

data di emissione 13/03/2023

Spett.le

SASOL ITALY S.p.A.
STRADA STATALE 195 Km 18,8
09018 SARROCH (CA)

Dati campione

Numero di accettazione 244859

Proveniente da SASOL ITALY S.p.A., STRADA STATALE Km 18,8 – 09018 SARROCH (CA)

Descrizione campione RELAZIONE TECNICA: CAMINO E8- Verifica AST secondo *UNI EN 14181:2015* per il parametro: Ossidi di zolfo.
Studio di linearità secondo All. B *UNI EN 14181:2015* per il parametro: Ossidi di zolfo.

Dati campionamento

Campionato da Ns. Tecnici Sig. Damiano Sias e Sig. Enrico Saragat

Redatto da Enrico Tortato

Committente:

SASOL ITALY S.p.A.
Stabilimento di Sarroch (CA)

IDENTIFICATIVO PUNTO DI EMISSIONE
E8

RELAZIONE TECNICA

Verifica della funzione di calibrazione AST
secondo la norma *UNI EN 14181:2015* per il parametro:
Ossidi di zolfo.

Studio di linearità secondo All. B *UNI EN 14181:2015* per il
parametro: Ossidi di zolfo.

Sommario

1	INTRODUZIONE	4
2	RIFERIMENTI LEGISLATIVI, NORMATIVI ED AUTORIZZATIVI E DEFINIZIONI.....	5
2.1	<i>Riferimenti normativi</i>	5
2.2	<i>Definizioni</i>	5
3	METODOLOGIA E MODALITÀ DEGLI INTERVENTI	6
3.1	<i>Test funzionale.....</i>	6
3.2	<i>Rilievi in continuo del sistema SRM</i>	6
3.3	<i>Rilievi in discontinuo</i>	7
4	RISULTATI.....	8
4.1	<i>Verifica della linearità strumentale, Allegato B UNI EN 14181 2015.....</i>	8
4.2	<i>UNI EN 14181 2015: Procedura di calcolo della funzione di taratura e del range di validità (QAL2), verifica della funzione di calibrazione (AST).....</i>	9
4.3	<i>Valutazione dei dati anomali (Outliers).....</i>	17
5	VALUTAZIONE DEI RISULTATI	18
6	ALLEGATI.....	19
6.1	<i>Allegato 1: RISULTATI TEST FUNZIONALE</i>	19
6.1.1	CARATTERISTICHE GENERALI DELL'INSTALLAZIONE E DEL SITO DI CAMPIONAMENTO	20
6.1.2	ALLINEAMENTO E PULIZIA: VERIFICHE VISIVE (solo sui sistemi non estrattivi)	20
6.1.3	Sistema di campionamento VERIFICHE VISIVE (solo sui sistemi estrattivi).....	20
6.1.4	DOCUMENTI E REGISTRAZIONI	20
6.1.5	ATTITUDINE AL SERVIZIO	21
6.1.6	PROVE DI TENUTA.....	21
6.1.7	CONTROLLO DI ZERO E DI SPAN.....	21
6.1.8	LINEARITÀ.....	21
6.1.9	DERIVA DI ZERO E DELLO SPAN.....	22
6.1.10	TEMPO DI RISPOSTA.....	22
6.1.11	INTERFERENZE	22
6.2	<i>Allegato 2: Schede AST UNI EN 14181:15.....</i>	23
6.2.1	Scheda AST: Ossidi di zolfo (SO _x come SO ₂)	24
	24	
6.3.	<i>Allegato 3: Linearità strumentale secondo all. B UNI EN 14181 2015</i>	25
6.3.1	Ossidi di zolfo (SO ₂)	26
6.4.	<i>Allegato 4: Certificati materiali di riferimento</i>	27

1 INTRODUZIONE

Nelle giornate del 29 novembre, 15 e 16 dicembre 2022, presso lo stabilimento di SASOL ITALY S.p.A. sito a Sarroch (CA) sono stati eseguiti i prelievi al punto emissivo E8, in parallelo ai parametri misurati dai sistemi di monitoraggio in continuo, allo scopo di verificare, in ottemperanza alla *UNI EN 14181:2015* AST le funzioni di calibrazione per il parametro: Ossidi di zolfo (SO_x come SO₂).

E' stato inoltre effettuato lo studio di linearità secondo l'Allegato B della stessa, per il parametro: Ossidi di zolfo (SO_x come SO₂).

I tecnici Mérieux NutriSciences che hanno eseguito le verifiche sono il Sig. Damiano Sias e Sig. Enrico Saragat

Più in dettaglio, la strumentazione in esame e i parametri oggetto di AST secondo la *UNI EN 14181:2015*:

Tabella 1.

Parametro	Modello	N. Serie	Range	Unità Ingegneristica
SO ₂	ABB URAS 14	3.245727.5	0 - 1000	mg/Nm ³

I valori di ELV utilizzati per il calcolo della QAL2/AST *UNI EN 14181:2015* sono elencati nella seguente tabella:

Tabella 2.

