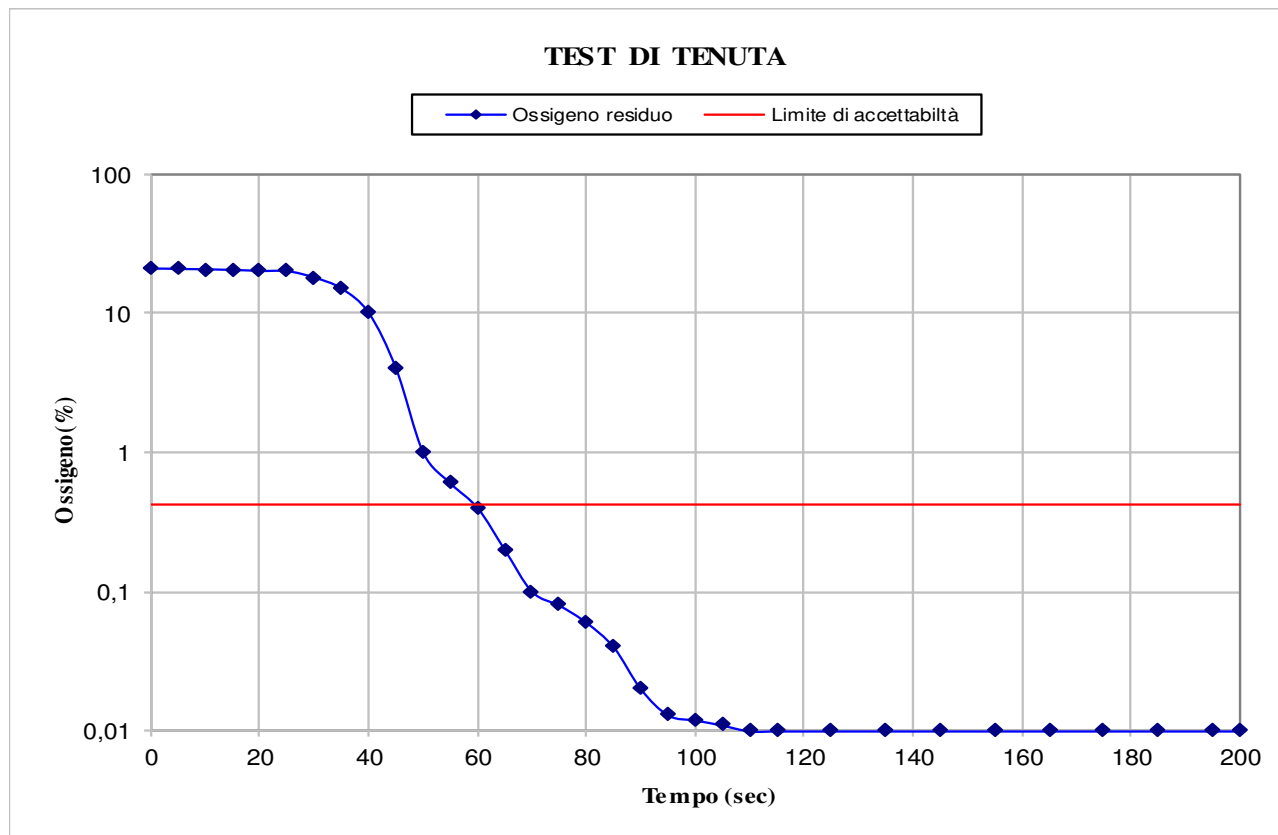
8.1.6 Prova di tenuta

La prova di tenuta si esegue inviando azoto da bombola “in testa” alla linea di trasporto gas e coinvolge le seguenti parti degli AMS: **(Tabella 15)**

Tabella 15: Prova di tenuta

ELEMENTO VERIFICATO	IDONEO	NON IDONEO
Pompa di prelievo	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Gruppo elettrovalvole	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Linea zero e span	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Sistema disidratante	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Grafico 3: Test di tenuta



8.1.7 Controllo di zero e span

I controlli di zero e span sono stati eseguiti in data 14/12/2021 dal personale del Gruppo CSA, nella **Tabella 16** vengono riportati gli esiti dei test.

Tabella 16: Controllo di zero e span

ELEMENTO VERIFICATO	TEST DI ZERO		TEST DI SPAN	
	POSITIVO	NEGATIVO	POSITIVO	NEGATIVO
Protossido di azoto (N ₂ O)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Monossido di azoto (NO)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Biossido di azoto (NO ₂)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Ammoniaca (NH ₃)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Di seguito viene riportata la tabella con i dati dei test di Zero & Span condotti sugli analizzatori, lo Scarto % è ottenuto secondo la seguente formula:

$$Scarto\% = \frac{|VL - CR| \times 100}{FS}$$

VL = Valore letto in ppm

CR = Concentrazione del materiale di riferimento in ppm

FS = Fondo scala dello strumento utilizzato in ppm

Tabella 17: Dati dei test di Zero & Span

Analizzatore:	Grandezza misurata:	Unità di misura:	Concentrazione del materiale di riferimento:	Valore letto:	Scarto % :
AR193	Protossido di azoto [N ₂ O]	ppm	0	0	0
			0	0	0
			0	0	0
			0	0	0
			0	0	0
			397	406,3	2,3
			397	406,3	2,3
			397	406,3	2,3
			397	406,3	2,3
			397	406,3	2,3
AR193	Monossido di azoto [NO]	ppm	0	0,2	0,014
			0	0,2	0,014
			0	0,2	0,014
			0	0,2	0,014
			0	0,2	0,014
			802	817,2	1,1
			802	817,2	1,1
			802	817,2	1,1
			802	817,2	1,1
			802	817,2	1,1
AR193	Ossidi di azoto [NO ₂]	ppm	0	0	0
			0	0	0
			0	0	0
			0	0	0
			0	0	0
			83,5	83,1	0,4
			83,5	83,1	0,4
			83,5	83,1	0,4
			83,5	83,1	0,4
			83,5	83,1	0,4
AR193	Ammoniaca [NH ₃]	ppm	0	0	0
			0	0	0
			0	0	0
			0	0	0
			0	0	0
			15,9	15,9	0
			15,9	15,9	0
			15,9	15,9	0
			15,9	15,9	0
			15,9	15,9	0

8.1.8 Interferenze

Per quanto riguarda le interferenze non si è ritenuto opportuno eseguire delle prove aggiuntive, poiché la composizione del gas non è differente da quella testata in fase di QAL1, pertanto non si ritengono significative a livello di concentrazioni.

8.1.9 Deriva di zero e span (audit)

Periodicamente il Committente fa eseguire controlli ad Azienda specializzata, la documentazione è a disposizione presso il Committente.

8.1.10 Tempo di risposta

Il Tempo di risposta è stato verificato in campo con l'ausilio di gas standard di riferimento così come indicato dalla norma UNI EN 15267-3 2007.

Tabella 18: Tempo di risposta

ELEMENTO VERIFICATO	ESITO VERIFICA		
	POSITIVO	NEGATIVO	NOTE
Protossido di azoto (N ₂ O)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Monossido di azoto (NO)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Biossido di azoto (NO ₂)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Ammoniaca (NH ₃)	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	

Tabella 19: Tempo di risposta in salita (Rise Time)

<i>Analizzatore</i>	<i>Parametro</i>	<i>Tempo di ritardo (sec)</i>	<i>Tempo di salita (sec)</i>	<i>Tempo di risposta (sec)</i>	<i>Esito</i>
AR293	Protossido di azoto (N ₂ O)	21,5	98,1	119,6	Positivo
AR293	Monossido di azoto (NO)	14,9	164,6	179,5	Positivo
AR293	Biossido di azoto (NO ₂)	17,8	152,4	170,2	Positivo
AR293	Ammoniaca (NH ₃)	32,1	144,0	176,2	Positivo

Tabella 20: Tempo di risposta in discesa (Fall Time)

<i>Analizzatore</i>	<i>Parametro</i>	<i>Tempo di ritardo (sec)</i>	<i>Tempo di salita (sec)</i>	<i>Tempo di risposta (sec)</i>	<i>Esito</i>
AR293	Protossido di azoto (N ₂ O)	17,6	121,6	139,2	Positivo
AR293	Monossido di azoto (NO)	20,5	146,1	166,6	Positivo
AR293	Biossido di azoto (NO ₂)	12,7	181,9	194,7	Positivo
AR293	Ammoniaca (NH ₃)	53,5	235,3	288,7	Positivo

I tempi di risposta sono stati confrontati con i dati indicati nella “*Table 1 – Performance criteria for gas monitoring AMS in laboratory tests*” della norma EN 15267-3:2007, di seguito riportiamo uno stralcio (Figura 6) riguardanti le parti di nostro interesse e le elaborazioni grafiche ottenute dai test.

Figura 4: stralcio tabella riportata nella norma

EN 15267-3:2007 (E)

Table 1 — Performance criteria for gas monitoring AMS in laboratory tests

Performance characteristic	Performance criteria		Test in sub-clause
	Gases except O ₂	O ₂	
Response time	≤ 200 s ≤ 400 s for NH ₃ , HCl and HF	≤ 200 s	10.9

8.1.11 Rapporto guasti

Il manuale SME adottato dall'azienda prevede la compilazione di modulistica cartacea per la segnalazione di eventuali malfunzionamenti o guasti.

Tale modulistica è archiviata e a disposizione presso l'impianto.

8.2 QAL2 Linearità

Per eseguire la linearità è necessario determinare una linea di regressione tra i dati registrati dall'AMS e quelli del SRM; per fare questo occorre utilizzare un materiale di riferimento a concentrazioni diverse tra loro: si eseguono misure a inserire concentrazioni studiate (Es: 0%, 20%, 40%, 60% e 80%) di 2 volte il limite di emissione.

Le prove sono state eseguite prima del test QAL2 da tecnici di altra azienda in accordo con la Committente con esito positivo.

I risultati sono a disposizione presso gli archivi del Committente, riassumiamo le risultanze in **Tabella 21**.

Tabella 21: Risultati Linearità

PARAMETRO	STRUMENTO	CAMPO DI MISURA	U.M.	RESIDUO MAX (%)	ESITO
Protossido di azoto (N ₂ O)	AR293	0 - 400/2000	ppm	1,04	PASS
Monossido di azoto (NO)	AR293	0 - 150/1000	ppm	0,83	PASS
Biossido di azoto (NO ₂)	AR293	0 - 100/500	ppm	1,011	PASS
Ammoniaca (NH ₃)	AR293	0 - 20/50	ppm	0,76	PASS

Se il residuo massimo percentuale è < del 5%, l'esito è Positivo.

8.3 QAL2: Taratura e convalida

Tabella 22: Nuova funzione di taratura

UHDE1 - AR293

<i>Parametro</i>	<i>Tipo Curva</i>	<i>Esito Test QAL 2</i>	<i>Nuova funzione di taratura</i>	
			<i>b (pendenza)</i>	<i>a (intersezione)</i>
<i>Protossido di azoto (N₂O)</i>	B	<i>Positivo</i>	1,0	0,0
<i>Protossido di azoto (N₂O)</i>	C	<i>Positivo</i>	0,97	22
<i>Ammoniaca (NH₃)</i>	C	<i>Positivo</i>	1,1	-1,1
<i>Ossidi di azoto (NO_x) espressi come NO₂</i>	B	<i>Positivo</i>	1,1	0,0
<i>Ossidi di azoto (NO_x) espressi come NO₂</i>	C	<i>Positivo</i>	0,97	9,7

Tabella 23: Caratteristiche della funzione di taratura

UHDE1 - AR293

<i>Parametro</i>	<i>Intervallo di taratura</i>			<i>Intervallo di confidenza sperimentale</i>	
	<i>U.M.</i>	<i>da:</i>	<i>a:</i>	<i>% ELV</i>	<i>assoluto (mg/Nm³_{s,rif})</i>
<i>Protossido di azoto (N₂O)</i>	<i>mg/Nm³</i>	0,0	391	2,8	6,8
<i>Protossido di azoto (N₂O)</i>	<i>mg/Nm³</i>	0,0	717	2,5	6,2
<i>Ammoniaca (NH₃)</i>	<i>mg/Nm³</i>	0,0	12	4,6	0,46
<i>Ossidi di azoto (NO_x) espressi come NO₂</i>	<i>mg/Nm³</i>	0,0	165	4,0	16
<i>Ossidi di azoto (NO_x) espressi come NO₂</i>	<i>mg/Nm³</i>	0,0	897	3,9	15

9. ELABORAZIONI QAL2

Di seguito sono riportate le elaborazioni grafiche delle nuove funzioni di taratura per ogni singolo inquinante.

