

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

**Oggetto:**  
**Verifica dell'Indice di accuratezza Relativo (IAR)**  
***Decreto Legislativo 152/2006 Parte V Allegato VI Paragrafo 4,***  
***Disciplina dei metodi di controllo delle emissioni in atmosfera dagli***  
***impianti industriali.***

**presso :**

***Impianto UHDE 1***  
***Emissione E41-A1***

Redatto da	Verificato da	Approvato e Autorizzato da	N. studio	Data di emissione o verifica
F. Ferri	Dott. Ivan Fagiolino	Dott. Ivan Fagiolino	2119074	09/02/2022



## INDICE

<b>1. PREMESSA.....</b>	<b>3</b>
<b>2. RFERIMENTI NORMATIVI .....</b>	<b>3</b>
<b>3. METODI E STRUMENTAZIONE UTILIZZATA.....</b>	<b>6</b>
<b>3.1 Metodi utilizzati.....</b>	<b>6</b>
3.1.1 Ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ Come $\text{NO}_2$ ), mediante UNI EN 14792 2017 .....	6
3.1.2 Protossido di azoto ( $\text{N}_2\text{O}$ ), mediante UNI EN 21258 2010 .....	7
3.1.3 Ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ), mediante EPA CTM 27 1997.....	7
3.1.4 Ossigeno ( $\text{O}_2$ ), mediante UNI EN 14789:2017 .....	7
3.1.5 Temperatura, Pressione fumi mediante UNI EN ISO 16911-1:2013 (Escl. Annex C,D,E) e Portata fumi normalizzata secca mediante UNI EN ISO 16911-1:2013 (solo Annex A) .....	8
<b>3.2 Strumentazione utilizzata.....</b>	<b>9</b>
3.2.1 Analizzatore combinato.....	9
3.2.2 Micromanometro differenziale e tubo di Darcy.....	10
<b>4. RISULTATI IAR .....</b>	<b>11</b>
<b>5. ELABORAZIONI GRAFICHE .....</b>	<b>12</b>

## 1. PREMESSA

La presente relazione descrive le procedure per la verifica dell'Indice di Accuratezza Relativa (IAR) eseguite in data 17/12/2021 presso l'impianto UHDE 1 dello Stabilimento di Ravenna, punto emissivo E41-A1 gestito dalla Committente.

Tutte le operazioni svolte sono state eseguite secondo quanto descritto dal Decreto Legislativo 152/2006 Parte V, Allegato VI, Paragrafo 4.

## 2. RIFERIMENTI NORMATIVI

Il Decreto Legislativo 152/2006 Parte V, Allegato VI, Paragrafo 4 enuncia che la verifica di accuratezza di una misura si effettua confrontando le misure rilevate dal sistema in esame (AMS) con le misure rilevate, nello stesso punto o nella stessa zona di campionamento, da un altro sistema di misura assunto come riferimento (SRM).

L'accordo tra i due sistemi si valuta effettuando almeno tre misure di confronto e calcolando, in base a queste, l'Indice di Accuratezza Relativa (IAR).

Per eseguire il calcolo è necessario determinare i valori assoluti ( $x_i$ ) delle differenze delle concentrazioni misurate dai due sistemi correlandoli con il numero di prove effettuate (N) applicando la seguente formula:

$$IAR = 100 \left[ 1 - \frac{(M + I_c)}{Mr} \right]$$

Dove:

- ♦  $M$  è la media aritmetica degli N valori  $x_i$
- ♦  $Mr$  è la media dei valori delle concentrazioni rilevate dal sistema di riferimento
- ♦  $I_c$  è il valore assoluto dell'intervallo di confidenza calcolato per la media degli N valori  $x_i$

Per calcolare  $I_c$  si applica la seguente formula:

$$I_c = T_n \frac{S}{\sqrt{N}}$$

Dove:

- ♦  $N$  è il numero delle misure effettuate
- ♦  $S$  è la deviazione standard dei valori  $x_i$
- ♦  $T_n$  è la variabile casuale  $t$  di *Student* calcolata per un livello di fiducia del 95% e per  $n$  gradi di libertà pari a  $(N-1)$