Parametro	ELV	Intervallo di Confidenza (al 95%)
SO ₂	35 mg/Nm ³ *	20 %

Nota: * valore limite giornaliero indicato dal committente

2 RIFERIMENTI LEGISLATIVI, NORMATIVI ED AUTORIZZATIVI E DEFINIZIONI

2.1 Riferimenti normativi

Legislazione Nazionale

- **Decreto Legislativo N. 152 del 03/04/06 “Testo Unico Ambientale”** (di seguito *D.Lgs. 152/06*) – “Norme in materia Ambientale” – Parte V “Norme in materia di tutela dell’aria e di riduzione delle emissioni in atmosfera”.
- **Linee Guida ISPRA N. 87 del luglio 2013** (di seguito *Linee Guida ISPRA*) – “Guida tecnica per i gestori dei Sistemi di Monitoraggio in continuo delle Emissioni in atmosfera (SME) – Aggiornamento 2012”.

2.2 Definizioni

QAL: Quality Assurance Levels. Standard di qualità necessari ad assicurare che un AMS rispetti i requisiti imposti dalla legge in termini di precisione ed incertezza nelle misure.

QAL 2: Quality Assurance Level 2. Procedura di taratura, effettuata in parallelo con un altro strumento, atta a verificare l'idoneità dell'AMS al campionamento in continuo delle emissioni, sulla base di valutazioni relative al confronto dei valori misurati dalle due strumentazioni.

AST: Annual Suiveillance Test. Test da effettuare con cadenza annuale per il controllo della funzione di taratura dell'AMS.

AMS: Automated Measuring System. Sistema di misura per il monitoraggio in continuo delle emissioni.

SRM: Standard Reference Method. Sistema di campionamento installato temporaneamente sull' impianto a scopo di verifica.

ELV: Emission Limit Value. Valore limite di emissione.

P: Percentuale di ELV. Intervallo di confidenza massimo definito dal legislatore.

3 METODOLOGIA E MODALITÀ DEGLI INTERVENTI

Di seguito vengono riportate le modalità operative adottate durante la campagna analitica.

3.1 Test funzionale

Come indicato nell'allegato A della *UNI EN 14181:15*, prima dell'esecuzione delle prove finalizzate alla verifica del raggiungimento del QAL2 e AST, è necessario eseguire una serie di verifiche ed ispezioni sul sistema e sulla relativa documentazione.

Si riporta nella Tab. 6. Al Par. 4.1 del presente documento un quadro sintetico delle attività che devono essere espletate al fine di eseguire il test funzionale per QAL2.

3.2 Rilievi in continuo del sistema SRM

Come sistema di riferimento (SRM) per la rilevazione dei parametri è stato utilizzato un Horiba PG350. Le normative tecniche di riferimento per la misura dei parametri in continuo sono:

Tabella 3.

Modello	Costruttore	Parametro	Principio di misura	Metodo di riferimento	Campi di misura
PG350	HORIBA	O ₂	Paramagnetismo	<i>UNI EN 14789 2017</i>	0-5/10/25 % v/v

La gestione degli strumenti, l'acquisizione, la registrazione e la valutazione dei parametri rilevati è affidata ad un sistema di elaborazione dati dotato di software specifico con medie e grafici in tempo reale. I parametri vengono rilevati in modo continuo, con una frequenza di acquisizione, dei relativi valori medi, pari a 1 minuto. La popolazione dei dati emersi viene gestita dal software EDA 2000 da cui successivamente vengono esportate in formato Excel®, per poi essere rielaborati e convertiti in mg/Nm³ e % v/v.

La linea di prelievo per il sistema di riferimento (interamente termostata a 180°C ed è costituita da una sonda in acciaio dotata di filtro anti particolato e in successione, viene collegata una linea in teflon, anch'essa termostata, fino alla stazione di condizionamento del campione (cooler ad alta efficienza) e quindi all'ingresso dell'analizzatore portatile.

La taratura degli strumenti prima della verifica è stata controllata eseguendo misure di zero mediante bombola di azoto e misure di span a concentrazione nota con bombole standard (certificati in allegato).

Prima dell'inizio dell'analisi, la linea completa di campionamento è stata esaminata mediante bombola di azoto per accertarne l'effettiva tenuta.

3.3 Rilievi in discontinuo

Per la determinazione dei parametri: anidride solforosa (SO_2), polveri, portata, temperatura, contenuto di umidità (U%); i prelievi sono stati effettuati con metodi discontinui in accordo alle normative tecniche riportate in tabella 4. Si elenca la strumentazione utilizzata:

- Elaboratore Testo 350 ML accoppiato a Tubo di Darcy: per la misura della velocità dei fumi;
- Catena termometrica Delta Ohm mod. HD9218 e sonda "K": per la determinazione della temperatura fumi.
- Campionatori TCR Tecora mod. Bravo e Megasystem con contatori volumetrici: per il prelievo dei fumi da camino.

Tutta la strumentazione impiegata viene periodicamente tarata con apparecchiature primarie.

Tabella 4.

Parametro analizzato	Metodo di riferimento	Metodo di analisi
Portata/Temperatura/pressione	UNI EN ISO 16911:2013	UNI EN ISO 16911:2013
Umidità (H_2O)	UNI EN 14790:2017	UNI EN 14790:2017
Ossidi di zolfo (SO_2)	UNI EN 14791:2017	UNI EN 14791:2017

Le attività previste dal protocollo sono state eseguite secondo il cronoprogramma riportato nella tabella 5.