Tutte le elaborazioni restituiscono esito positivo come riportato nel paragrafo 8.3.

I dati utilizzati sono riferiti all'orario indicato nell' AMS.

ELABORAZIONE DATI SECONDO UNI EN 14181:2015

Quality Assurance Level 2

Protossido di azoto (N₂O)

Committente:
Punto di emissione:
Analizzatore:
Parametro sottoposto a prova:
N° prove:

Yara Italia S.p.A. Via Baiona, 107/ 111 - 48100 Ravenna (RA)
UHDE1 - AR293
MCA 04 - Dr Fodish
Protossido di azoto (N₂O)
25

Unità ingegneristiche

Inizio scala analizzatore: **0 mg/Nm³**
Fondo scala analizzatore: **785 mg/Nm³**

CAMPIONAMENTO		SISTEMA DI RIFERIMENTO (SRM)						SISTEMA AUTOMATICO DI MISURA (AMS)						SCOSTAMENTO			
Data inizio campionamento:	Durata (minuti)	y _i (mg/Nm ³)	T °C	P mbar	H ₂ O %(v/v)	O ₂ %(v/v)	y _{i,s,rif} (mg/Nm ³ _{s,rif})	x _i mg/Nm ³	y _i (mg/Nm ³)	T °C	P mbar	H ₂ O %(v/v)	O ₂ %(v/v)	y _{i,s,rif} (mg/Nm ³ _{s,rif})	D _i (mg/Nm ³ _{s,rif})	(D _i -D _{medio}) ² (mg/Nm ³ _{s,rif}) ²	
14/12/2021 13:00	60	346					346	330	344					344	2,1	1,3	
14/12/2021 14:00	60	342					342	328	341					341	0,40	0,34	
14/12/2021 15:00	60	347					347	328	341					341	5,7	22	
14/12/2021 16:00	60	345					345	326	339					339	6,3	28	
14/12/2021 17:00	60	344					344	329	342					342	2,3	1,7	
15/12/2021 07:00	60	350					350	338	352					352	-1,3	5,3	
15/12/2021 08:00	60	353					353	338	352					352	0,77	0,046	
15/12/2021 09:00	60	351					351	339	352					352	-1,3	5,4	
15/12/2021 10:00	60	347					347	330	343					343	3,7	7,3	
15/12/2021 14:00	60	342					342	325	338					338	3,3	5,3	
15/12/2021 15:00	60	347					347	327	340					340	6,5	31	
15/12/2021 16:00	60	345					345	328	341					341	3,7	7,2	
15/12/2021 17:00	60	344					344	329	342					342	2,5	2,4	
15/12/2021 18:00	60	343					343	328	341					341	1,8	0,7	
15/12/2021 19:00	60	346					346	325	338					338	8,7	59	
16/12/2021 07:00	60	350					350	338	351					351	-0,68	2,8	
16/12/2021 08:00	60	353					353	342	356					356	-3,0	16	
16/12/2021 09:00	60	351					351	341	354					354	-3,1	17	
16/12/2021 10:00	60	347					347	336	349					349	-2,4	12	
16/12/2021 11:00	60	344					344	334	348					348	-4,2	27	
16/12/2021 12:00	60	344					344	334	347					347	-3,6	21	
16/12/2021 13:00	60	353					353	341	354					354	-1,3	5,0	
16/12/2021 14:00	60	353					353	339	353					353	0,31	0,45	
16/12/2021 15:00	60	347					347	335	348					348	-1,0	3,9	
16/12/2021 16:00	60	347					347	335	348					348	-1,6	6,5	
Media y:		347						Media segnale:		333					Media D:		Σ(D _i -D _{medio}) ²
		347								333					0,98		287

LEGENDA
y_i = i-esimo valore SRM (mg/Nm³ su base umida)
Sd = Deviazione standard degli scostamenti D_i
D_{medio} = media degli scostamenti D_i
y_{i,s,rif} = i-esimo valore SRM in condizioni standard e non riferito all' O₂
σ₀ = Incertezza fornita dal legislatore espressa come % del valore limite (s = P-E/1,9 kv = parametro di test ottenuto da un test χ² con un valore di b del 50%
t 0,95(N - 1) = t di Students calcolato per un livello di fiducia del 95%
y_i,s,rif = i-esimo valore AMS tarato in condizioni standard e non riferito all' O₂
kv = parametro di test ottenuto da un test χ² con un valore di b del 50%
N = Numero di campionamenti accoppiati nelle misure parallele
y_i = i-esimo valore AMS tarato
D_i = y_i,s,rif - y_i,s,rif

ELABORAZIONE DATI SECONDO UNI EN 14181:2015

Quality Assurance Level 2

Protossido di azoto (N₂O)

Equazione della funzione di taratura:

$$\hat{y}_i = 1,04 x_i + 0,00$$

Tipo Elaborazione: B

yi,s,rif,max-yi,s,rif,min	12	mg/Nm ³
yi,s,rif,min	342	mg/Nm ³
Valore limite in emissione (ELV)	247	mg/Nm ³ _{s,rif}
P * ELV	12	mg/Nm ³ _{s,rif}
15% ELV	37	mg/Nm ³ _{s,rif}
Limite intervallo di confidenza (P)	5	%
Intervallo di confidenza sperimentale % ELV	2,8	%
Intervallo di confidenza sperimentale assoluto	6,8	mg/Nm ³ _{s,rif}
Segnale analizzatore a zero	0,00	mg/Nm ³
Ossigeno di riferimento	0	% (v/v)

Range di taratura valido:

$$0,00 \leq \hat{y}_{s,rif} \leq 391$$

Test di variabilità	Esito Test
S _d = 3,5	POSITIVO
k _v = 0,99	
σ ₀ = 6,3	
σ ₀ ·k _v = 6,2	

LEGENDA

yi = i-esimo valore SRM (mg/Nm³ su base umida)
S_d = Deviazione standard degli scostamenti Di
D_{medio} = media degli scostamenti Di
yi,s,rif = i-esimo valore SRM in condizioni standard e non riferito all' O₂

σ₀ = Incertezza fornita dal legislatore espressa come % del valore limite (s = P·E/1,96)
t_{0,95(N-1)} = t di Students calcolato per un livello di fiducia del 95%
ŷi,s,rif = i-esimo valore AMS tarato in condizioni standard e non riferito all' O₂
k_v = parametro di test ottenuto da un test χ² con un valore di b del 50%

N = Numero di campionamenti accoppiati nelle misure parallele
ŷi = i-esimo valore AMS tarato
Di = yi,s,rif - ŷi,s,rif

ELABORAZIONE DATI SECONDO UNI EN 14181:2015

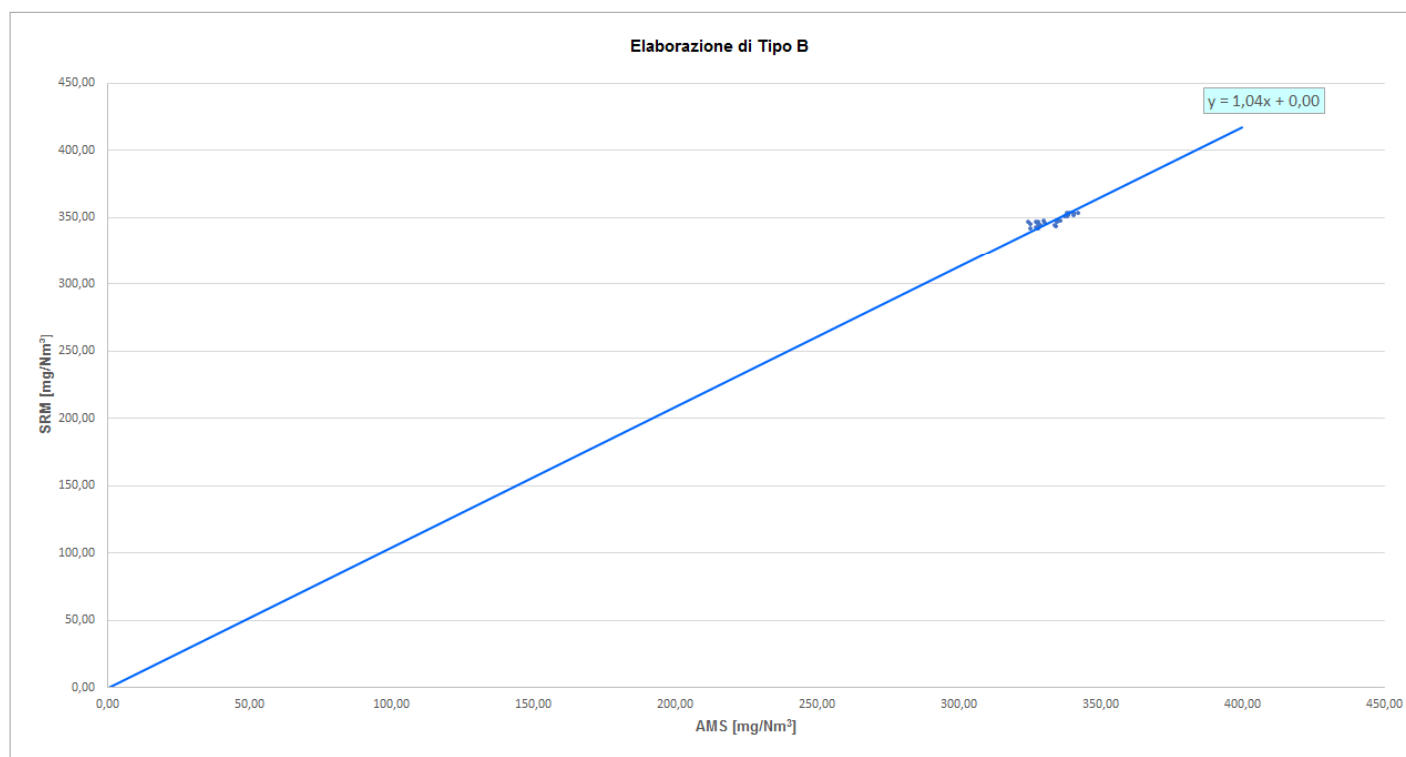
Quality Assurance Level 2

Protossido di azoto (N₂O)

Committente: **Yara Italia S.p.A. Via Baiona, 107/ 111 - 48100 Ravenna (RA)**
Punto di emissione: **UHDE1 - AR293**
Analizzatore: **MCA 04 - Dr Födish**
Parametro sottoposto a prova: **Protossido di azoto (N₂O)**
N° prove: **25**

Unità ingegneristiche

Inizio scala analizzatore: **0 mg/Nm³**
Fondo scala analizzatore: **785 mg/Nm³**



pag. 44 di 72

Gruppo C.S.A. S.p.A.

Via al Torrente 22
47923 Rimini - RN

telefono +39 0541 791050
telefax +39 0541 791045

www.csaricerche.com
info@csaricerche.com

Codice Fiscale - Partita Iva – Iscrizione al registro Imprese di Rimini al n. 03231410402 - Capitale Sociale € 1.050.000,00 i.v.