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

Dove:

- ♦  $M$  è la media aritmetica degli  $N$  valori  $x_i$
- ♦  $N$  è il numero delle misure effettuate
- ♦  $X_i$  è il valore misurato

I valori di  $T_n$  sono riportati nella tabella seguente (Tabella 1)

**Tabella 1 – Valori di  $T_n$  in funzione di  $N$**

$N$	$T_n$
3	4,303
4	3,182
5	2,776
6	2,571
7	2,447
8	2,365
9	2,306
10	2,262
11	2,229
12	2,201
13	2,179
14	2,160
15	2,145
16	2,131

La correttezza delle operazioni di misura è verificata se l'Indice di Accuratezza Relativo (IAR) delle due misure è superiore all'80%.

### 3. METODI E STRUMENTAZIONE UTILIZZATA

Le misure si sono svolte nei tempi indicati nella Tabella 2, utilizzando metodiche specifiche e strumentazione adatta allo scopo dell'indagine.

**Tabella 2 – Punto e parametri dell'indagine**

<i>Punto Emissione</i>	<i>Parametro</i>	<i>Data</i>	<i>Ora inizio</i>	<i>Ora fine</i>
UHDE4 E41-C1	Ossidi di azoto NO <sub>x</sub> (espressi come NO <sub>2</sub> )	17/01/2021	07:00	12:00
	Protossido di azoto (N <sub>2</sub> O)	17/01/2021	07:00	12:00
	Ammoniaca (NH <sub>3</sub> )	17/01/2021	07:00	12:00
	Ossigeno (O <sub>2</sub> )	17/01/2021	07:00	12:00
	Portata fumi normalizzata secca	17/01/2021	07:00	12:00

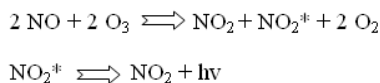
I dati utilizzati sono riferiti all'orario indicato nell' AMS.

#### 3.1 Metodi utilizzati

##### 3.1.1 Ossidi di azoto (NO<sub>x</sub> Come NO<sub>2</sub>), 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).

### **3.1.2 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.

### **3.1.3 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.

### **3.1.4 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.

***3.1.5 Temperatura, Pressione fumi mediante UNI EN ISO 16911-1:2013 (Escl. Annex C,D,E) e Portata fumi normalizzata secca mediante UNI EN ISO 16911-1:2013 (solo Annex A)***

La norma descrive le procedure da eseguire per la determinazione dei parametri elencati, si tratta di misurazioni sul punto di misura attraverso strumenti in grado di misurare la Pressione dei fumi (Micromanometro differenziale, tubo di Darcy e barometro digitale), Temperatura (Micromanometro differenziale e termocoppia), Umidità dei fumi (utilizzando una pompa isocinetica ed un Frigorifero), Portata fumi normalizzati secchi (per calcolo utilizzando le misure di velocità dei fumi con Micormanometro differenziale e tubo di Darcy).




## 3.2 Strumentazione utilizzata

### 3.2.1 Analizzatore combinato

Per la misura dell'Ossigeno (O<sub>2</sub>) e degli Ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>), viene utilizzato un analizzatore combinato **PG 250 HORIBA**, nella seguente Tabella 3 vengono riportate le caratteristiche funzionali.