Tabella 5.

Giorno	Dalle ore	Alle ore	Attività
29/11/2022	-	-	Linearità strumentale per i parametri SO_2 e O_2
15/12/2022	10:30	13:50	Prelievi in parallelo a scopo UNI EN 14181 2015 AST per il parametro SO_2
16/12/2022	08:30	12:00	Prelievi in parallelo a scopo UNI EN 14181 2015 AST per il parametro SO_2

4 RISULTATI

4.1 Verifica della linearità strumentale, Allegato B *UNI EN 14181 2015*

Le prove di linearità sono state condotte, per ciascun gas analizzato, mediante l'utilizzo di gas a concentrazione nota forniti da Mérieux NutriSciences (certificati in allegato) e di un diluitore BetaCAP30 certificato, In accordo all'allegato B della *UNI EN 14181 2015*. La linearità strumentale è stata eseguita su 5 livelli di concentrazione, compreso lo zero, sulla base di almeno 3 o 5 ripetizioni per step di concentrazione. La risposta strumentale viene considerata lineare se le deviazioni non superano il 5% dell'ELV impostato, ossia se:

$$d_{c,rel} < 5\%$$

$$\text{con } d_{c,rel} = \frac{d_c}{c_u} \times 100\%$$

$$\text{dove } d_c = \bar{Y}_c - (A + Bc),$$

con A intercetta della retta di regressione, B pendenza e \bar{Y}_c media delle letture dello SME al livello di concentrazione c.

Si riportano in forma tabellare le massime deviazioni di linearità espresse in % di ELV in valore assoluto per ciascun parametro:

Tabella 6.

Parametro	Errore di linearità ($d_{c,rel}$)	Modello AMS	N.Seriale
SO ₂	2,261	ABB URAS 14	3.245727.5

La condizione è quindi rispettata per tutti i parametri dello strumento.

4.2 *UNI EN 14181 2015*: Procedura di calcolo della funzione di taratura e del range di validità (QAL2), verifica della funzione di calibrazione (AST)

4.2.1 Test funzionale

Come indicato nell'allegato A della *UNI EN 14181:15*, prima dell'esecuzione delle prove finalizzate alla verifica del raggiungimento del QAL2 e AST, è necessario eseguire una serie di verifiche ed ispezioni sul sistema e sulla relativa documentazione.

Si riporta nella seguente Tab. 7. Un quadro sintetico delle attività che devono essere espletate al fine di eseguire il test funzionale per QAL2/AST.

Tabella 7.

Attività	Sistemi estrattivi	Sistemi In-situ
Allineamento e pulizia ottica		X
Linea di campionamento	X	
Documentazione e registrazioni	X	X
Funzionalità	X	X
Tenuta pneumatica	X	
Controllo di zero e span	X	X
Linearità	X	X
Interferenze	X	X
Controllo di zero e span (Controllo QAL3)	X	X
Tempo di risposta	X	X
Reportistica	X	X

4.2.2 Misure in parallelo con SRM

Per la corretta definizione delle rette di calibrazione dello SME, vengono eseguite delle prove in parallelo con SRM (metodo standard di riferimento, temporaneamente installato sul sito con scopo di verifica).

Nell'ottica di assicurare che la funzione di calibrazione sia valida in tutte le condizioni operative dell'impianto, durante le prove QAL2 e AST le concentrazioni in emissione dovranno essere variate per quanto possibile (compatibilmente con le normali condizioni operative).

Come previsto al punto 6.3 e 8.3 della norma *UNI EN 14181:2015*, per determinare ogni funzione di calibrazione sono necessarie almeno 15 misure parallele tra lo SME e SRM lungo un periodo di normale attività dell'impianto. Le 15 prove valide da eseguire nel caso di QAL2 e 5 prove nel caso di AST per ciascun parametro avranno una durata di almeno mezz'ora.

Qualora la durata di una singola prova sia inferiore all'ora, è necessario che tra una prova e la seguente, passi almeno un'ora.

Tali misure devono essere distribuite lungo un minimo di 3 giorni nel caso di QAL2 e minimo un giorno nel caso di AST (non necessariamente consecutivi) in modo uniforme per 8-10 h e concludersi entro un periodo di 4 settimane.

La distribuzione uniforme delle 15 misure in 3 giorni è essenziale per minimizzare gli effetti di autocorrelazione tra le varie misure dello SME e del SRM. Se ciò non viene eseguito, la funzione di calibrazione non può essere considerata valida.