Pag. 44 di 72

ELABORAZIONE DATI SECONDO UNI EN 14181:2015

Quality Assurance Level 2

Protossido di azoto (N₂O)

Committente: **Yara Italia S.p.A. Via Baiona, 107/ 111 - 48100 Ravenna (RA)**
Punto di emissione: **UHDE1 - AR293**
Analizzatore: **MCA 04 - Dr Födish**
Parametro sottoposto a prova: **Protossido di azoto (N₂O)**
N° prove: **25**

Unità ingegneristiche
Inizio scala analizzatore: **0 mg/Nm³**
Fondo scala analizzatore: **785 mg/Nm³**

CAMPIONAMENTO		SISTEMA DI RIFERIMENTO (SRM)						SISTEMA AUTOMATICO DI MISURA (AMS)						SCOSTAMENTO			
Data inizio campionamento:	Durata (minuti)	y _i (mg/Nm ³)	T °C	P mbar	H ₂ O %(v/v)	O ₂ %(v/v)	y _{i,s,rif} (mg/Nm ³ _{s,rif})	x _i mg/Nm ³	y _i (mg/Nm ³)	T °C	P mbar	H ₂ O %(v/v)	O ₂ %(v/v)	y _{i,s,rif} (mg/Nm ³ _{s,rif})	D _i (mg/Nm ³ _{s,rif})	(D _i -D _{medio}) ² (mg/Nm ³ _{s,rif}) ²	
14/12/2021 13:00	60	346					346	330	343					343	2,7	0,96	
14/12/2021 14:00	60	342					342	328	341					341	0,83	0,83	
14/12/2021 15:00	60	347					347	328	341					341	6,1	19	
14/12/2021 16:00	60	345					345	326	338					338	6,5	23	
14/12/2021 17:00	60	344					344	329	342					342	2,8	1,1	
15/12/2021 07:00	60	350					350	338	351					351	-0,19	3,7	
15/12/2021 08:00	60	353					353	338	351					351	1,9	0,029	
15/12/2021 09:00	60	351					351	339	351					351	-0,17	3,6	
15/12/2021 10:00	60	347					347	330	343					343	4,3	6,3	
15/12/2021 14:00	60	342					342	325	338					338	3,5	3,2	
15/12/2021 15:00	60	347					347	327	340					340	6,9	27	
15/12/2021 16:00	60	345					345	328	341					341	4,1	5,6	
15/12/2021 17:00	60	344					344	329	341					341	3,0	1,6	
15/12/2021 18:00	60	343					343	328	340					340	2,2	0,25	
15/12/2021 19:00	60	346					346	325	337					337	8,9	51	
16/12/2021 07:00	60	350					350	338	350					350	0,40	1,8	
16/12/2021 08:00	60	353					353	342	354					354	-1,6	11	
16/12/2021 09:00	60	351					351	341	353					353	-1,8	13	
16/12/2021 10:00	60	347					347	336	348					348	-1,5	10	
16/12/2021 11:00	60	344					344	334	347					347	-3,4	26	
16/12/2021 12:00	60	344					344	334	346					346	-2,8	20	
16/12/2021 13:00	60	353					353	341	353					353	0,040	2,9	
16/12/2021 14:00	60	353					353	339	351					351	1,5	0,063	
16/12/2021 15:00	60	347					347	335	347					347	-0,080	3,3	
16/12/2021 16:00	60	347					347	335	347					347	-0,67	5,8	
Valore di zero	-	0,00					0,00	0,00	22					22	-	-	
Valore di Span	-	630					630	648	652					652	-	-	
Media y:		Media y:						Media segnale:						Media D _i :		Σ(D _i -D _{medio}) ²	
		345						332						1,7		241	

LEGENDA
y_i = i-esimo valore SRM (mg/Nm³ su base umida)
Sd = Deviazione standard degli scostamenti D_i
D_{medio} = media degli scostamenti D_i

y_{i,s,rif} = i-esimo valore SRM in condizioni standard e non riferito all' O₂
s₀ = Incertezza fornita dal legislatore espressa come % del valore limite (s = P·E/1,9
t 0,95(N - 1) = t di Students calcolato per un livello di fiducia del 95%

y_{i,s,rif} = i-esimo valore AMS tarato in condizioni standard e non riferito all' O₂
kv = parametro di test ottenuto da un test x₂ con un valore di b del 50%
N = Numero di campionamenti accoppiati nelle misure parallele

y_i = i-esimo valore AMS tarato
D_i = y_{i,s,rif} - y_{i,s,rif}

Pag. 45 di 72

Pag. 45 di 72

Gruppo C.S.A. S.p.A.

Via al Torrente 22
47923 Rimini - RN

telefono +39 0541 791050
telex +39 0541 791045

www.csaricerche.com
info@csaricerche.com

Codice Fiscale - Partita Iva – Iscrizione al registro Imprese di Rimini al n. 03231410402 - Capitale Sociale € 1.050.000,00 i.v.

ELABORAZIONE DATI SECONDO UNI EN 14181:2015

Quality Assurance Level 2

Protossido di azoto (N₂O)

Equazione della funzione di taratura:

$$\hat{y}_i = 0,97 \cdot x_i + 22$$

Tipo Elaborazione: C

yi,s,rif,max-yi,s,rif,min	630	mg/Nm ³
yi,s,rif,min	0	mg/Nm ³
Valore limite in emissione (ELV)	247	mg/Nm ³ _{s,rif}
P * ELV	12	mg/Nm ³ _{s,rif}
15% ELV	37	mg/Nm ³ _{s,rif}
Limite intervallo di confidenza (P)	5	%
Intervallo di confidenza sperimentale % ELV	2,5	%
Intervallo di confidenza sperimentale assoluto	6,2	mg/Nm ³ _{s,rif}
Segnale analizzatore a zero	0,00	mg/Nm ³
Ossigeno di riferimento	0	% (v/v)

Range di taratura valido:

$$0,00 \leq \hat{y}_{s,rif} \leq 717$$

Test di variabilità	Esito Test
S _d =	3,2
k _v =	0,99
σ ₀ =	6,3
σ ₀ ·k _v =	6,2
POSITIVO	

LEGENDA

yi = i-esimo valore SRM (mg/Nm³ su base umida)
Sd = Deviazione standard degli scostamenti Di
Dmedio = media degli scostamenti Di
yi,s,rif = i-esimo valore SRM in condizioni standard e non riferito all' O₂

σ₀ = Incertezza fornita dal legislatore espressa come % del valore limite (s = P·E/1,96)
t 0,95(N - 1) = t di Students calcolato per un livello di fiducia del 95%
ŷi,s,rif = i-esimo valore AMS tarato in condizioni standard e non riferito all' O₂
kv = parametro di test ottenuto da un test χ² con un valore di b del 50%

N = Numero di campionamenti accoppiati nelle misure parallele
ŷi = i-esimo valore AMS tarato
Di = yi,s,rif - ŷi,s,rif

ELABORAZIONE DATI SECONDO UNI EN 14181:2015

Quality Assurance Level 2

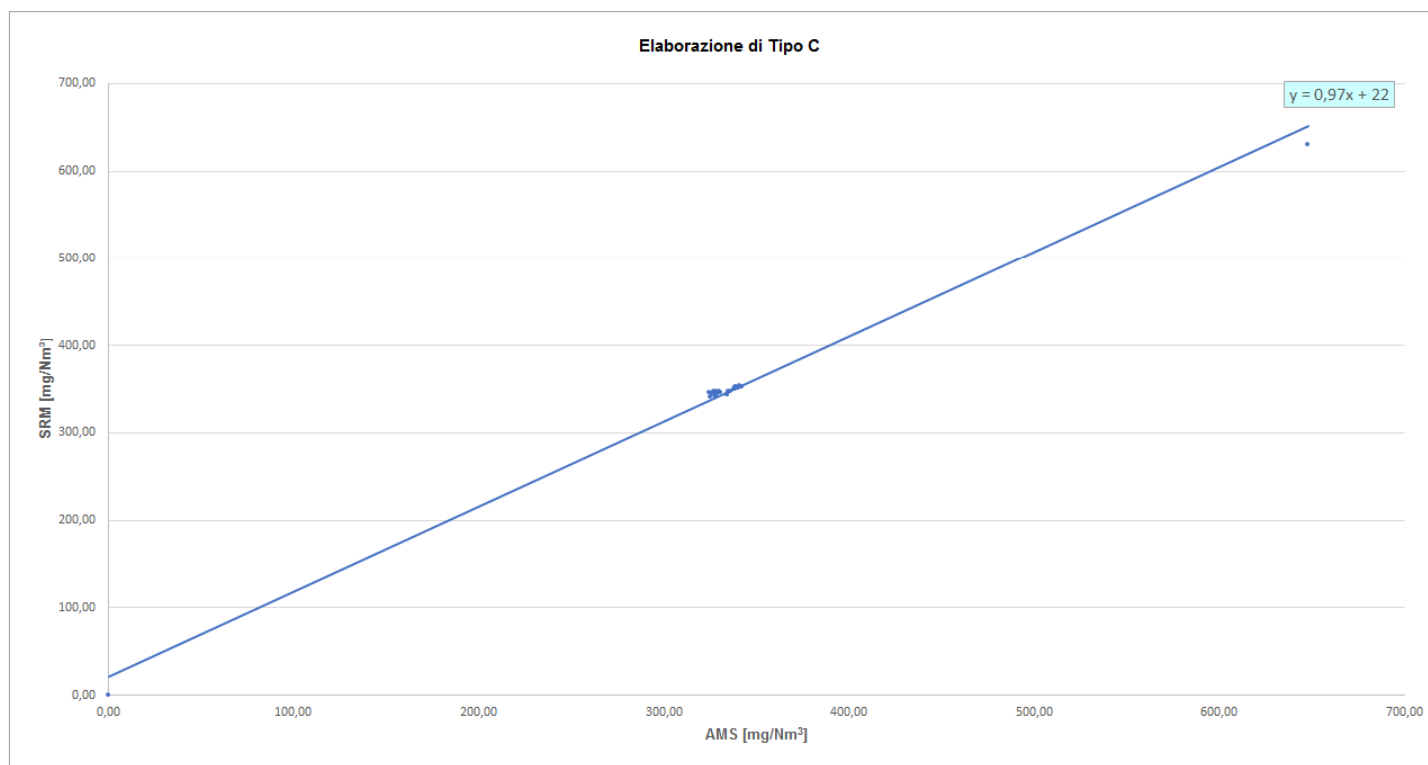
Protossido di azoto (N₂O)

Committente:
Punto di emissione:
Analizzatore:
Parametro sottoposto a prova:
N° prove:

Yara Italia S.p.A. Via Baiona, 107/ 111 - 48100 Ravenna (RA)
UHDE1 - AR293
MCA 04 - Dr Födish
Protossido di azoto (N₂O)
25

Unità ingegneristiche

Inizio scala analizzatore: **0 mg/Nm³**
Fondo scala analizzatore: **785 mg/Nm³**



ELABORAZIONE DATI SECONDO UNI EN 14181:2015

Quality Assurance Level 2

Ammoniaca (NH3)

Committente: **Yara Italia S.p.A. Via Baiona, 107/ 111 - 48100 Ravenna (RA)**
Punto di emissione: **UHDE1 - AR293**
Analizzatore: **MCA 04 - Dr Födish**
Parametro sottoposto a prova: **Ammoniaca (NH3)**
N° prove: **25**

Unità ingegneristiche
Inizio scala analizzatore: **0 mg/Nm³**
Fondo scala analizzatore: **15 mg/Nm³**