**Tabella 3: Caratteristiche PG 250 HORIBA**

<p><i>L' analizzatore prodotto dall'Azienda HORIBA, permette la misurazione in continuo dei parametri:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- CO</li> <li>- CO<sub>2</sub></li> <li>- SO<sub>2</sub></li> </ul> <p style="margin-left: 150px;">} con sensori IR</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- NO<sub>x</sub> ---&gt; in Chemiluminescenza</li> <li>- O<sub>2</sub> ---&gt; con Paramagnetico</li> </ul> <p><i>E' costituito da:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• sonda di campionamento</li> <li>• separatore di condensa</li> <li>• analizzatore gas</li> </ul> <p><i>Il sistema di campionamento incorporato consiste in:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• filtro</li> <li>• collettore condensa acida</li> <li>• pompa di campionamento</li> <li>• refrigeratore elettronico per rimozione acqua</li> <li>• valvola a solenoide per l'auto drenaggio</li> <li>• convertitore NO<sub>x</sub> -NO</li> <li>• scrubber (trappola) per rimozione Ozono generato dai fumi di scarico dell'analizzatore</li> </ul>	
<p><i>Campi di applicazione:</i></p> <p><i>Ripetibilità:</i></p> <p><i>Linearità:</i></p> <p><i>Tempo di risposta (T<sub>90</sub>):</i></p> <p><i>Flusso gas campione:</i></p> <p><i>Condizioni ambientali d'utilizzo:</i></p> <p><i>Dimensioni (mm):</i></p>	<p>NO<sub>x</sub> da 0 a 2500 ppm / SO<sub>2</sub> da 0 a 3000 ppm / CO<sub>2</sub> da 0 a 20 % v/v CO da 0 a 5000 ppm</p> <p>±0,5% FS (NO<sub>x</sub> ≤100 ppm - CO ≤1000 ppm) / ±1,0% FS</p> <p>±2,0%FS</p> <p>O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> 45 secondi o inferiore / SO<sub>2</sub> 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>

### 3.2.2 Micromanometro differenziale e tubo di Darcy

Per la misura delle velocità e della Pressione differenziale dei fumi viene utilizzato un Micromanometro differenziale con tubo di Darcy, nelle Tabelle 4 e 5 vengono riportate le caratteristiche funzionali.

**Tabella 4: Micromanometro differenziale FLOW TEST**

<p><i>La misura è eseguita con un elaboratore FLOW TEST prodotto dalla TECORA TCR</i></p> <p><i>Sistema micromanometrico (0,1 - 100 mm di acqua) con possibilità di registrare in continuo pressioni differenziali e temperature, calcolo delle velocità e delle portate</i></p>		
<p><i>Campo di misura</i></p> <p><i>Risoluzione</i></p> <p><i>Interfaccia</i></p> <p><i>Temperatura di esercizio</i></p> <p><i>Dimensioni</i></p> <p><i>Peso</i></p>	<p><i>0 - 100 mm di H<sub>2</sub>O</i></p> <p><i>0,1 mm di H<sub>2</sub>O</i></p> <p><i>RS 232 / 9 pin</i></p> <p><i>0 - 40 °C</i></p> <p><i>200 x 110 x 68 mm</i></p> <p><i>~ 640 g</i></p>	

**Tabella 5: Tubo di Darcy**

<p><i>La misura è eseguita con tubo di Darcy prodotto dalla TECORA TCR.</i></p> <p><i>Sistema di misura delle velocità mediante tubo Darcy</i></p> <p><i>Certificazione centro Olandese NMI (equivalente a SIT)</i></p>	
---	--

## 4. RISULTATI IAR

**Tabella 8: Riepilogo test IAR E41-A1**

<i>Parametro</i>	<i>S</i>	<i>Ic</i>	<i>IAR %</i>	<i>Esito</i>
<i>Ossigeno (O<sub>2</sub>)</i>	0,16	0,20	<b>85</b>	<i>Positivo</i>
<i>Protossido di azoto (N<sub>2</sub>O)</i>	6,0	7,4	<b>95</b>	<i>Positivo</i>
<i>Ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>) espressi come NO<sub>2</sub></i>	1,7	2,1	<b>87</b>	<i>Positivo</i>
<i>Ammoniaca (NH<sub>3</sub>)</i>	0,027	0,033	<b>&lt; 80</b>	<i>N.D.</i>
<i>Portata normalizzata secca</i>	629	780	<b>92</b>	<i>Positivo</i>

*N.D. = Non determinabile*

Il requisito richiesto per il superamento del test è che l'Indice di Accuratezza Relativo (IAR) sia maggiore dell'80%, in questo caso per tutti i parametri misurati, tranne l'Ammoniaca, l'esito è positivo.