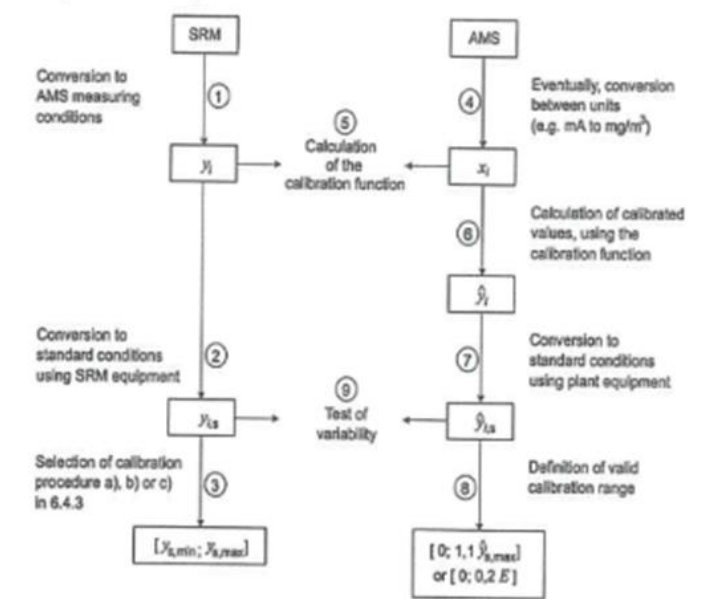
I risultati delle misure effettuate per mezzo degli SRM devono essere espressi alle stesse condizioni cui sono espressi i dati prodotti dallo SME.

La norma *UNI EN 14181:15* prevede che, qualora nell'operatività dell'impianto siano previsti cambi di assetto (combustibili o materie prime), sia necessario determinare una funzione di calibrazione per ognuno degli assetti.

4.2.3 Valutazione dei risultati

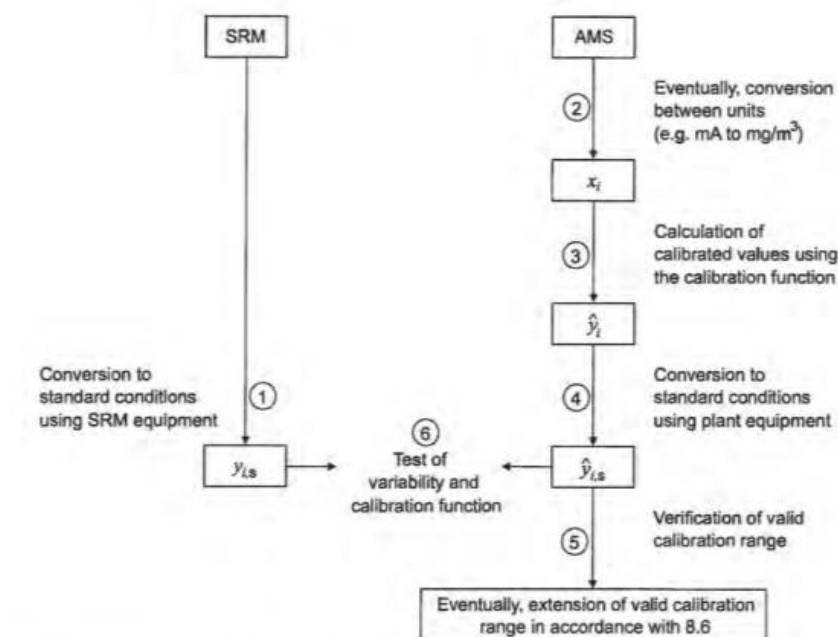
Come previsto al punto 6.4 della *UNI EN 14181:15*, per la procedura QAL2 vengono determinate le rette di taratura per i vari parametri secondo la procedura indicata nel punto 6.4.1 della norma e riportata in **Fig. 4.2.1**.

Fig. 4.2.1



Step da seguire nella procedura QAL2

Al punto 8.4 della *UNI EN 14181:2015*, viene indicata la procedura da seguire per la valutazione AST riportata nella figura:



Step da seguire nella procedura AST

4.2.4 Calcolo della funzione di calibrazione

Si assume che la funzione di calibrazione sia lineare e che sia costante la sua deviazione standard. La funzione di calibrazione è descritta del modello seguente:

$$y_i = a + b x_i + \varepsilon_i \quad (1)$$

dove:

x_i è l'iesima misura dello SME $1 \leq i \leq N$ con $N \geq 15$

y_i è l'iesima misura dell'SRM $1 \leq i \leq N$ con $N \geq 15$

ε_i è la deviazione tra y_i ed il valore aspettato

a è l'intercetta della funzione di calibrazione

b è la pendenza della funzione di calibrazione

La procedura generale richiede che ci sia una certa variazione nelle misure delle concentrazioni in modo da dare una stima attendibile della funzione di calibrazione. È essenziale che la concentrazione vari solo all'interno del normale utilizzo dell'impianto, ma è difficile raggiungere le variazioni di concentrazione richieste in questo contesto.

Nei casi in cui l'intervallo di concentrazione sia inferiore alla massima incertezza accettabile vengono adottati altre procedure per alti (Procedura b) e bassi (Procedura c) livelli.

Nel caso in cui l'intervallo sia significativamente superiore all'incertezza massima accettata e con la procedura a) si ottenga una funzione di calibrazione inadeguata, possono essere utilizzate le procedure b) o c). Devono essere calcolate le seguenti quantità:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (2)$$

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i \quad (3)$$

Deve essere calcolata la differenza ($y_{s,max} - y_{s,min}$) alle condizioni standard.

a) Se ($y_{s,max} - y_{s,min}$) è più grande o uguale all'incertezza massima accettabile i parametri della retta di calibrazione sono calcolati secondo le seguenti formule:

$$\hat{b} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (4)$$

$$\hat{a} = \bar{y} - \hat{b} \bar{x} \quad (5)$$

b) Se $(y_{s,max}-y_{s,min})$ è più piccolo all'incertezza massima accettabile e $y_{s,min}$ è maggiore o uguale al 15% al ELV, i parametri della retta di calibrazione sono calcolati dalle seguenti formule:

$$\hat{b} = \frac{\bar{y}}{\bar{x} - Z} \quad (6)$$

$$\hat{a} = -\hat{b} \cdot Z \quad (7)$$

dove Z è la differenza tra lo zero atteso e quello letto sullo SME.

