



Progress beyond

Via PEC

Spett.li

Ministero della Transizione Ecologica  
Direzione Generale per la Crescita  
Sostenibile e la Qualità dello Sviluppo

I.S.P.R.A.

A.R.P.A. Toscana

- ✓ Area Vasta Centro – Settore Rischio Industriale
- ✓ Dipartimento di Livorno

FPo - Rosignano, 19 settembre 2022

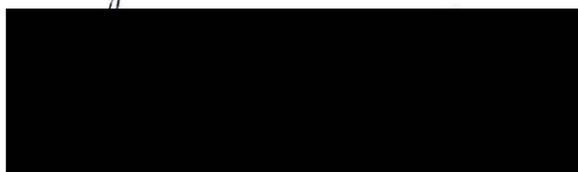
Oggetto: Prescrizione n. 29 del PIC e punto 11 pag. 74 del PMC – incertezza di misura SST e punto di campionamento

Riferim.: D.M. 0000038 del 20/01/2022 e decreti seguenti - Gestori SOLVAY CHIMICA ITALIA S.p.A. e INOVYN Produzione Italia S.p.A., ubicati nel Comune di Rosignano Marittimo (LI)

Con la presente la Scrivente comunica che la documentazione già inviata nel novembre 2015 sia sempre attuale e da non modificare. Provvede pertanto a ritrasmetterla in allegato 1.

Cordiali saluti.

Solvay Chimica Italia S.p.A. - Il Referente A.I.A.  
(POSAR dr. Francesco)





Solidi Sospesi Totali Confluenza (g/l)			
Data	Centro del fosso a metà altezza	Centro del fosso 4 cm sotto la superficie	Profondità fosso
17/05/2013	1,5	1,8	60 cm
18/05/2013	1,3	1,4	
19/05/2013	1,8	1,7	
21/05/2013	1,9	2,3	
22/05/2013	2,1	2,6	48 cm
23/05/2013	2,9	3,1	59 cm
24/05/2013	2	2,2	62 cm
25/05/2013	2,2	2,9	
26/05/2013	2,7	3,5	
29/05/2013	2,1	2,3	60 cm
08/06/2013	2,3	2,8	
09/06/2013	1,8	2,2	
11/06/2013	2,3	2,4	60 cm
12/06/2013	3,2	2,9	60 cm
14/06/2013	2,8	3,1	65 cm
15/06/2013	2,9	2,9	
18/06/2013	1,8	2,3	65 cm

Tabella 2

Solidi Sospesi Totali Confluenza (g/l)			
Data	Centro del fosso a metà altezza	Centro del fosso a 2 cm dal fondo	Profondità
09/05/2013	1,3	2,8	62 cm
10/05/2013	1,6	2,9	62 cm
11/05/2013	1,6	2,3	
12/05/2013	1,7	3,2	
14/05/2013	1,7	3,1	58 cm
15/05/2013	2,2	2,9	48 cm
16/05/2013	1,9	2,6	48 cm

Tabella 3

Solidi Sospesi Totali Confluenza (g/l)				
Data	Centro del fosso a metà altezza	Lato fosso a metà altezza	Profondità fosso nel centro	Profondità fosso laterale
30/05/2013	2,5	3,2	60 cm	54 cm
31/05/2013	2	3	60 cm	54 cm
01/06/2013	2,1	3,1		
02/06/2013	2,1	2,6		
04/06/2013	1,9	2	54 cm	50 cm
05/06/2013	1,9	2	68 cm	56 cm
06/06/2013	2,1	2,1	66 cm	56 cm
07/06/2013	2,7	2,5	61 cm	52 cm

Tabella 4

È stata eseguita una prova per valutare le differenze tra la modalità di campionamento secondo la procedura tradizionale (centro del fosso a metà profondità), rispetto al campionamento eseguito utilizzando una navicella galleggiante che ha permesso di prelevare il campione sempre alla stessa profondità rispetto alla superficie del fosso (circa 30 cm). Risultati nella tabella sottostante.