CAMPIONAMENTO		SISTEMA DI RIFERIMENTO (SRM)						SISTEMA AUTOMATICO DI MISURA (AMS)						SCOSTAMENTO					
Data inizio campionamento:	Durata (minuti)	y _i (mg/Nm ³)	T °C	P mbar	H ₂ O %(v/v)	O ₂ %(v/v)	y _{i,s,rif} (mg/Nm ³ _{s,rif})	x _i mg/Nm ³	y _i (mg/Nm ³)	T °C	P mbar	H ₂ O %(v/v)	O ₂ %(v/v)	ŷ _{i,s,rif} (mg/Nm ³ _{s,rif})	D _i (mg/Nm ³ _{s,rif})	(D _i -D _{medio}) ² (mg/Nm ³ _{s,rif}) ²			
14/12/2021 13:00	60	0,051					0,050	1,5	0,51					0,51	-0,46	0,17			
14/12/2021 14:00	60	0,051					0,050	1,4	0,42					0,42	-0,37	0,10			
14/12/2021 15:00	60	0,051					0,050	1,4	0,37					0,37	-0,32	0,073			
14/12/2021 16:00	60	0,051					0,050	1,3	0,31					0,31	-0,26	0,044			
14/12/2021 17:00	60	0,051					0,050	1,3	0,22					0,22	-0,17	0,014			
15/12/2021 07:00	60	0,051					0,050	1,2	0,14					0,14	-0,09	0,0016			
15/12/2021 08:00	60	0,051					0,050	1,1	0,065					0,07	-0,02	0,0009			
15/12/2021 09:00	60	0,051					0,050	1,2	0,12					0,12	-0,07	0,00040			
15/12/2021 10:00	60	0,051					0,050	1,3	0,25					0,25	-0,20	0,023			
15/12/2021 14:00	60	0,15					0,15	1,2	0,11					0,11	0,04	0,008			
15/12/2021 15:00	60	0,25					0,25	1,2	0,11					0,11	0,14	0,036			
15/12/2021 16:00	60	0,47					0,47	1,1	0,01					0,01	0,46	0,26			
15/12/2021 17:00	60	0,56					0,56	1,1	0,05					0,05	0,51	0,31			
15/12/2021 18:00	60	0,051					0,050	1,1	0,02					0,02	0,03	0,006			
15/12/2021 19:00	60	0,051					0,050	1,3	0,28					0,28	-0,23	0,032			
16/12/2021 07:00	60	0,050					0,050	1,3	0,25					0,25	-0,20	0,023			
16/12/2021 08:00	60	0,050					0,050	1,3	0,29					0,29	-0,24	0,036			
16/12/2021 09:00	60	0,18					0,18	1,3	0,23					0,23	-0,05	0,00000			
16/12/2021 10:00	60	0,50					0,50	1,2	0,21					0,21	0,29	0,12			
16/12/2021 11:00	60	0,27					0,27	1,3	0,23					0,23	0,04	0,008			
16/12/2021 12:00	60	0,050					0,050	1,2	0,20					0,20	-0,15	0,010			
16/12/2021 13:00	60	0,050					0,050	1,2	0,19					0,19	-0,14	0,0081			
16/12/2021 14:00	60	0,050					0,050	1,1	0,092					0,090	-0,04	0,00010			
16/12/2021 15:00	60	0,050					0,050	1,0	-0,018					-0,020	0,070	0,014			
16/12/2021 16:00	60	0,050					0,050	1,0	-0,037					-0,040	0,090	0,020			
Valore di zero	-	0,00					0,00	0,00	-1,1					-1,14	-	-			
Valore di Span	-	11,0					11,00	11,00	10,8					10,80	-	-			
Media y:								Media segnale:								Media D _i :		Σ(D _i -D _{medio}) ²	
		0,53							1,5										

LEGENDA
y_i = i-esimo valore SRM (mg/Nm³ su base umida) y_{i,s,rif} = i-esimo valore SRM in condizioni standard e non riferito all' O₂
Sd = Deviazione standard degli scostamenti D_i s₀ = Incertezza fornita dal legislatore espressa come % del valore limite (s = P-E/1,9 y_{i,s,rif} = i-esimo valore AMS tarato in condizioni standard e non riferito all' O₂
D_{medio} = media degli scostamenti D_i t 0,95(N - 1) = t di Students calcolato per un livello di fiducia del 95% kv = parametro di test ottenuto da un test x2 con un valore di b del 50% N = Numero di campionamenti accoppiati nelle misure parallele D_i = y_{i,s,rif} - y_i,s,rif

ELABORAZIONE DATI SECONDO UNI EN 14181:2015

Quality Assurance Level 2

Ammoniaca (NH₃)

Equazione della funzione di taratura:

$$\hat{y}_i = 1,1 x_i + -1,1$$

Tipo Elaborazione: C

yi,s,rif,max-yi,s,rif,min	11	mg/Nm ³
yi,s,rif,min	0,00	mg/Nm ³
Valore limite in emissione (ELV)	10	mg/Nm ³ _{s,rif}
P * ELV	1,0	mg/Nm ³ _{s,rif}
15% ELV	1,5	mg/Nm ³ _{s,rif}
Limite intervallo di confidenza (P)	10	%
Intervallo di confidenza sperimentale % ELV	4,6	%
Intervallo di confidenza sperimentale assoluto	0,46	mg/Nm ³ _{s,rif}
Segnale analizzatore a zero	0,00	mg/Nm ³
Ossigeno di riferimento	0	% (v/v)

Range di taratura valido:

$$0,00 \leq \hat{y}_{s,rif} \leq 12$$

Test di variabilità	Esito Test
S _d = 0,23	POSITIVO
k _v = 0,99	
σ ₀ = 0,51	
σ ₀ ·k _v = 0,50	

LEGENDA

yi = i-esimo valore SRM (mg/Nm³ su base umida)
S_d = Deviazione standard degli scostamenti Di
Dmedio = media degli scostamenti Di
yi,s,rif = i-esimo valore SRM in condizioni standard e non riferito all' O₂

σ₀ = Incertezza fornita dal legislatore espressa come % del valore limite (s = P-E/1,96)
t 0,95(N - 1) = t di Students calcolato per un livello di fiducia del 95%
ŷi,s,rif = i-esimo valore AMS tarato in condizioni standard e non riferito all' O₂
kv = parametro di test ottenuto da un test χ₂ con un valore di b del 50%

N = Numero di campionamenti accoppiati nelle misure parallele
ŷi = i-esimo valore AMS tarato
Di = yi,s,rif - ŷi,s,rif

ELABORAZIONE DATI SECONDO UNI EN 14181:2015

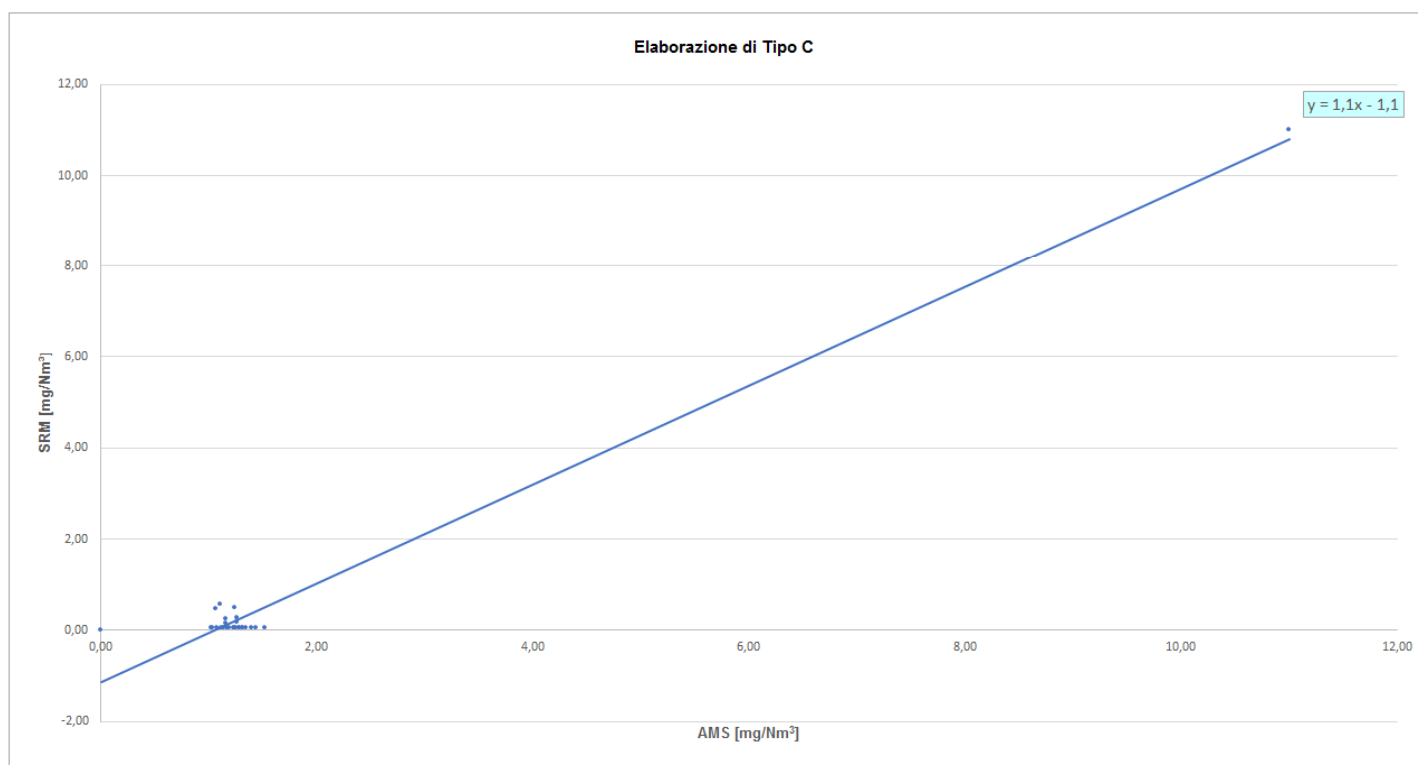
Quality Assurance Level 2

Ammoniaca (NH₃)

Committente: **Yara Italia S.p.A. Via Baiona, 107/ 111 - 48100 Ravenna (RA)**
Punto di emissione: **UHDE1 - AR293**
Analizzatore: **MCA 04 - Dr Födisch**
Parametro sottoposto a prova: **Ammoniaca (NH₃)**
N° prove: **25**

Unità ingegneristiche

Inizio scala analizzatore: **0 mg/Nm³**
Fondo scala analizzatore: **15 mg/Nm³**



ELABORAZIONE DATI SECONDO UNI EN 14181:2015

Quality Assurance Level 2

Ossidi di azoto NOx (espressi come NO2)

Committente:

Yara Italia S.p.A. Via Baiona, 107/ 111 - 48100 Ravenna (RA)

Unità ingegneristiche

Punto di emissione:

UHDE1 - AR293

Analizzatore:

MCA 04 - Dr Fodish

Inizio scala analizzatore:

0 mg/Nm³

Parametro sottoposto a prova:

Ossidi di azoto NOx (espressi come NO2)

Fondo scala analizzatore:

200 mg/Nm³

N° prove:

25

CAMPIONAMENTO		SISTEMA DI RIFERIMENTO (SRM)						SISTEMA AUTOMATICO DI MISURA (AMS)						SCOSTAMENTO		
Data inizio campionamento:	Durata (minuti)	y _i (mg/Nm ³)	T °C	P mbar	H ₂ O %(v/v)	O ₂ %(v/v)	y _{i,s,rif} (mg/Nm ³ _{s,rif})	x _i mg/Nm ³	y _i (mg/Nm ³)	T °C	P mbar	H ₂ O %(v/v)	O ₂ %(v/v)	y _{i,s,rif} (mg/Nm ³ _{s,rif})	D _i (mg/Nm ³ _{s,rif})	(D _i -D _{medio}) ² (mg/Nm ³ _{s,rif}) ²
14/12/2021 13:00	60	138					138	115	121					121	17	300
14/12/2021 14:00	60	128					128	123	129					129	-1,3	1,4
14/12/2021 15:00	60	133					133	122	128					128	5,2	28
14/12/2021 16:00	60	142					142	134	140					140	2,0	4,4
14/12/2021 17:00	60	133					133	138	145					145	-12	137
15/12/2021 07:00	60	118					118	112	118					118	-0,3	0,042
15/12/2021 08:00	60	116					116	115	121					121	-4,9	23
15/12/2021 09:00	60	113					113	113	119					119	-5,2	26
15/12/2021 10:00	60	124					124	109	114					114	9,5	92
15/12/2021 14:00	60	139					139	136	143					143	-3,8	14
15/12/2021 15:00	60	146					146	137	144					144	2,6	7,0
15/12/2021 16:00	60	142					142	143	150					150	-8,2	66
15/12/2021 17:00	60	139					139	138	145					145	-5,5	30
15/12/2021 18:00	60	127					127	137	144					144	-17	295
15/12/2021 19:00	60	154					154	127	134					134	20	403
16/12/2021 07:00	60	108					108	107	112					112	-3,8	13
16/12/2021 08:00	60	110					110	103	109					109	1,1	1,5
16/12/2021 09:00	60	115					115	107	113					113	2,0	4,2
16/12/2021 10:00	60	116					116	109	114					114	1,5	2,7
16/12/2021 11:00	60	122					122	110	116					116	6,4	42
16/12/2021 12:00	60	122					122	121	127					127	-4,9	23
16/12/2021 13:00	60	124					124	117	122					122	1,3	2,0
16/12/2021 14:00	60	133					133	120	126					126	7,0	50
16/12/2021 15:00	60	134					134	131	138					138	-3,7	13
16/12/2021 16:00	60	130					130	131	138					138	-7,5	54
Media y:		Media segnale:												Media D:		Σ(D _i -D _{medio}) ²
128		122												-0,095		1633