Per tale procedura è essenziale che prima delle misurazioni parallele, sia provato che lo SME dia una lettura pari o inferiore al limite di rilevabilità ad una concentrazione pari a 0.

c) Se $(y_{s,max}-y_{s,min})$ è più piccolo all'incertezza massima accettabile e $y_{s,min}$ è inferiore del 15% al ELV, i parametri della retta di calibrazione sono calcolati come segue:

Se sono disponibili adeguati materiali di riferimento allo zero e vicino al ELV, essi devono esser utilizzati per ottenere due coppie di dati (valore misurato a SME e valore di riferimento) allo zero e l'altro vicino al ELV. Le coppie di dati devono essere espresse nelle stesse condizioni delle misure dello SME ovvero nelle condizioni medie riscontrate durante le misure parallele con l'SRM. Si ottiene un set di dati combinati costituito dai risultati delle misurazioni parallele e delle coppie di dati ottenuti dall'utilizzo dei materiali di riferimento. Il set di dati combinati deve essere utilizzato per calcolare le quantità in accordo con la formula di cui al punto (2) e (3) così come i parametri della funzione di calibrazione in accordo con la formula (4) e (5).

Possono essere utilizzati, se disponibili, adeguati dati ricavati dalla prova funzionale.

I risultati devono essere riportati in un grafico x-y al fine di evidenziare la funzione di calibrazione e l'intervallo di validità di calibrazione.

4.2.5 Validità della funzione di calibrazione

La funzione di calibrazione viene calcolata con l'equazione riportata al Par. 4.2.4, qualsiasi segnale X_i misurato dallo SME viene convertito ad un valore tarato y_i applicando la funzione di calibrazione citata. La funzione di calibrazione è valida quando l'impianto opera all'interno del range di calibrazione prestabilito. Tale range è compreso tra zero e il maggiore tra:

- il valore massimo misurato nel corso delle prove QAL2, aumentato del 10% (si noti che solo i valori determinati all'interno del suddetto range sono da considerarsi validi);
- il 20% del limite di emissione giornaliero (ELV).

Se è necessaria una maggiore confidenza nelle prestazioni dello SME nell'intorno dell'ELV, quando l'impianto sta emettendo oltre l'intervallo di calibrazione valida per un dato parametro, la retta di calibrazione può essere estrapolata al fine di determinare i valori di concentrazione, che eccedono l'intervallo di validazione sperimentale.

4.2.6 Calcolo della variabilità

Per il calcolo della variabilità si deve stabilire l'incertezza richiesta e verificarne l'esatta definizione (ad esempio esprimendola come intervallo di confidenza al 95% o come deviazione standard o come qualsiasi altra funzione statistica) e se necessario convertirla in termini di deviazione standard assoluta σ_0 .

Al fine di convertire tale incertezza in termini di deviazione standard, il fattore di conversione appropriato è:

$$\sigma_0 = p \text{ ELV} / 1.96$$

dove ELV è il Emission Limit Value

Per ogni serie di misure in parallelo (minimo 15 coppie), data la funzione di calibrazione (vedere Par. 4.2.4.), 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 tarati misurati dallo SME (in condizioni standard):

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

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

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

4.2.7 Test di variabilità

Lo SME passa il test di variabilità quando:

$$S_D < \sigma_0 * k_v$$

I diversi valori che deve assumere il parametro k_v , per un diverso numero di misure parallele vengono forniti dalla seguente **Tab. 8**.

Tabella 8. Valori K_v

Numero di misure 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

4.2.8 Verifica della funzione di calibrazione secondo *UNI EN 14181:2015 AST*

La procedura AST (Annual Surveillance Test) definisce la modalità dei controlli periodici annuali per la verifica della variabilità dei risultati forniti da AMS e della validità della funzione di calibrazione. La verifica viene effettuata sulla base di almeno n.5 prove in parallelo, la validità della funzione di calibrazione ricavata dalla precedente QAL2 è confermata se attraverso il test di variabilità risulta:

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

Con s_D rappresentante la deviazione standard della differenza fra i valori misurati da SRM e il valore calibrato di AMS, σ_0 è la deviazione standard derivata dall'incertezza con confidenza del 95% imposta dall'autorità, mentre k_v è un parametro test dipendente dal numero di campionamenti.

Oltre al precedente, è inoltre necessario che sia soddisfatto anche il seguente test:

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

Nella tabella sottostante si riportano gli esiti dell'AST per ciascun parametro verificato:

Tabella 9. Esito AST

Riassuntivo				
Parametro	Equazione retta	Range di validità		Esito UNI EN 14181 AST
		Precedente	AST	
SO ₂	0,206 x _i + 6.639	0 - 21,64	0 - 21,64	Positivo *

Nota: * = ulteriori dettagli in Allegato 2

Nelle schede in allegato 2 sono riportati per ogni parametro, i parametri statistici più indicativi, e la conformità della funzione di calibrazione secondo gli indicatori statistici descritti in precedenza. Vengono inoltre riportate le precedenti funzioni di calibrazione e il relativo intervallo di validità fornite dal committente.