Per il parametro Ammoniaca (NH<sub>3</sub>), lo IAR non è determinabile (o non applicabile) poiché i valori rilevati sono minori del limite di rivelabilità imposto dal metodo, in questi casi infatti si segue ciò che viene indicato nel documento "Guida tecnica per i gestori dei Sistemi di Monitoraggio in continuo delle Emissioni in atmosfera (SME)", paragrafo 14.6.6.3 "Indice di Accuratezza Relativo". Tale documento redatto da ISPRA (Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale) e da ARPA-APPA (Sistema delle Agenzie Ambientali) enuncia che:

***“qualora i valori misurati siano bassi e prossimi (o inferiori) all'intervallo di fiducia ammesso per il singolo composto, l'Indice di accuratezza Relativa non può più essere considerato un indicatore in grado di evidenziare evidenti anomalie del sistema SME e pertanto non può più essere utilizzato ai fini della normativa.”***

Si considera, a questo punto, valido allo scopo il superamento di una verifica di linearità condotta secondo quanto indicato al paragrafo 14.6.6.1 "Verifica della linearità degli analizzatori gas" della sopra citata guida.

## 5. ELABORAZIONI GRAFICHE

## INDICE DI ACCURATEZZA RELATIVO

IAR secondo Allegato 4, paragrafo 4 del Decreto Legislativo 152/2006  
Scheda elaborazione dati e andamenti.

N° Studio: **2119074 del 17/12/2021**

Parametro: **Protossido di azoto**

Unità di misura: **mg/Nm<sup>3</sup>**

### SRM

Metodica di riferimento:

*UNI EN ISO 21258:2010*

### AMS

Sistema di misura automatico controllato:

*Yara Italia S.p.A., Stabilimento di Ravenna Via  
Baiona, 107/111 - 48100 Ravenna (RA) -  
Emissione E41-A1 UHDE1*

N°	DATA PROVA	ORA INIZIO	ORA FINE	DATI SRM	DATI AMS	DIFFERENZA ASSOLUTA Xi
1	17/12/2021	7:00	08:00	350	340	11
2	17/12/2021	8:00	09:00	353	338	14
3	17/12/2021	9:00	10:00	351	335	16
4	17/12/2021	10:00	11:00	347	333	14
5	17/12/2021	11:00	12:00	330	330	0,95

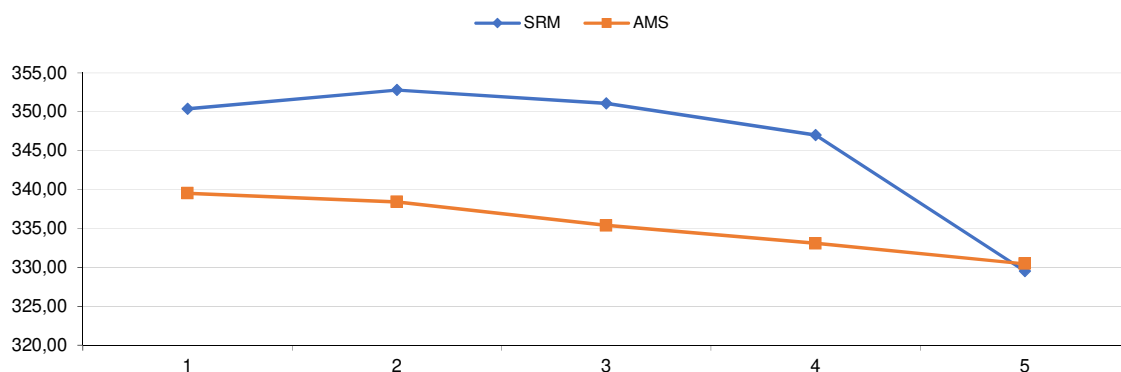
### ELABORAZIONI

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Xi - M)^2}{N - 1}} = 6,0 \quad Ic = Tn \frac{S}{\sqrt{N}} = 7,4$$

$$IAR = 100 \left[ 1 - \frac{(M + Ic)}{Mr} \right] = 94,6$$

**Esito:**

**POSITIVO**



Rimini lì  
04/02/2021

Unità Produttiva Laboratori  
il Direttore  
(Dr. Ivan Fagiolino)



## INDICE DI ACCURATEZZA RELATIVO

IAR secondo Allegato 4, paragrafo 4 del Decreto Legislativo 152/2006

Scheda elaborazione dati e andamenti.