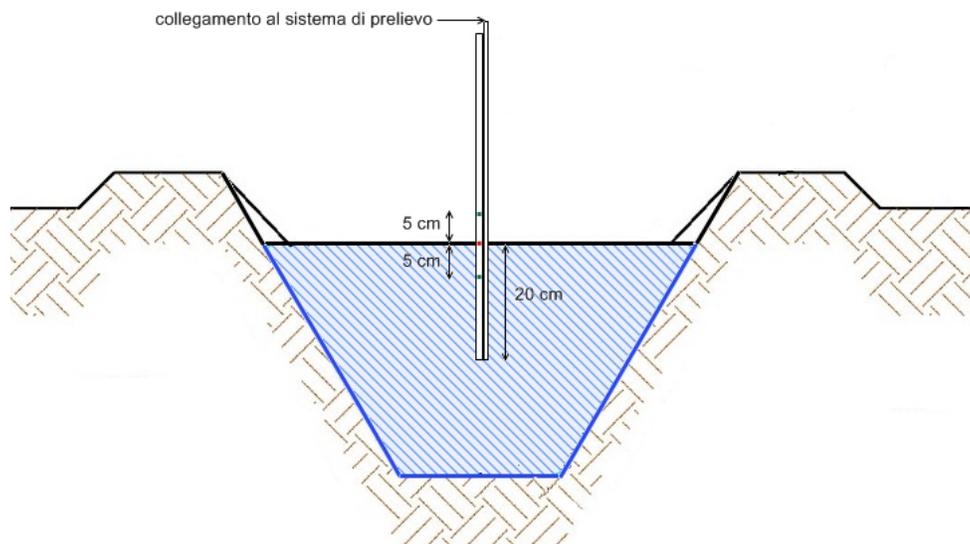
	Campionamento al centro del fosso, a metà altezza	Campionamento con galleggiante	Differenza
Data	SST [g/l]	SST [g/l]	SST [g/l]
31-gen-14	2,8	2,3	-0,5
01-feb-14	2,6	2,9	0,4
05-feb-14	2,2	2,8	0,6
06-feb-14	3,7	3,7	0
08-feb-14	2,9	2,5	-0,4
14-feb-14	1,4	1,8	0,4
18-feb-14	2,3	2,1	-0,2
20-feb-14	1,9	2,4	0,5
24-feb-14	2	3	1,1
26-feb-14	2,7	3,7	1
27-feb-14	2,2	2,1	-0,1
28-feb-14	2,1	2,7	0,6
04-mar-14	2,4	2,7	0,3
05-mar-14	2,4	3	0,6
18-apr-14	1,5	1,1	-0,4
23-apr-14	2,1	2,2	0,1
30-apr-14	1,9	1,9	0
06-mag-14	2	2,5	0,5
15-mag-14	2,5	2,3	-0,2

Tabella 5

Dalle suddette prove, riprese in una relazione finale riportata in allegato 1, e dalle misure di livello dello scarico finale effettuate in un periodo compreso tra il 13 Maggio 2013 ad oggi e riportanti un'altezza media di circa 60 cm, considerando che, comunque, un sistema di galleggiamento si presta a una più difficile gestione, si definisce di eseguire i campionamenti dei solidi sospesi totali allo SF con la seguente modalità:

- *effettuare il campionamento utilizzando un'asta ad immersione regolabile alla quale sarà collegato il tubo di presa campione, avendo cura di immergerne il tratto finale per una profondità di 20 cm (variabile nel range di  $\pm 5$  cm) dal pelo del liquido. Tale livello e rispettivo range sarà evidenziato con un apposito sistema colorato, così da verificare la variabilità di altezza dal pelo di liquido. Il controllo avverrà giornalmente ed in caso di pelo di liquido al di fuori del range di variazione ne sarà effettuata la regolazione. La stessa sarà comunque effettuata, anche se all'interno del range di variazione, con frequenza settimanale.*

A titolo di esempio più sotto disegno semplificato della realizzazione



Il campionamento secondo tali modalità sarà realizzato a breve e comunque valutato assieme agli Enti di Controllo per definire il cronoprogramma per l'adeguamento e completamento del PMC.

Si segnala inoltre che sarà predisposto un analogo tubo di campionamento, accanto all'esistente, cui l'Ente di controllo potrà usufruirne nel corso dei loro campionamenti.

## 2. Incertezza associata al valore annuo

### Premessa

Ai fini del calcolo delle incertezze è stato fatto riferimento a quanto riportato nei documenti SINAL DT-0002, DT-0002/3 e DT-0002/4, relativi al calcolo delle incertezze, nonché a quanto riportato nel metodo APAT 1030.