LEGENDA

y_i = i-esimo valore SRM (mg/Nm³ su base umida)

y_{i,s,rif} = i-esimo valore SRM in condizioni standard e non riferito all' O₂

Sd = Deviazione standard degli scostamenti Di

σ₀ = Incertezza fornita dal legislatore espressa come % del valore limite (s = P-E/1,9 kv = parametro di test ottenuto da un test χ² con un valore di b del 50%

D_{medio} = media degli scostamenti Di

t_{0,95(N-1)} = t di Students calcolato per un livello di fiducia del 95%

y_{i,s,rif} = i-esimo valore AMS tarato in condizioni standard e non riferito all' O₂

N = Numero di campionamenti accoppiati nelle misure parallele

y_i = i-esimo valore AMS tarato

Di = y_{i,s,rif} - y_{i,s,rif}

ELABORAZIONE DATI SECONDO UNI EN 14181:2015

Quality Assurance Level 2

Ossidi di azoto NOx (espressi come NO2)

Equazione della funzione di taratura:

$$\hat{y}_i = 1,1 x_i + 0,0$$

Tipo Elaborazione: B

yi,s,rif,max-yi,s,rif,min	45	mg/Nm ³
yi,s,rif,min	108	mg/Nm ³
Valore limite in emissione (ELV)	400	mg/Nm ³ _{s,rif}
P * ELV	80	mg/Nm ³ _{s,rif}
15% ELV	60	mg/Nm ³ _{s,rif}
Limite intervallo di confidenza (P)	20	%
Intervallo di confidenza sperimentale % ELV	4,0	%
Intervallo di confidenza sperimentale assoluto	16	mg/Nm ³ _{s,rif}
Segnale analizzatore a zero	0,00	mg/Nm ³
Ossigeno di riferimento	0	% (v/v)

Range di taratura valido:

$$0,0 \leq \hat{y}_{s,rif} \leq 165$$

Test di variabilità	Esito Test
S _d =	8,2
k _v =	0,99
σ ₀ =	41
σ ₀ ·k _v =	40
POSITIVO	

LEGENDA

y_i = i-esimo valore SRM (mg/Nm³ su base umida)

S_d = Deviazione standard degli scostamenti Di

D_{medio} = media degli scostamenti Di

y_{i,s,rif} = i-esimo valore SRM in condizioni standard e non riferito all' O₂

σ₀ = Incertezza fornita dal legislatore espressa come % del valore limite (s = P-E/1,96)

t 0,95(N - 1) = t di Students calcolato per un livello di fiducia del 95%

y_{i,s,rif} = i-esimo valore AMS tarato in condizioni standard e non riferito all' O₂

k_v = parametro di test ottenuto da un test χ² con un valore di b del 50%

N = Numero di campionamenti accoppiati nelle misure parallele

y_i = i-esimo valore AMS tarato

Di = y_{i,s,rif} - y_{i,s,rif}

ELABORAZIONE DATI SECONDO UNI EN 14181:2015

Quality Assurance Level 2

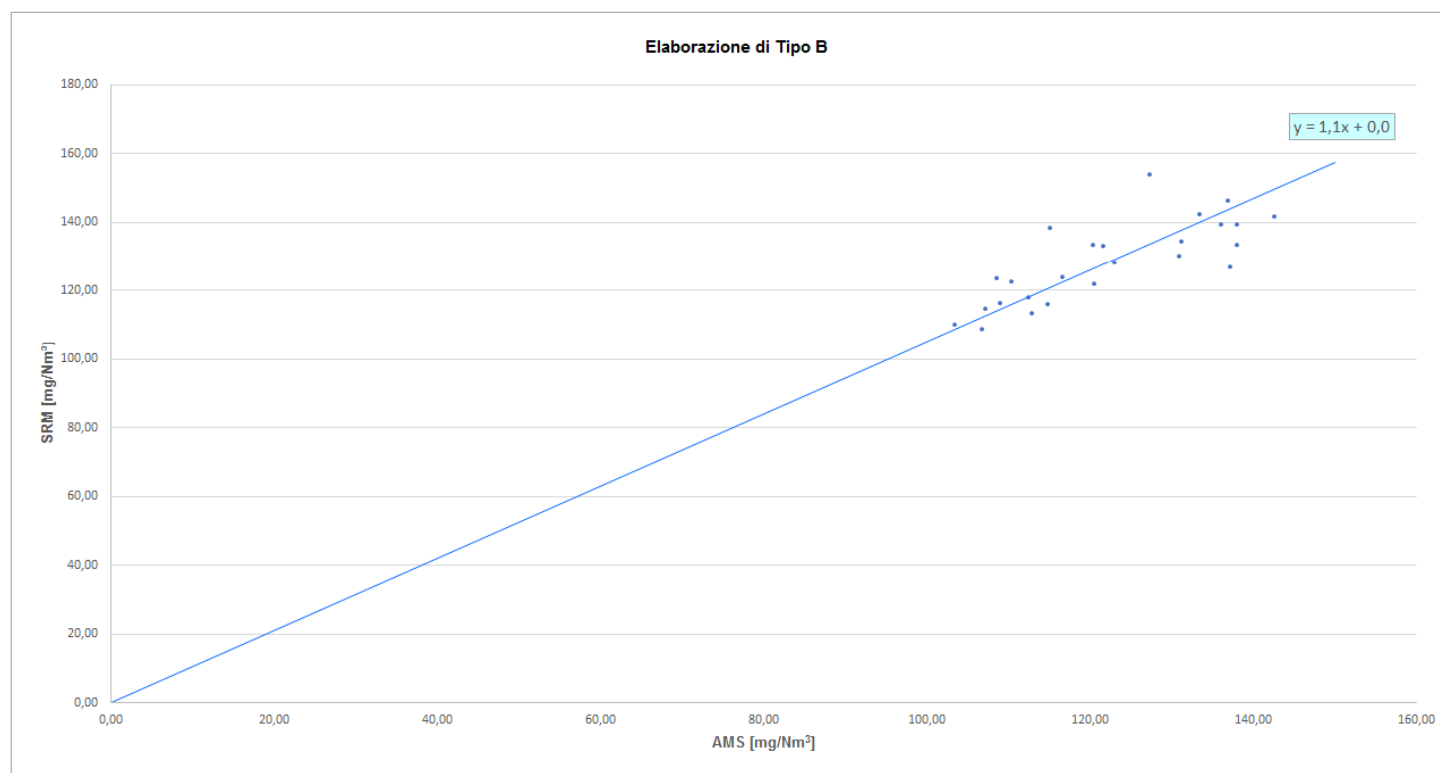
Ossidi di azoto NOx (espressi come NO2)

Committente:
Punto di emissione:
Analizzatore:
Parametro sottoposto a prova:
N° prove:

Yara Italia S.p.A. Via Baiona, 107/ 111 - 48100 Ravenna (RA)
UHDE1 - AR293
MCA 04 - Dr Födisch
Ossidi di azoto NOx (espressi come NO2)
25

Unità ingegneristiche

Inizio scala analizzatore: **0 mg/Nm³**
Fondo scala analizzatore: **200 mg/Nm³**



ELABORAZIONE DATI SECONDO UNI EN 14181:2015

Quality Assurance Level 2

Ossidi di azoto NOx (espressi come NO2)

Committente: **Yara Italia S.p.A. Via Baiona, 107/ 111 - 48100 Ravenna (RA)**
Punto di emissione: **UHDE1 - AR293**
Analizzatore: **MCA 04 - Dr Födisch**
Parametro sottoposto a prova: **Ossidi di azoto NOx (espressi come NO2)**
N° prove: **25**

Unità ingegneristiche

Inizio scala analizzatore: **0 mg/Nm³**
Fondo scala analizzatore: **1026 mg/Nm³**

CAMPIONAMENTO		SISTEMA DI RIFERIMENTO (SRM)						SISTEMA AUTOMATICO DI MISURA (AMS)						SCOSTAMENTO		
Data inizio campionamento:	Durata (minuti)	y _i (mg/Nm ³)	T °C	P mbar	H ₂ O %(v/v)	O ₂ %(v/v)	y _{i,s,rif} (mg/Nm ³ _{s,rif})	x _i mg/Nm ³	y _i (mg/Nm ³)	T °C	P mbar	H ₂ O %(v/v)	O ₂ %(v/v)	y _{i,s,rif} (mg/Nm ³ _{s,rif})	D _i (mg/Nm ³ _{s,rif})	(D _i -D _{medio}) ² (mg/Nm ³ _{s,rif}) ²
14/12/2021 13:00	60	138					138	115	121					121	17	280
14/12/2021 14:00	60	128					128	123	129					129	-0,71	1,3
14/12/2021 15:00	60	133					133	122	127					127	5,7	28
14/12/2021 16:00	60	142					142	134	139					139	3,5	9,24
14/12/2021 17:00	60	133					133	138	143					143	-10	108
15/12/2021 07:00	60	118					118	112	118					118	-0,60	1,0
15/12/2021 08:00	60	116					116	115	121					121	-5,0	29
15/12/2021 09:00	60	113					113	113	119					119	-5,5	35
15/12/2021 10:00	60	124					124	109	115					115	8,9	72
15/12/2021 14:00	60	139					139	136	141					141	-2,2	6,6
15/12/2021 15:00	60	146					146	137	142					142	4,3	15
15/12/2021 16:00	60	142					142	143	148					148	-6,0	41
15/12/2021 17:00	60	139					139	138	143					143	-3,7	17
15/12/2021 18:00	60	127					127	137	142					142	-16	253
15/12/2021 19:00	60	154					154	127	133					133	21	421
16/12/2021 07:00	60	108					108	107	113					113	-4,5	25
16/12/2021 08:00	60	110					110	103	110					110	0,080	0,12
16/12/2021 09:00	60	115					115	107	113					113	1,2	0,61
16/12/2021 10:00	60	116					116	109	115					115	0,94	0,27
16/12/2021 11:00	60	122					122	110	116					116	5,9	30
16/12/2021 12:00	60	122					122	121	126					126	-4,6	25
16/12/2021 13:00	60	124					124	117	122					122	1,4	0,90
16/12/2021 14:00	60	133					133	120	126					126	7,3	47
16/12/2021 15:00	60	134					134	131	137					137	-2,4	8,0
16/12/2021 16:00	60	130					130	131	136					136	-6,2	44
Valore di zero	-	0,00					0,00	0,00	9,7					9,70	-	-
Valore di Span	-	815,00					815,00	834,00	815,7					815,73	-	-
Media y _i :		Media segnale:												Media D _i : Σ(D _i -D _{medio}) ²		
149		144												0,42 1498		

LEGENDA
y_i = i-esimo valore SRM (mg/Nm³ su base umida)
Sd = Deviazione standard degli scostamenti D_i
D_{medio} = media degli scostamenti D_i
y_{i,s,rif} = i-esimo valore SRM in condizioni standard e non riferito all' O₂
σ₀ = Incertezza fornita dal legislatore espressa come % del valore limite (s = P-E/1,9 kv = parametro di test ottenuto da un test x2 con un valore di b del 50%
t 0,95(N - 1) = t di Students calcolato per un livello di fiducia del 95%
N = Numero di campionamenti accoppiati nelle misure parallele
y_i = i-esimo valore AMS tarato in condizioni standard e non riferito all' O₂
D_i = y_i,s,rif - y_i,s,rif
N = Numero di campionamenti accoppiati nelle misure parallele

ELABORAZIONE DATI SECONDO UNI EN 14181:2015

Quality Assurance Level 2

Ossidi di azoto NOx (espressi come NO2)

Equazione della funzione di taratura:

$$\hat{y}_i = 0,97 x_i + 9,7$$

Tipo Elaborazione: C

yi,s,rif,max-yi,s,rif,min	815	mg/Nm ³
yi,s,rif,min	0	mg/Nm ³
Valore limite in emissione (ELV)	400	mg/Nm ³ _{s,rif}
P * ELV	80	mg/Nm ³ _{s,rif}
15% ELV	60	mg/Nm ³ _{s,rif}
Limite intervallo di confidenza (P)	20	%
Intervallo di confidenza sperimentale % ELV	3,9	%
Intervallo di confidenza sperimentale assoluto	15	mg/Nm ³ _{s,rif}
Segnale analizzatore a zero	0,00	mg/Nm ³
Ossigeno di riferimento	0	% (v/v)

Range di taratura valido:

$$0,00 \leq \hat{y}_{s,rif} \leq 897$$

Test di variabilità	Esito Test
S _d = 7,9	POSITIVO
k _v = 0,99	
σ ₀ = 41	
σ ₀ ·k _v = 40	