N° Studio: **2119074 del 17/12/2021**

Parametro: **Ammoniaca**

Unità di misura: **mg/Nm<sup>3</sup>**

### SRM

Metodica di riferimento:

*EPA CTM 27 1997*

### AMS

Sistema di misura automatico controllato:

*Yara Italia S.p.A., Stabilimento di Ravenna Via  
Baiona, 107/111 - 48100 Ravenna (RA) -  
Emissione E41-A1 UHDE1*

N°	DATA PROVA	ORA INIZIO	ORA FINE	DATI SRM	DATI AMS	DIFFERENZA ASSOLUTA Xi
1	17/12/2021	7:00	08:00	0,051	1,1	1,1
2	17/12/2021	8:00	09:00	0,051	1,1	1,1
3	17/12/2021	9:00	10:00	0,051	1,1	1,1
4	17/12/2021	10:00	11:00	0,051	1,1	1,0
5	17/12/2021	11:00	12:00	0,051	1,1	1,1

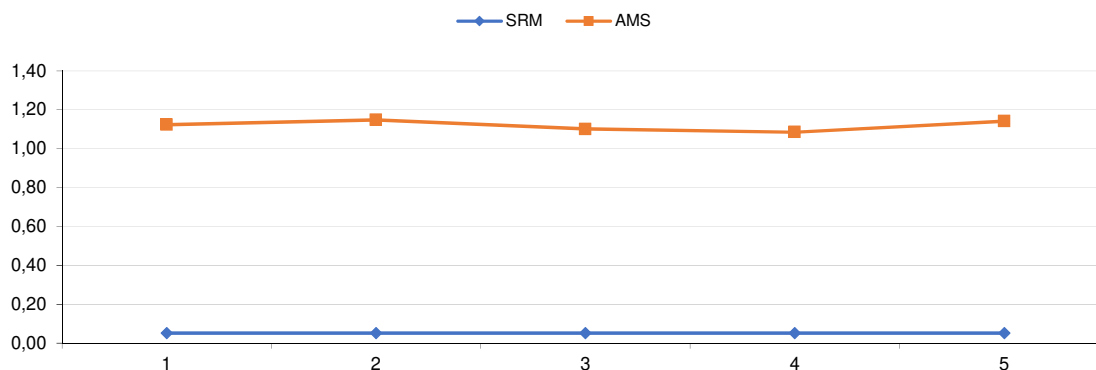
### ELABORAZIONI

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Xi - M)^2}{N - 1}} = 0,027 \quad Ic = Tn \frac{S}{\sqrt{N}} = 0,033$$

$$IAR = 100 \left[ 1 - \frac{(M + Ic)}{Mr} \right] = \text{N.D.}$$

**Esito:**

**NEGATIVO**



Rimini lì  
04/02/2021

Unità Produttiva Laboratori  
il Direttore  
(Dr. Ivan Fagiolino)

## INDICE DI ACCURATEZZA RELATIVO

IAR secondo Allegato 4, paragrafo 4 del Decreto Legislativo 152/2006

Scheda elaborazione dati e andamenti.

N° Studio: **2119074 del 17/12/2021**

Parametro: **Ossidi di azoto**

Unità di misura: **mg/Nm<sup>3</sup>**

### SRM

Metodica di riferimento:

**UNI EN 14792:2017**

### AMS

Sistema di misura automatico controllato:

**Yara Italia S.p.A., Stabilimento di Ravenna Via  
Baiona, 107/111 - 48100 Ravenna (RA) -  
Emissione E41-A1 UHDE1**

N°	DATA PROVA	ORA INIZIO	ORA FINE	DATI SRM	DATI AMS	DIFFERENZA ASSOLUTA Xi
1	17/12/2021	7:00	08:00	140	156	16
2	17/12/2021	8:00	09:00	137	157	20
3	17/12/2021	9:00	10:00	140	158	17
4	17/12/2021	10:00	11:00	149	164	15
5	17/12/2021	11:00	12:00	148	165	17