4.3 Valutazione dei dati anomali (Outliers)

Al fine di una adeguata correlazione di dati fra SRM e AMS è stata eseguita una valutazione possibili outliers tramite il Test di Huber. Il test è stato eseguito sui valori di AMS e SRM espressi alle medesime condizioni e con le stesse unità di misura, in modo da allineare le serie di dati. Il test valuta la presenza di dati anomali nel caso siano stati eseguiti altri campionamento oltre al requisito minimo (15 per QAL2 e 5 per AST). I dati scartati dal test in genere non vengono utilizzati per le successive elaborazioni. Nelle successive tabelle sono elencati i risultati del Test Huber parametro per parametro.

Parametro SO₂:

Data	Dalle	Alle	Prova n.	Experimental data		Scarto	Di	Di/Dm	esito
				AMS x	SRM y				
15/12/2022	10:30	11:30	1	7,73	5,79	1,95	0,16	0,62	OK
15/12/2022	11:40	12:40	2	7,89	5,53	2,37	0,26	1,00	OK
15/12/2022	12:50	13:50	3	7,95	5,37	2,58	0,47	1,82	OK
16/12/2022	08:30	09:30	4	5,91	8,02	2,11	0,00	0,00	OK
16/12/2022	09:40	10:40	5	6,27	5,31	0,96	1,15	4,40	OK

I valori AMS e SRM sono espressi in mg/Nm³ (NO_x come NO₂). Nessuna coppia di dati è stata scartata dal test.

5 VALUTAZIONE DEI RISULTATI

La presente indagine analitica ha avuto le seguenti finalità:

- Linearità strumentale applicata al parametro SO_2 .
- Verifica della funzione di calibrazione secondo *UNI EN 14181:2015 AST* applicata alla strumentazione del punto emissivo oggetto di studio, per il parametro: Ossidi di zolfo (SO_x come SO_2).

Sulla base dei dati ottenuti è possibile concludere che:

- I test di verifica della linearità strumentale sono risultati conformi alla *UNI EN 14181:2015* all. B;
- È possibile concludere che per l'AMS a servizio del punto di emissione E425, oggetto del presente studio, la verifica della precedente funzione di calibrazione secondo *UNI EN 14181:2015 AST* per i parametri Ossidi di azoto (NO_x come NO_2), Ossidi di zolfo (SO_x come SO_2) e Polveri totali ha avuto esito positivo.

Allegati 1, 2, 3, 4, 5.

Resana, 13 Marzo 2023

Autorizzato da

Mario Nerva



6 ALLEGATI

6.1 Allegato 1: RISULTATI TEST FUNZIONALE

6.1.1 CARATTERISTICHE GENERALI DELL'INSTALLAZIONE E DEL SITO DI CAMPIONAMENTO

- Il sito di ubicazione del sistema di misura automatico (AMS) è facilmente accessibile sia per le operazioni di manutenzione ordinaria che per le altre attività accessorie.
- L' AMS è posizionato in modo tale da permettere il prelievo di un campione di gas il più rappresentativo possibile in accordo con la *UNI EN 15259:2008*.
- La *UNI EN 15259:2008* descrive anche le procedure per definire la posizione ottimale del SRM per eseguire le misure in parallelo utili per la QAL2.
- L'area di lavoro è pulita e ben ventilata e lo spazio è tale da rendere agevole l'operatività degli addetti ai lavori.

6.1.2 ALLINEAMENTO E PULIZIA: VERIFICHE VISIVE (solo sui sistemi non estrattivi)

È stata eseguita una manutenzione a carico del gestore del sistema di misura delle componenti di interesse con riferimento alle specifiche contenute nel manuale dell'AMS.

6.1.3 Sistema di campionamento VERIFICHE VISIVE (solo sui sistemi estrattivi)

Di seguito si riportano gli esiti di verifica dei sistemi visionati:

Tab. 6.1 – Verifiche visive

SME	
Sonda di campionamento	IDONEO
Pompe	IDONEO
Linea riscaldata	IDONEO
Conessioni pneumatiche	IDONEO
Sistemi di condizionamento gas	IDONEO
Filtri	IDONEO

6.1.4 DOCUMENTI E REGISTRAZIONI

Di seguito si indica la documentazione disponibile per l'AMS.

Tab. 6.2 – Documenti e registrazioni

SME	
Manuale AMS	PRESENTE *
Verifica di taratura	PRESENTE *
Programma di manutenzione	PRESENTE *
Registrazione della formazione del personale	PRESENTE *
Schema costruttivo AMS	PRESENTE *
<i>Nota: * = conservati presso l'impianto dal gestore.</i>	

6.1.5 ATTITUDINE AL SERVIZIO

Dall'Audit si riportano di seguito gli esiti di verifica.