LEGENDA

yi = i-esimo valore SRM (mg/Nm³ su base umida)
Sd = Deviazione standard degli scostamenti Di
Dmedio = media degli scostamenti Di
yi,s,rif = i-esimo valore SRM in condizioni standard e non riferito all' O₂

σ₀ = Incertezza fornita dal legislatore espressa come % del valore limite (s = P·E/1,96)
t 0,95(N - 1) = t di Students calcolato per un livello di fiducia del 95%
ŷi,s,rif = i-esimo valore AMS tarato in condizioni standard e non riferito all' O₂
kv = parametro di test ottenuto da un test χ₂ con un valore di b del 50%

N = Numero di campionamenti accoppiati nelle misure parallele
ŷi = i-esimo valore AMS tarato
Di = yi,s,rif - ŷi,s,rif

ELABORAZIONE DATI SECONDO UNI EN 14181:2015

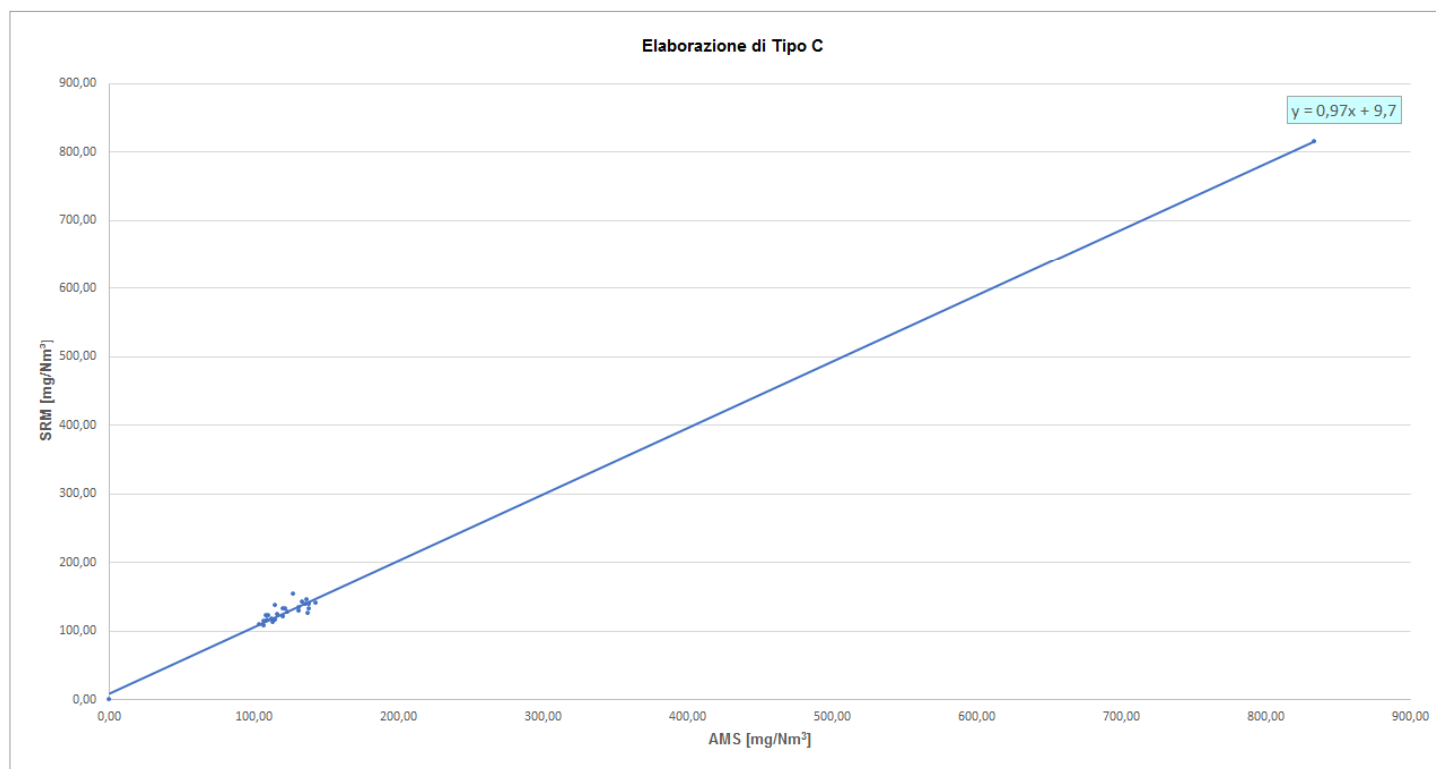
Quality Assurance Level 2

Ossidi di azoto NOx (espressi come NO2)

Committente: Yara Italia S.p.A. Via Baiona, 107/ 111 - 48100 Ravenna (RA)
Punto di emissione: UHDE1 - AR293
Analizzatore: MCA 04 - Dr Födisch
Parametro sottoposto a prova: Ossidi di azoto NOx (espressi come NO2)
N° prove: 25

Unità ingegneristiche

Inizio scala analizzatore: 0 mg/Nm³
Fondo scala analizzatore: 200 mg/Nm³



10. ALLEGATI

ALLEGATO 1: *Certificato di accreditamento Accredia*





CERTIFICATO DI ACCREDITAMENTO
Accreditation Certificate

ACCREDITAMENTO N. ACCREDITATION N.	0181L REV. 10
EMESSO DA ISSUED BY	DIPARTIMENTO LABORATORI DI PROVA
SI DICHIARA CHE We declare that	Gruppo C.S.A. S.p.A. Sede/Headquarters: Via al Torrente, 22 - 47923 Rimini RN

È CONFORME AI REQUISITI DELLA NORMA MEETS THE REQUIREMENTS OF THE STANDARD	UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018 ISO/IEC 17025:2017
QUALE AS	Laboratorio di Prova Testing Laboratory

Data di 1 ^a emissione 1st issue date 24-03-1998	Data di revisione Review date 18-01-2022	Data di scadenza Expiring date 12-03-2026
---	---	--

L'accertamento attesta la competenza tecnica, l'imparzialità e il costante e coerente funzionamento 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 e può essere sospeso o revocato o ridotto in qualsiasi momento nel caso di inadempienza accertata da parte di ACCREDITA.
La validità dell'accertamento può essere verificata sul sito web (www.accredia.it) o richiesta al Dipartimento di competenza.
I requisiti di sistema della 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 comunicato congiunto ISO-ILAC-IAF dell'Aprile 2017).
The accreditation attests competence, impartiality and consistent operation in performing laboratory activities, limited to the scope detailed in the attached Enclosure.
The present certificate is valid only if associated to the annexed Lists and can be suspended, withdrawn or reduced at any time in the event of non fulfillment as ascertained by ACCREDITA.
Confirmation of the validity of accreditation can be verified on the 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).

Il QRcode consente di accedere direttamente al sito www.accredia.it per verificare la validità del certificato di accreditamento rilasciato al CAB.
La data di revisione riportata sul certificato corrisponde alla data di aggiornamento / di delibera del pertinente Comitato Settoriale di Accreditamento. L'atto di delibera, firmato dal Presidente di ACCREDITA, è scaricabile dal sito www.accredia.it, sezione 'Documenti'.
The QRcode links directly to the website www.accredia.it to check the validity of the accreditation certificate issued to the CAB.
The revision date shown on the certificate refers to the update / resolution date of the Sector Accreditation Committee. The Resolution, signed by the President of ACCREDITA, can be downloaded from the website www.accredia.it, 'Documents' section.

ACCREDITA è l'Ente Unico nazionale di accreditamento designato dal governo Italiano, in applicazione del Regolamento Europeo 765/2008.
ACCREDITA is the sole national Accreditation Body, appointed by the Italian government in compliance with the application of REGULATION (EC) No 765/2008.

ACCREDITA - Dipartimento Laboratori di prova

Sede operativa, legale e amministrativa: Via Guglielmo Saliceto, 7/9 | 00161 Roma - Italy
Tel. +39 06 8440991 | Fax +39 06 8841199
info@accredia.it | www.accredia.it | Partita IVA - Codice Fiscale 10566361001



CERTIFICATO DI ACCREDITAMENTO *Accreditation Certificate*

ACCREDITAMENTO N.
ACCREDITATION N.

0181L REV. 10

EMISSO DA
ISSUED BY

DIPARTIMENTO LABORATORI DI PROVA
Gruppo C.S.A. S.p.A.

Sedi operative/Branch Offices:

- Sede A: Via al Torrente, 22 - 47923 Rimini RN
- Sede B: Via al Torrente, 26 - 47923 Rimini RN

Mod. CA-01 rev. 05

pag. 2/2

ACCREDIA - Dipartimento Laboratori di prova

Sede operativa, legale e amministrativa: Via Guglielmo Saliceto, 7/9 | 00161 Roma - Italy
Tel. +39 06 8440991 | Fax +39 06 8841199
info@accredia.it | www.accredia.it | Partita IVA - Codice Fiscale 10566361001

ALLEGATO 2: *Certificati strumenti*

- HORIBA PG 250**



SERVIZI
TECNOLOGICI
AMBIENTALI

AZIENDA CON SISTEMA QUALITÀ
CERTIFICATO DA DNV
=UNI EN ISO 9001/2000=

INSPECTION BOOK

CLIENTE

GRUPPO CSA

DESTINAZIONE

IMPIANTO

OFFERTA N°.

ORDINE N°.

974 DEL 10/12/09

INDICE

- TEST CERTIFICATE HORIBA Ltd. KYOTO JAPAN
- TEST REPORT HORIBA Ltd. KYOTO JAPAN PG-250
- TEST REPORT HORIBA GmbH GERMANY PG-250
- VERBALE DI CALIBRAZIONE STA s.r.l. N. RT 642/09
- CERTIFICATO DI ANALISI BOMBOLA DI CALIBRAZIONE
MATRICOLA N° 2734839..... CONTENENTE MISCELA DI GAS

HORIBA

検査票 TEST CERTIFICATE

当社の製品は、品質保証の国際規格 ISO 9001 の品質システム【審査機関：
(財) 日本品質保証機構 (登録証 № JQA-0298)】に従い生産されており、
定められた作業標準及び検査規格に基づく適切な品質管理及び検査が行なわれ、
結果は仕様を満足しております。

We certify that this product is thoroughly inspected and confirmed to
meet all of its necessary criteria specified in Inspection Standard.
HORIBA LTD is operating a Quality Management System which
complies with all of the requirements of ISO 9001. (Certificate Number
JQA-0298)

<p>検査者 INSPECTOR 氏名: NAME <u>K. Oshido</u></p>	<p>検査責任者 SUPERVISOR 氏名: NAME <u>M. Fukai</u></p>
--	--




HORIBA Ltd. Kyoto Japan
Quality Control Dept.
株式会社 堀場製作所
品質・環境・安全統括センター



TEST REPORT

28E0006A

A. Specifications

Type	PG-250
MFG No.	TPSCWH5C
Range	NO _x 25/50/100/250/500/1000/2500ppm
	SO ₂ 200/500/1000/3000ppm
	CO 200/500/1000/2000/5000ppm
	CO ₂ 5/10/20vol%
	O ₂ 5/10/25vol%
Power	AC 100-120V/200-240V 50/60Hz
Output	4-20mA; RS-232C

B. Test Results

1. Appearance & Construction Test Good

2. Function Test Good

3. Performance Test

1) Linearity ($\pm 2.0\%$ Full Scale) Good

2) Repeatability ($\pm 1.0\%$ Full Scale [$\pm 0.5\%$ Full Scale for CO More than 1000ppm Range and NO_x More than 100ppm Range]) Good

	NO _x	SO ₂	CO	CO ₂	O ₂
Deviation (% Full Scale)	0.1	0.1	0.2	0.1	

3) Drift ($\pm 1.0\%$ Full Scale/d [(SO₂) $\pm 2.0\%$ Full Scale/d]) Good

	NO _x	SO ₂	CO	CO ₂	O ₂
Zero (% Full Scale/d)	0.0	-1.5	-0.1	0.0	
Span (% Full Scale/d)	0.7	0.9	0.8	-0.6	

4) Response Time (T_D + T₉₀ Sample Line): Within 45 s [(SO₂) Within 4 min]) Good

	NO _x	SO ₂	CO	CO ₂	O ₂
T _D (s)	32	44	28	26	
T ₉₀ (s)	10	49	9	13	

5) NO_x Converter Efficiency (More than 95%) 95.5% Good

6) Noise Level (Less than 1.0% Full Scale p-p) Good

7) Voltage Fluctuation Influence ($\pm 1.0\%$ Full Scale with $\pm 10\%$ Voltage Fluctuation) Good

8) Interference ($\pm 2.0\%$ Full Scale [$\pm 1.0\%$ FS for above 200ppm Range of CO; $\pm 5.0\%$ Full Scale for SO₂ against CH₄ Interference]) Good

4. Insulation Resistance Test (More than 5M Ω with DC1000V Megar) Good

5. Leakage Test (Less than 500Pa/5min with 15kPa Pressure) Good

C. Overall Inspection Good

Date: 21 Apr 2009

Adjusted By: N. Ishido

Temperature: 29°C

Humidity: 47%RH

Inspected By: M. Fukui

HORIBA, Ltd.