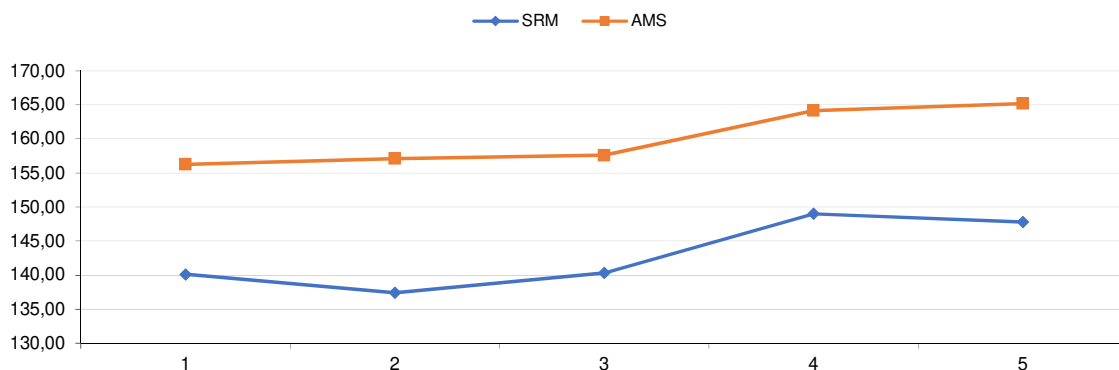
### ELABORAZIONI

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Xi - M)^2}{N - 1}} = 1,7 \quad Ic = Tn \frac{S}{\sqrt{N}} = 2,1$$

$$IAR = 100 \left[ 1 - \frac{(M + Ic)}{Mr} \right] = 86,5$$

**Esito:**

**POSITIVO**



Rimini lì  
04/02/2021

Unità Produttiva Laboratori  
il Direttore  
(Dr. Ivan Fagiolino)



## INDICE DI ACCURATEZZA RELATIVO

IAR secondo Allegato 4, paragrafo 4 del Decreto Legislativo 152/2006

Scheda elaborazione dati e andamenti.

N° Studio: **2119074 del 17/12/2021**

Parametro: **Ossigeno**

Unità di misura: **%v/v**

### SRM

Metodica di riferimento:

**UNI EN 14789:2017**

### AMS

Sistema di misura automatico controllato:

**Yara Italia S.p.A., Stabilimento di Ravenna Via  
Baiona, 107/111 - 48100 Ravenna (RA) -  
Emissione E41-A1 UHDE1**

N°	DATA PROVA	ORA INIZIO	ORA FINE	DATI SRM	DATI AMS	DIFFERENZA ASSOLUTA Xi
1	17/12/2021	7:00	08:00	3,5	3,8	0,4
2	17/12/2021	8:00	09:00	2,3	2,3	0,0
3	17/12/2021	9:00	10:00	2,3	2,3	0,0
4	17/12/2021	10:00	11:00	2,4	2,2	0,2
5	17/12/2021	11:00	12:00	2,5	2,2	0,3