### Incertezza metodica analitica

Su uno stesso campione di SF sono stati determinati, in condizioni di ripetibilità, i SST con i risultati riportati in tabella sottostante

Campione	Unità di misura	sst
Confluenza 1	g/l	2,19
Confluenza 2	g/l	2,18
Confluenza 3	g/l	2,18
Confluenza 4	g/l	2,17
Confluenza 5	g/l	2,19
Confluenza 6	g/l	2,18
Confluenza 7	g/l	2,19
Confluenza 8	g/l	2,18
Confluenza 9	g/l	2,24
Confluenza 10	g/l	2,14
<b>Media</b>	<b>g/l</b>	<b>2,183200</b>
<b>Deviazione standard</b>	<b>g/l</b>	<b>0,026432</b>
<b>Incertezza</b>	<b>g/l</b>	<b>0,00836</b>

Il metodo in oggetto presenta due fasi soggette a calcolo di incertezza:

- prelievo di volume noto
- pesata

La prima fase è soggetta a tre tipologie di incertezza: incertezza di ripetibilità (inc.A), incertezza relativa alla taratura della pipetta volumetrica in uso (inc. B), incertezza dovuta ad influenze sul volume prelevato in funzione della temperatura (rientra in incertezza di ripetibilità, inc. A)

La seconda fase è soggetta a due tipologie di incertezza: incertezza di ripetibilità (inc.A), incertezza relativa alla taratura della bilancia in uso (inc. B)

Per il calcolo dell'incertezza combinata  $U_{\text{combinata}}$  è stata tenuta in considerazione solamente l'incertezza tipo di ripetibilità della media calcolata da 10 misure ripetute sullo stesso campione

$$U_{\text{tipo di ripetibilità della media}} = \text{Deviazione standard}/\sqrt{n} = \mathbf{0,00836}$$

$$U_{\text{tipo relativa di ripetibilità della media}} = \mathbf{0,00836/\text{media} = 0,00383 \%}$$

Dalla valutazione delle incertezze derivanti dalla pesata e dal prelievo (volume) si può dedurre la loro ininfluenza rispetto a quella di ripetibilità e dunque calcolare il valore combinato. Dato che l'incertezza dovuta alle pesate risulta essere trascurabile, mentre quella relativa ai volumi risulta essere di poco conto, il valore finale dell'incertezza combinata non si discosta di molto da quello di ripetibilità della media:

$$U_{\text{combinata 10 misure}} \cong U_{\text{tipo di ripetibilità della media}} = \mathbf{0,00847}$$

Questa è l'incertezza estesa delle prove di ripetibilità, dove  $n=10$ ; nel caso di misure reali tale valore cambia ed è in funzione del numero delle stesse. Nel caso in oggetto, il laboratorio esegue una sola misura ( $n=1$ ), pertanto l'incertezza risulta essere pari a:

$$U_{\text{combinata met. analitica 1 misura}} = \sqrt{[(U_{\text{combinata 10 misure}})^2 \times 10/n]} = 0,0269$$

### **Incertezza di campionamento**

Il metodo APAT 1030 riporta quanto segue:

*“Gli studi disponibili mettono in evidenza che l'incertezza associata al campionamento può contribuire anche per il 30-50% all'incertezza associata al risultato analitico finale ed è di gran lunga più elevata rispetto all'incertezza associata alla fase analitica (circa il 5%).*

*Numerose fonti di incertezza possono influire sui risultati di analisi ambientali. La Tab. 1 riassume in modo schematico le principali fasi di un'analisi ambientale, le possibili fonti di incertezza ed un indice qualitativo per valutare quanto la specifica fase possa gravare sull'incertezza finale.”*

Tabella 1: Fasi dell'analisi ambientale, possibili fonti di incertezza e indice qualitativo per valutare quanto la procedura eseguita possa gravare nella valutazione dell'incertezza finale di una misura analitica

Fase	Sorgente di incertezza	Indice qualitativo di incertezza
<b>Pianificazione</b>		
Definizione dell'area	Variabilità spaziale, eterogeneità	Alto
Metodo di campionamento	Rappresentatività statistica, contaminazione o perdite	Alto, parzialmente controllabile
Numero dei campioni	Rappresentatività statistica	Alto
Massa del campione	Rappresentatività statistica	Basso
Tempistica	Variabilità temporale	Alto
<b>Campionamento</b>		
Condizioni ambientali	Irriproducibilità	Molto alto
Imballaggio del campione	Contaminazione o perdite	Controllabile
<b>Conservazione del campione</b>	Perdite per metabolismo, volatilizzazione ecc. (in particolare relativamente a campioni di acqua, aria e tessuti animali)	Medio
<b>Trasporto</b>	Contaminazione e perdite per metabolismo, volatilizzazione (in particolare per i campioni di suolo e acqua)	Alto
<b>Immagazzinamento</b>	Contaminazione o perdite, metabolismo, alterazione della forma e del peso originari, speciazione, solubilità	Alto
<b>Preparazione del campione</b>		
Pulizia, lavaggio	Contaminazione o perdite per lisciviazione	Alto
Essiccazione	Perdite, contaminazione	Medio
Omogeneizzazione	Contaminazione	Alto
Sottocampionamento	Eterogeneità, distribuzione delle particelle e dell'analisa	Medio
Pretrattamento	Contaminazione a causa dei reagenti o del contenitore del campione, precipitazione, perdite per adsorbimento	Controllabile
<b>Analisi</b>	Strumenti settati in maniera errata, interferenze fisiche e chimiche nella fase di taratura	Medio - Basso
<b>Valutazione dei dati</b>	Noncuranza delle distribuzioni asimmetriche, della naturale variabilità	Medio - Alto