Tab. 6.3 – Attitudine al servizio

SME	
Ambiente di installazione idoneo riparato dalle intemperie e con condizioni di temperatura e umidità idonee	IDONEO *
Accesso semplice e sicuro dell'AMS	IDONEO *
Materiale di riferimento adeguato all'uso	IDONEO *
Parti di ricambio idonee alle manutenzioni periodiche	IDONEO *
Linee di controllo zero e span efficienti	IDONEO *
<i>Nota: * = a cura del gestore dell'impianto</i>	

6.1.6 PROVE DI TENUTA

Si riportano di seguito gli esiti delle prove di tenuta eseguite dai tecnici.

Tab. 6.4 – Prove di tenuta

SME	
Sonda di prelievo fumi	IDONEO
Linea riscaldata e di adduzione all'AMS	IDONEO
Sistema disidratante	IDONEO
Pompa di prelievo	IDONEO
Gruppo elettrovalvole	IDONEO
Linea di zero e span	IDONEO
<i>Note: la linea è in tenuta in quanto inviando un gas di riferimento alla testa della sonda la perdita risulta inferiore al 2% dello span.</i>	

6.1.7 CONTROLLO DI ZERO E DI SPAN

Si riportano di seguito gli esiti delle prove dei test di span e di zero eseguiti con materiali di riferimento.

Tab. 6.5 – Controllo di zero e di span

SME	
Risposta di zero per SO ₂	IDONEO
Risposta di span per SO ₂	IDONEO
<i>Nota: le differenze fra valore atteso e span sono risultate inferiori al 2%</i>	

6.1.8 LINEARITÀ

Si veda Allegato 3.

6.1.9 DERIVA DI ZERO E DELLO SPAN

Verifiche di deriva dello zero e dello span a cura del gestore.

6.1.10 TEMPO DI RISPOSTA

Si riportano di seguito, per ciascun parametro, l'esito dei tempi di risposta.

Tab. 6.6 – Tempo di risposta

SME		
Parametro	Tempo di innalzamento (sec.)	Tempo di caduta (sec.)
SO ₂	101	86


6.1.11 INTERFERENZE

Tab. 6.7 – Interferenze

SME	
La verifica delle interferenze, è verificata dal gestore dell'impianto confrontando che le concentrazioni emesse dall'impianto rientrino all'interno degli intervalli di concentrazioni riportati nella certificazione QAL1 di AMS.	A cura del gestore

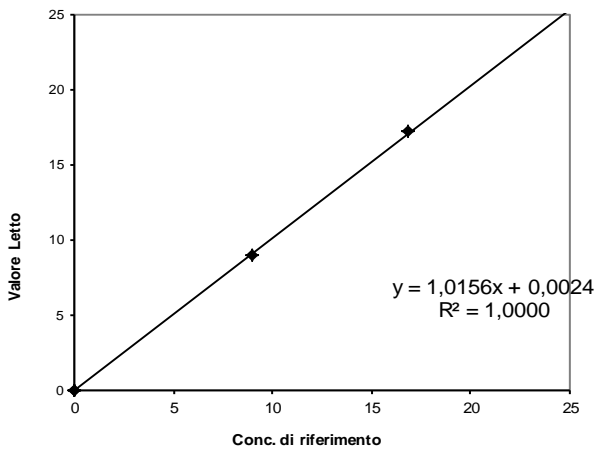
6.2 Allegato 2: Schede AST *UNI EN 14181:15*

6.2.1 Scheda AST: Ossidi di zolfo (SO_x come SO₂)

 Laboratorio approvato in conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005				TIPO AMS	Matricola	Parametro	Camino:	E8											
				ABB URAS 14	3.245727.5	SO ₂	Cliente:	SASOL ITALY SPA											
n.prova	giorno	dalle ore	alle ore	Sistema di riferimento (SRM)						Sistema Monitoraggio Emissioni (AMS)						Scostamento			
				y _i	T	P	H ₂ O	O ₂	y _{i,w}	x _i	y _i	T	P	H ₂ O	O ₂	y _{i,w}	D _i	(D _i - D _{w,w}) ²	
				mg/Nmc	°C	mbar	% (v/v)	% (v/v)	mg/Nmc	mg/mc	mg/mc	°C	mbar	% (v/v)	% (v/v)	mg/Nmc	mg/Nmc	mg/Nmc	
1	15/12/2022	10:30	11:30	5,73				12,85	12,78	7,73	8,23					12,47	17,38	-4,60	0,19
2	15/12/2022	11:40	12:40	5,53				12,74	12,05	7,89	8,27					12,51	17,53	-5,43	1,75
3	15/12/2022	12:50	13:50	5,37				12,86	11,88	7,95	8,28					12,47	17,46	-5,58	2,01
4	16/12/2022	08:30	09:30	8,02				12,73	17,44	5,91	7,86					12,71	17,06	0,39	20,70
5	16/12/2022	09:40	10:40	5,31				12,74	11,57	6,27	7,93					12,66	17,11	-5,53	1,88
Somma:				65,72						96,53						-20,82		26,53	
Media:																-4,16			
1° Test (1,5*σ _s *k _s ≥ s _s)				Funzione di calibrazione QAL2 precedente						2° Test						Max		17,53	
S _s = 2,58 mg/Nmc k _s = 0,3161 σ _s = 3,57 mg/Nmc Validazione = OK				y _i = 0,2065x + 6,63 valida da: 0,0 a 21,64 mg/Nmc						(D̄ ≤ t _{0,95(N-1)} * $\frac{s_D}{\sqrt{N}}$ + σ ₀) D̄ = 4,163 = 2,132 Validazione = OK									
Valore Limite Emisione 35 mg/Nmc Limite Intervalla confidenza da D.Lgs 46 7 mg/Nmc Origine di Riferimento 3,0 % (v/v) Anteriores validità precedente QAL2: range di validità funzione di calibrazione attuale? NO nuova validità dopo AST: da 0,0 a 21,64 mg/mc				ESITO DELLA VALIDAZIONE AST <div style="border: 2px solid black; padding: 10px; text-align: center; margin: 10px auto; width: 100px;"> POSITIVO </div>															