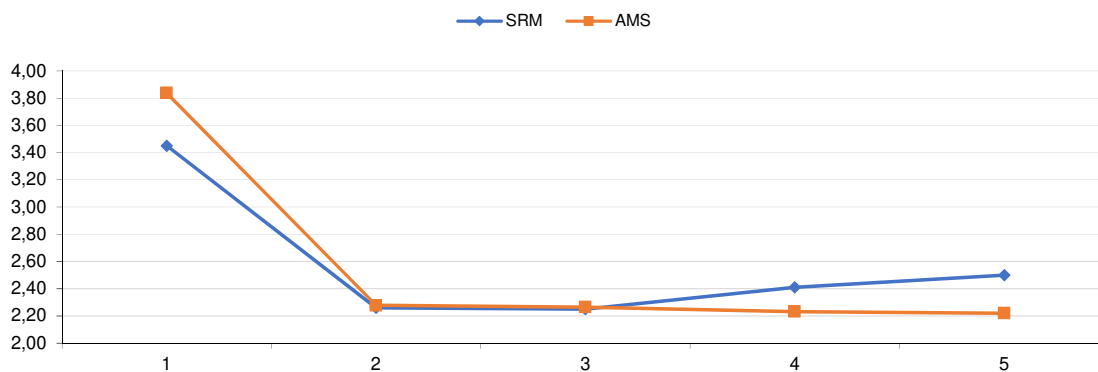
### ELABORAZIONI

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Xi - M)^2}{N - 1}} = 0,16 \quad Ic = Tn \frac{S}{\sqrt{N}} = 0,20$$

$$IAR = 100 \left[ 1 - \frac{(M + Ic)}{Mr} \right] = 85,3$$

**Esito:**

**POSITIVO**



Rimini lì  
04/02/2021

Unità Produttiva Laboratori  
il Direttore  
(Dr. Ivan Fagiolino)





## INDICE DI ACCURATEZZA RELATIVO

IAR secondo Allegato 4, paragrafo 4 del Decreto Legislativo 152/2006  
Scheda elaborazione dati e andamenti.

N° Studio: **2119074 del 17/12/2021**

Parametro: **Portata normalizzata secca**

Unità di misura: **Nm³/h**

**SRM**

**AMS**

Metodica di riferimento:

*UNI EN ISO 16911-1 (escl. Annex C,D,E):2013*

Sistema di misura automatico controllato:

*Yara Italia S.p.A., Stabilimento di Ravenna Via  
Baiona, 107/111 - 48100 Ravenna (RA) -  
Emissione E41-A1 UHDE1*

N°	DATA PROVA	ORA INIZIO	ORA FINE	DATI SRM	DATI AMS	DIFFERENZA ASSOLUTA Xi
1	17/12/2021	7:00	08:00	24784	23685	1099
2	17/12/2021	8:00	09:00	21522	23621	2099
3	17/12/2021	9:00	10:00	24773	23737	1036
4	17/12/2021	10:00	11:00	24716	23674	1042
5	17/12/2021	11:00	12:00	23336	23676	340

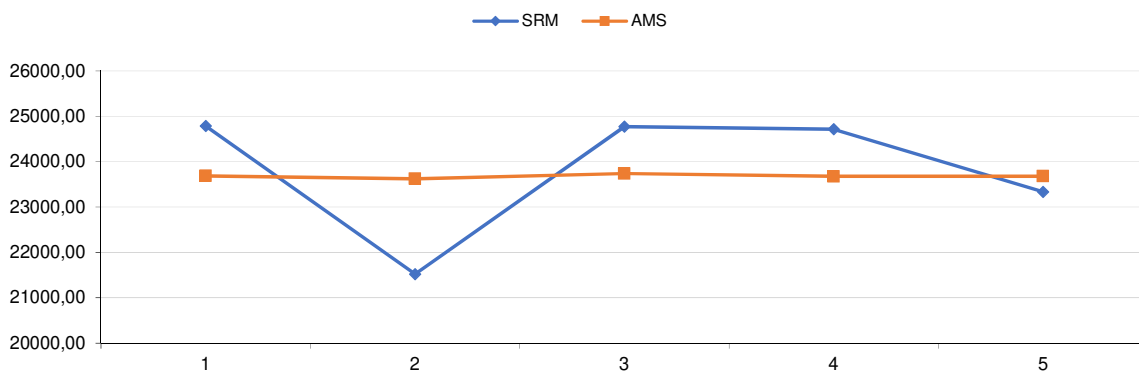
### ELABORAZIONI

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Xi - M)^2}{N - 1}} = 628,572 \quad Ic = Tn \frac{S}{\sqrt{N}} = 780,350$$

$$IAR = 100 \left[ 1 - \frac{(M + Ic)}{Mr} \right] = 92,0$$

**Esito:**

**POSITIVO**



Rimini lì  
04/02/2021

Unità Produttiva Laboratori  
il Direttore  
(Dr. Ivan Fagiolino)