Tabella 6

Per valutare l'incertezza relativa al campionamento dello scarico finale è stato fatto riferimento a quanto riportato sopra dalla metodica APAT 1030.

Sono state fatte le seguenti assunzioni:

- preso in considerazione l'intervallo 30÷50 % ed è stato utilizzato il valore inferiore (30%);
- è stato considerato il valore dell'incertezza analitica del 5%, per riparametrare il valore dell'incertezza del campionamento al valore reale calcolato sperimentalmente dell'incertezza analitica.

Dalle considerazioni suddette, l'incertezza di campionamento presa in esame è:

$$U_{\text{campionamento}} = (30 \times 0,0268)/5 = 0,1607$$

### Incetezza totale analisi

L'incetezza totale di analisi è pari alla radice quadrata delle sommatoria dei quadrati delle due incetENZE di analisi e di campionamento espresse in maniera assoluta :

$$U_{\text{totale analisi}} = \sqrt{[(U_{\text{campionamento}})^2 + (U_{\text{combinata met. analitica 1 misura}})^2]} = 0,1610$$

Ne deriva che, come riportato in documento tecnico di ISPRA (vedi documento n.0018712 del 01/06/2011 – “Mod Att PMC - II EM - All G METODI”), l’incertezza estesa del metodo è da considerarsi:

$$U_{estesa\ analisi} = k \times U_{totale\ analisi} = 0,3219$$

con  $k=2$

(si presume dovuto all’arrotondamento al valore inferiore del t student per 9 gradi di libertà e 95% probabilità, valore pari a 2,26)

### **Incerteza totale quantità solidi sospesi**

La quantità di solidi sospesi scaricati è calcolata dalla moltiplicazione della concentrazione rilevata per la portata misurata. Ognuno di questi parametri reca con sé la propria incertezza.

La misura di portata alla confluenza è la somma delle misure di portata misurate sul fosso bianco e sul fosso lupaiò (i due collettori di scarico che si riuniscono in prossimità del mare per costituire lo scarico finale SF).

Per quanto riguarda l’incertezza relativa sulla misura di portata, tenendo conto dei valori tipici delle stesse, attualmente possiamo assumerne un valore pari a 5% sul Fosso Bianco e pari al 10% sul Fosso Lupaiò. Pertanto, per applicare la formula del quadrato della somma dei quadrati occorre passare alle incertezze assolute. Per far questo si assumono le portate ipotetiche di 10.000 m<sup>3</sup>/h per il Fosso Bianco e 500 m<sup>3</sup>/h per il Fosso Lupaiò. L’incertezza relativa che ne consegue per la misura di portata allo Scarico Finale (SF) risulta essere pari al valore di 4,8 %.

Sono in previsione modifiche impiantistiche (installazione di nuova strumentazione) atte a diminuire il valore di tale incertezza.

In prima approssimazione, in una operazione che comporta una moltiplicazione di due parametri, l’incertezza globale può essere assunta come somma delle incertezze relative degli stessi parametri.

Una valutazione più corretta è il calcolo dell’incertezza relativa mediante la radice quadrata della somma dei quadrati di ciascuna incertezza relativa:

$$U_{globale\ relativa} = \sqrt{[(U_{estesa\ analisi\ relativa})^2 + (U_{misura\ portata\ relativa})^2]}$$

Da cui:

$$U_{globale\ relativa} = 0,155$$

### **Conclusioni**

Il valore suddetto risulta quindi molto legato all’incertezza dovuta al campionamento e meno alle incertezze dovute tanto all’applicazione del metodo analitico che alla misura di portata.

Il risultato è in linea con quanto previsto da APAT (incertezza campionamento molto superiore a quella analitica). Il contributo all’incertezza dovuto alla misura di portata non comporta un aumento importante nel valore dell’incertezza, quindi anche l’eventuale miglìoria che si prevede di apportare (principalmente per migliorare l’affidabilità di tale dato) non comporterà una apprezzabile diminuzione dell’incertezza globale.