HORIBA

Customer : STA

TEST REPORT

NO / SO₂ / CO / CO₂ / O₂ Analyzer , HORIBA PG 250

Serialnumber : TPSCWH5C

Year of Construction: April '09

Airpressure : 973 hPa

Sample Flow Rate 0.8 l/min

NO Concentration 55.8 ppm

SO₂ Concentration 179.6 ppm

CO Concentration 88.1 ppm

CO₂ Concentration 8.12 vol%

O₂ Concentration 20.95 vol%

Calibrationfactor	NO	ZERO	<u>0</u>	Span	<u>0.995</u>
Calibrationfactor	SO ₂	ZERO	<u>0</u>	Span	<u>1.057</u>
Calibrationfactor	CO	ZERO	<u>0</u>	Span	<u>1.045</u>
Calibrationfactor	CO ₂	ZERO	<u>-1</u>	Span	<u>0.981</u>
Calibrationfactor	O ₂	ZERO	<u>0</u>	Span	<u>0.986</u>

Prüfmittel	Prüfmittel Inventarnummer
Digitales Multimeter	301309307
Digitales Druckmeßgerät	402309308
Absolutdruckmesgerät	403320202

Quality Check OK.

P. S. 16.09
QC- Inspector

05.11.09
Date





CERTIFICATE

**TÜV Rheinland Immissionsschutz
und Energiesysteme GmbH**

Manufacturer: Horiba Europe GmbH
Measuring System: PG 250 SRM
Components: CO, NO_x, O₂
Test Report: 936/21206693/A, 2008-03-06

The measurement system fulfils
the requirements of
QAL 1
according to EN 14181 and EN ISO 14956.

Köln, 2008-06-20

Dr. rer. nat. Peter Wilbring

Dipl.-Chem. Martin Kerpa

www.umwelt-tuv.de / www.eco-tuv.com
tu@umwelt-tuv.de
Tel. +49 - 221 - 806 - 2275

TÜV Rheinland Immissionsschutz und Energiesysteme GmbH
Am Graben Stein
51105 Köln
The company is accredited to DIN EN ISO/IEC 17025.

attached: 6 page(s)

ALLEGATO 3: *Certificati Bombole e Rapporti di Prova*



SOCIETÀ ITALIANA ACETILENE E DERIVATI
S.I.A.D. S.p.A.
24126 Bergamo, Italy - Via S. Bernardino, 92
Tel. +39 035 3281111 - Fax +39 035 315486
www.siad.com - siad@siad.eu
Capitale Sociale - Share Capital € 25.000.000 i.v. - paid up
P.IVA, C.F., Reg. Impr. Bg - VAT and Fiscal Nr.: (IT) 00209070168
R.E.A. BG-15532 - Export: BG 000472

Stabilimento di Osio Sopra
24040 Osio Sopra (BG)
S.S. 525 del Brembo, 1
Tel. 035/328446
Fax 035/502208
e-mail: ricerca@siad.eu

08/06/2020

Spett.le

YARA ITALIA SPA
Via Balona 107/111
48123 RAVENNA
RA

Indirizzo di consegna

Via Balona 107/111 48123 RAVENNA RA

Certificato n.

11009 (247273 / 1470)

Riferimento del cliente

4502385974 - 31/01/2020 - 31/1/2020

Data ordine cliente

31/01/2020

Tipo di miscela

Miscela High PrecisionBombole da 40 L, ALL, Gas

Standard High Precision

Composizione Certificata

Componenti	Richiesta	Valore certificato	Incertezza estesa
OSSIDO DI AZOTO	= 120,0 ppmvol	= 120,1 ppmvol	1,2 ppmvol
AZOTO	Resto	Resto	
Altre impurezze			
BIOSSIDO DI AZOTO	<=	0,3 ppmvol	

L'incertezza estesa è espressa come incertezza tipo moltiplicata per il fattore di copertura k=2, che per una distribuzione di probabilità normale, corrisponde ad un livello di fiducia del 95% circa.

Classificazione ADR **UN 1956 GAS COMPRESSO, N.A.S. (azoto,ossido di azoto), 2.2 - SCHEDA CEFIC 20G1A**

Scheda di sicurezza n. **SI-1956_5** Codice per preparazione **ISO 6142** Codice per analisi **ISO 6143**

Riferibilità **Procedura int. di preparazione Acr 563. La miscela è stata preparata con il metodo gravimetrico su bilance tarate con masse certificate da Centro ACCREDIA. Numero dei certificati delle masse : 511, 512, 2567, 2568, A1179; centro ACCREDIA LAT n. 55**

Note

Analista	Merlini Elisabetta	Data analisi	08/06/2020
Garanzia di stabilità fino al	08/06/2022		
Temperatura minima di utilizzo e stoccaggio	-20 °C	Pressione minima di utilizzo	10% Press -25% peso
Temperatura massima di utilizzo e stoccaggio	50 °C		
Capacità b.la (l)	40,0	Pressione b.la (bar abs)	150,00
		Contenuto b.la	6,00 m3
Matricola	072689	Barcode	S1709589
		Lotto	ARF1304060

- segue -

SIAD S.p.A. - Il responsabile del Laboratorio Gas e Miscele Speciali
Maurizio Tintori



SOCIETÀ ITALIANA ACETILENE E DERIVATI
S.I.A.D. S.p.A.
24126 Bergamo, Italy - Via S. Bernardino, 92
Tel. +39 035 328111 - Fax +39 035 315486
www.siad.com - siad@siad.eu
Capitale Sociale - Share Capital € 25.000.000 i.v. - paid up
P.IVA, C.F., Reg. Imp. Bg - VAT and Fiscal Nr.: (IT) 00209070168
R.E.A. BG-15532 - Export: BG 000472

Stabilimento di Osio Sopra
24040 Osio Sopra (BG)
S.S. 525 del Brembo, 1
Tel. 035/328446
Fax 035/502208
e-mail: ricerca@siad.eu

08/06/2020

Spett.le

YARA ITALIA SPA
Via Baiona 107/111
48123 RAVENNA
RA

Indirizzo di consegna

Via Baiona 107/111 48123 RAVENNA RA

Certificato n.

11013 (247273 / 1472)

Riferimento del cliente

4502385974 - 31/01/2020 - 31/1/2020

Data ordine cliente

31/01/2020

Tipo di miscela

Miscela High PrecisionBombole da 40 L, ALL, Gas Standard High Precision

Composizione Certificata

Componenti	Richiesta	Valore certificato	Incertezza estesa
OSSIDO DI AZOTO	= 800,0 ppmvol	= 802,0 ppmvol	8,0 ppmvol
AZOTO	Resto	Resto	
Altre impurezze			
*BIOSSIDO DI AZOTO	<=	2 ppmvol	

L'incertezza estesa è espressa come incertezza tipo moltiplicata per il fattore di copertura k=2, che per una distribuzione di probabilità normale, corrisponde ad un livello di fiducia del 95% circa.

Classificazione ADR **UN 1956 GAS COMPRESSO, N.A.S. (azoto,ossido di azoto), 2.2 - SCHEDA CEFIC 20G1A**

Scheda di sicurezza n. **SI-1956_5** Codice per preparazione **ISO 6142** Codice per analisi **ISO 6143**

Riferibilità **Procedura int. di preparazione Acr 563. La miscela è stata preparata con il metodo gravimetrico su bilance tarate con masse certificate da Centro ACCREDIA. Numero dei certificati delle masse : 511, 512, 2567, 2568, A1179; centro ACCREDIA LAT n. 55**

Note

Analista	Merlini Elisabetta	Data analisi	08/06/2020
Garanzia di stabilità fino al	08/06/2022		
Temperatura minima di utilizzo e stoccaggio	-20 °C	Pressione minima di utilizzo	10% Press -25% peso
Temperatura massima di utilizzo e stoccaggio	50 °C		
Capacità b.la (l)	40,0	Pressione b.la (bar abs)	150,00
		Contenuto b.la	6,00 m3
Matricola	084440	Barcode	S1108511
		Lotto	AR F0305060

- segue -

SIAD S.p.A. - Il responsabile del Laboratorio Gas e Miscela Speciali
Maurizio Tintori



SOCIETÀ ITALIANA ACETILENE E DERIVATI
S.I.A.D. S.p.A.
24126 Bergamo, Italy - Via S. Bernardino, 92
Tel. +39 035 328111 - Fax +39 035 315486
www.siad.com - siad@siad.eu
Capitale Sociale - Share Capital € 25.000.000 i.v. - paid up
P.IVA, C.F., Reg. Impr. Bg - VAT and Fiscal Nr.: (IT) 00209070168
R.E.A. BG-15532 - Export: BG 000472

Stabilimento di Osio Sopra
24040 Osio Sopra (BG)
S.S. 525 del Brembo, 1
Tel. 035/528446
Fax 035/502208
e-mail: ricerca@siad.eu

27/01/2021

Spett.le

YARA ITALIA SPA

Via Baiona 107/111

48123 RAVENNA

RA

Indirizzo di consegna

Via Baiona 107/111 48123 RAVENNA RA

Certificato n.

2347 (255679 / 11988)

Riferimento del cliente

4502494461 - 19/11/2020

Data ordine cliente

19/11/2020

Tipo di miscela

Miscela High Precision Bombole da 40 L, ALL, SIAD Gas

Standard High Precision

Composizione Certificata

Componenti	Richiesta	Valore certificato	Incertezza estesa
AZOTO	Resto	Resto	
BIOSSIDO DI AZOTO	= 80,0 ppmvol	= 83,5 ppmvol	1,6 ppmvol
Altre impurezze			
OSSIDO DI AZOTO	<=	0,3 ppmvol	

L'incertezza estesa è espressa come incertezza tipo moltiplicata per il fattore di copertura $k=2$, che per una distribuzione di probabilità normale, corrisponde ad un livello di fiducia del 95% circa.

Classificazione ADR **UN 1956 GAS COMPRESSO, N.A.S. (azoto, biossido di azoto), 2.2 - SCHEDA CEFIC 20G1A**

Scheda di sicurezza n.

SI-1956_88

Codice per preparazione

ISO 6142

Codice per analisi

ISO 6143

Riferibilità

Procedura int. di preparazione Acr 563. La miscela è stata preparata con il metodo gravimetrico su bilance tarate con masse certificate da Centro ACCREDIA. Numero dei certificati delle masse : 511, 512, 2567, 2568, A1179; centro ACCREDIA LAT n. 95

Note

Analista

Merlini Elisabetta

Data analisi

27/01/2021

Garanzia di stabilità fino al

27/01/2022

Temperatura minima di utilizzo e stoccaggio

-20 °C

Pressione minima di utilizzo

10% Press -25% peso

Temperatura massima di utilizzo e stoccaggio

50 °C

Capacità b.la (l)

40,0

Pressione b.la (bar abs)

150,00

Contenuto b.la

6,00

m3

Matricola

084366

Barcode

S1492731

Lotto

ARF1420011

- segue -

SIAD S.p.A. - Il responsabile del Laboratorio Gas e Mischele Speciali

Maurizio Tintori



SOCIETÀ ITALIANA ACETILENE E DERIVATI
S.I.A.D. S.p.A.
24126 Bergamo, Italy - Via S. Bernardino, 92
Tel. +39 035 3 28111 - Fax +39 035 315486
www.siad.com - siad@siad.eu
Capitale Sociale - Share Capital € 25.000.000 i.v. - paid up
P.IVA, C.F., Reg. Impr. Bg - VAT and Fiscal Nr.: (IT) 00209070168
R.E.A. BG-15532 - Export: BG 000472

Stabilimento di Osio Sopra
24040 Osio Sopra (BG)
S.S. 535 del Brembo, 1
Tel. 035/28446
Fax 035/502208
e-mail: ricerca@siad.eu

15/07/2020

Spett.le

YARA ITALIA SPA
Via Baiona 107/111
48123 RAVENNA
RA

Indirizzo di consegna

Via Baiona 107/111 48123 RAVENNA RA

Certificato n.

13405 (249401 / 4039)

Riferimento del cliente

4502414137

Data ordine cliente

14/04/2020

Tipo di miscela

Miscela High PrecisionBombole da 40 L, ALL, Gas

Standard High Precision

Composizione Certificata

Componenti	Richiesta	Valore certificato	Incertezza estesa
AZOTO	Resto	Resto	
BIOSSIDO DI AZOTO	= 400,0 ppmvol	= 397,0 ppmvol	4,0 ppmvol
Altre impurezze			
OSSIDO DI AZOTO	<=	2 ppmvol	

L'incertezza estesa è espressa come incertezza tipo moltiplicata per il fattore di copertura k=2, che per una distribuzione di probabilità normale, corrisponde ad un livello di fiducia del 95% circa.

Classificazione ADR **UN 1956 GAS COMPRESSO, N.A.S. (azoto, biossido di azoto), 2.2 - SCHEDA CEFIC 20G1A**

Scheda di sicurezza n. **SI-1956_88** Codice per preparazione **ISO 6142** Codice per analisi **ISO 6143**

Riferibilità: **Procedura int. di preparazione Acr 563. La miscela è stata preparata con il metodo gravimetrico su bilance tarate con masse certificate da Centro ACCREDIA. Numero dei certificati delle masse : 511, 512, 2567, 2568, A1179; centro ACCREDIA LAT n. 55**

Note

Analista	Merlini Elisabetta	Data analisi	15/07/2020
Garanzia di stabilità fino al	15/01/2022		
Temperatura minima di utilizzo e stoccaggio	-20 °C	Pressione minima di utilizzo	10% Press -25% peso
Temperatura massima di utilizzo e stoccaggio	50 °C		
Capacità b.la (l)	40,0	Pressione b.la (bar abs)	150,00
		Contenuto b.la	6,00 m3
Matricola	276068	Barcode	S1493417
		Lotto	AR00830060

- segue -

SIAD S.p.A. - Il responsabile del Laboratorio Gas e Miscele Speciali

Maurizio Tintori

[Signature]



SOCIETÀ ITALIANA ACETILENE E DERIVATI
S.I.A.D. S.p.A.
24126 Bergamo, Italy - Via S. Bernardino, 92
Tel. +39 035 328111 - Fax +39 035 315486
www.siad.com - siad@siad.eu
Capitale Sociale - Share Capital € 25.000.000 i.v. - paid up
P.IVA, C.F., Reg. Impr. Bg - VAT and Fiscal Nr.: (IT) 00209070168
R.E.A. BG-15532 - Export: BG 000472

Stabilimento di Osio Sopra
24040 Osio Sopra (BG)
S.S. 525 del Brembo, 1
Tel. 035/328446
Fax 035/502208
e-mail: ricerca@siad.eu

21/02/2020

Spett.le

YARA ITALIA SPA
Via Baiona 107/111
48123 RAVENNA
RA

Indirizzo di consegna **Via Baiona 107/111 48123 RAVENNA RA**
Certificato n. **3912 (244448 / 12276)**
Riferimento del cliente **4502349946** Data ordine cliente **25/10/2019**
Tipo di miscela **Miscela High Precision Bombole da 40 L, ALL, Gas Standard High Precision**

Composizione Certificata

Componenti	Richiesta	Valore certificato	Incertezza estesa
AZOTO	Resto	Resto	
PROTOSSIDO DI AZOTO	= 320,0 ppmvol	= 321,0 ppmvol	3,2 ppmvol

L'incertezza estesa è espressa come incertezza tipo moltiplicata per il fattore di copertura k=2, che per una distribuzione di probabilità normale, corrisponde ad un livello di fiducia del 95% circa.

Classificazione ADR **UN 1956 GAS COMPRESSO, N.A.S. (azoto, protossido di azoto), 2.2 - SCHEDA CEFIC 20G1A**

Scheda di sicurezza n. **SI-1956_122** Codice per preparazione **ISO 6142** Codice per analisi **ISO 6143**

Riferibilità **Procedura int. di preparazione Acr 563. La miscela è stata preparata con il metodo gravimetrico su bilance tarate con masse certificate da Centro ACCREDIA. Numero dei certificati delle masse : 511, 512, 2567, 2568, A1179; centro ACCREDIA LAT n. 55**

Note

Analista	Pirotta Stefano	Data analisi	29/01/2020
Garanzia di stabilità fino al	29/01/2022		
Temperatura minima di utilizzo e stoccaggio	-20 °C	Pressione minima di utilizzo	10% Press -25% peso
Temperatura massima di utilizzo e stoccaggio	50 °C		
Capacità b.la (l)	40,0	Pressione b.la (bar abs)	150,00
Matricola	058792	Contenuto b.la	6,00 m3
		Barcode	S5178695
		Lotto	ARE0527010

- segue -

SIAD S.p.A. - Il responsabile del Laboratorio Gas e Mische Speciali
Maurizio Tintori



SOCIETÀ ITALIANA ACETILENE E DERIVATI
S.I.A.D. S.p.A.
24126 Bergamo, Italy - Via S. Bernardino, 92
Tel. +39 035 328111 - Fax +39 035 313486
www.siad.com - siad@siad.eu
Capitale Sociale - Share Capital € 25.000.000 i.v. - paid up
P.I.V.A. C.F., Reg. Impr. Bg - VAT and Fiscal Nr.: (IT) 00209070168
R.E.A. BG-15532 - Export: BG 000472

Stabilimento di Osio Sopra
24040 Osio Sopra (BG)
S.S. 525 del Brembo, 1
Tel. 035/328446
Fax 035/502208
e-mail: ricerca@siad.eu

17/06/2019

Spett.le

YARA ITALIA SPA
Via Baiona 107/111
48123 RAVENNA
RA

Indirizzo di consegna

Via Baiona 107/111 48123 RAVENNA (RA)

Certificato n.

14255 (240388 / 6589)

Riferimento del cliente

4502238393

Data ordine cliente

05/06/2019

Tipo di miscela

Miscela High Precision Bombole da 40 L, ACC, Gas

Standard High Precision

Composizione Certificata

Componenti	Richiesta	Valore certificato	Incertezza estesa
AZOTO	Resto	Resto	
PROTOSSIDO DI AZOTO	= 1600 ppmvol	= 1590 ppmvol	16 ppmvol

L'incertezza estesa è espressa come incertezza tipo moltiplicata per il fattore di copertura $k=2$, che per una distribuzione di probabilità normale, corrisponde ad un livello di fiducia del 95% circa.

Classificazione ADR **UN 1956 GAS COMPRESSO, N.A.S. (azoto, protossido di azoto), 2.2 - SCHEDA CEFIC 20G1A**

Scheda di sicurezza n. **SI-1956_122** Codice per preparazione **ISO 6142** Codice per analisi **ISO 6143**

Riferibilità **Procedura int. di preparazione Acr 563. La miscela è stata preparata con il metodo gravimetrico su bilance tarate con masse certificate da Centro ACCREDIA. Numero dei certificati delle masse : 511, 512, 2567, 2568, A1179; centro ACCREDIALAT n. 55**

Note

Analista	Lepre Serena	Data analisi	14/06/2019
Garanzia di stabilità fino al	14/06/2022		
Temperatura minima di utilizzo e stoccaggio	-20 °C	Pressione minima di utilizzo	10% Press -25% peso
Temperatura massima di utilizzo e stoccaggio	50 °C		
Capacità b.la (l)	40,0	Pressione b.la (bar abs)	150,00
		Contenuto b.la	6,00 m3
Matricola	085335	Barcode	S1524258
		Lotto	AR00510069

- segue -

SIAD S.p.A. - Il responsabile del Laboratorio Gas e Miscele Speciali
Maurizio Tintori



SOCIETÀ ITALIANA ACETILENE E DERIVATI
S.I.A.D. S.p.A.
24126 Bergamo, Italy - Via S. Bernardino, 92
Tel. +39 035 328111 - Fax +39 035 315486
www.siad.com - siad@siad.eu
Capitale Sociale - Share Capital € 25.000.000 i.v. - paid up
P.IVA, C.F., Reg. Imp. Bg - VAT and Fiscal Nr.: (IT) 00209070168
R.E.A. BG-15532 - Export: BG 000472

Stabilimento di Osio Sopra
24040 Osio Sopra (BG)
S.S. 525 del Brembo, 1
Tel. 035/328446
Fax 035/502208
e-mail: ricerca@siad.eu

09/10/2020

Spett.le

YARA ITALIA SPA
Via Baiona 107/111
48123 RAVENNA
RA

Indirizzo di consegna

Via Baiona 107/111 48123 RAVENNA RA

Certificato n.

20811 (251683 / 6977)

Riferimento del cliente

4502442687 - 1/7/2020

Data ordine cliente

01/07/2020

Tipo di miscela

Miscela High Precision Bombe da 50 L, ALL., Gas

Standard High Precision

Composizione Certificata

Componenti	Richiesta	Valore certificato	Incertezza estesa
AMMONIACA	= 16,00 ppmvol	= 15,90 ppmvol	0,56 ppmvol
AZOTO	Resto	Resto	

L'incertezza estesa è espressa come incertezza tipo moltiplicata per il fattore di copertura $k=2$, che per una distribuzione di probabilità normale, corrisponde ad un livello di fiducia del 95% circa.

Classificazione ADR **UN 1956 GAS COMPRESSO, N.A.S. (azoto, ammoniaca), 2.2 - SCHEDA CEFIC 20G1A**

Scheda di sicurezza n. **SI-1956_86** Codice per preparazione **ISO 6142** Codice per analisi **ISO 6143**

Riferibilità **Procedura int. di preparazione Acr 563. La miscela è stata preparata con il metodo gravimetrico su bilance tarate con masse certificate da Centro ACCREDIA. Numero dei certificati delle masse : 511, 512, 2567, 2568, A1179; centro ACCREDIA LAT n. 55**

Note

Analista	Vaitulina Alessandro	Data analisi	06/10/2020
Garanzia di stabilità fino al	06/04/2022		
Temperatura minima di utilizzo e stoccaggio	-20 °C	Pressione minima di utilizzo	10% Press -25% peso
Temperatura massima di utilizzo e stoccaggio	50 °C		
Capacità b.la (l)	50,0	Pressione b.la (bar abs)	150,00
		Contenuto b.la	7,50 m3
Matricola	101954	Barcode	S1493062
		Lotto	ARF0730090

- segue -

SIAD S.p.A. - Il responsabile del Laboratorio Gas e Miscele Speciali
Maurizio Tintori

SIAD

SIAD SPA F.I.E. DI RAVENNA

48100 RAVENNA (RA) – Via della Battana, 101
Tel. 0544 436601 – Fax 0544 436634

SIAD Società Italiana Acetilene & Derivati Spa
Sede legale 24126 Bergamo – Via San Bernardino, 92

Cap. Sociale € 25.000.000
N. 00209070168 Reg. delle Imprese di Bergamo
R.E.A. Bergamo 15532
Cod. Fisc. - P.Iva 00209070168

Spett.le

Yara Italia Spa

Via Baiona, 107/111
48122 Ravenna (RA)

OGGETTO: Titolo bombole Azoto Compresso da 40 litri

Con la presente siamo a comunicare che la bombola di azoto avente
barcode S1099842 consegnata con DDT nr. 20002088 del 10/03/2020
ha le seguenti caratteristiche:

Titolo 99,999%

H2O < 5 ppmv

O2 < 5 ppmv

CnHm < 0,5 ppmv

H2 < 0,5 ppmv

Cordiali saluti

Ravenna, 10 Marzo 2020

Fabio SGARZI
SIAD Spa
S.I.A.D. S.p.A.
Zona Adriatica
Il Coordinatore Commerciale
F. SGARZI