6.3. Allegato 3: Linearità strumentale secondo all. B *UNI EN 141812015*

6.3.1 Ossidi di zolfo (SO₂)

Data di esecuzione: 29/11/2022		Parametro: SO2		Mod. Strumento: ABB URAS 14	
				n.matricola: 3.245727.5	
Impianto: E8		Unita di misura: mg/Nm3		Conc. Bombola: 99,24 N.Bombola: ADTRP13	
%di luzione bombola	Valori di acquisizione			<div></div>	
	1° ripetizione	2° ripetizione	3° ripetizione		
0%	0,0	0,0	0,0		
	0,0	0,0	0,0		
%ELV	0,0	0,0	0,0		
0%	0,0	0,0	0,0		
	0,0	0,0	0,0		
	0,0	0,0	0,0		
medie	0,0	0,0	0,0		
%di luzione bombola	9,0	9,0	9,0		
9%	9,0	9,0	9,0		
	9,0	9,0	9,0		
%ELV	9,0	9,0	9,0		
20%	9,0	9,0	9,0		
	9,0	9,0	9,0		
medie	9,0	9,0	9,0		
		Short term VLE 43,75		F.S. 1000	
%di luzione bombola	17,2	17,2	17,2	Range di misura da: 0 a 1000	
17%	17,2	17,2	17,2		
	17,2	17,2	17,2		
%ELV	17,2	17,2	17,2		
39%	17,2	17,2	17,2		
	17,2	17,2	17,2		
medie	17,2	17,2	17,2		
%di luzione bombola	26,3	26,3	26,3		
26%	26,3	26,3	26,3		
	26,3	26,3	26,3		
%ELV	26,3	26,3	26,3		
59%	26,3	26,3	26,3		
	26,3	26,3	26,3		
medie	26,3	26,3	26,3		
%di luzione bombola	35,2	35,2	35,2		
35%	35,2	35,2	35,2		
	35,2	35,2	35,2		
%ELV	35,2	35,2	35,2		
79%	35,2	35,2	35,2		
	35,2	35,2	35,2		
medie	35,2	35,2	35,2		
%di luzione bombola	0,0	0,0	0,0		
0%	0,0	0,0	0,0		
	0,0	0,0	0,0		
%ELV	0,0	0,0	0,0		
0%	0,0	0,0	0,0		
	0,0	0,0	0,0		
medie	0,0	0,0	0,0		

Conc. di riferimento		Valore Letto		
y = 1,0156x + 0,0024		R² = 1,0000		

Short term VLE 43,75		F.S. 1000		
Range di misura da: 0 a 1000				
	Conc. di riferimento	Media valori rilevati	Residui d _c	Residui % d _{c,rel}
1	0,0	0,0	0,0	0,0
2	8,9	9,0	-0,1	0,2
3	16,9	17,2	0,1	0,1
4	25,8	26,3	0,1	0,2
5	34,7	35,2	-0,1	0,2
6	0,0	0,0	0,0	0,0
			dc,rel max	0,214

Criterio di accettabilità UNI EN 14181 all.B

La strumentazione ABB URAS 14

per il parametro SO2

HA SUPERATO

il test di accettabilità

d_{c,rel} max<5%

Criterio di accettabilità UNI EN 14181 all.B

La strumentazione ABB URAS 14

per il parametro SO₂

HA SUPERATO

il test di accettabilità

d_{c,rel} max < 5%

6.4. Allegato 4: Certificati materiali di riferimento



DL0094L/012

CERTIFICATO DI ACCREDITAMENTO Accreditation Certificate

ACCREDITAMENTO N.
ACCREDITATION N.

0094L REV. 12

EMISSO DA
ISSUED BY

DIPARTIMENTO LABORATORI DI PROVA

SI DICHIARA CHE
WE DECLARE THAT

Chelab S.r.l.

Sede/Headquarters:
Corso Europa, 600/A - 10088 Volpiano TO

È CONFORME AI REQUISITI
DELLA NORMA

UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018

MEETS THE REQUIREMENTS
OF THE STANDARD

ISO/IEC 17025:2017

QUALE

Laboratorio di Prova

AS

Testing Laboratory

Data di 1^a emissione
1st issue date
18-05-1995

Data di revisione
Review date
10-12-2021

Data di scadenza
Expiring date
03-05-2023

L'accreditazione 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 ACCREDIA.

La validità dell'accreditazione 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 ACCREDIA.

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 CAS.

La data di revisione riportata sul certificato corrisponde alla data di aggiornamento / di delibera del pertinente Comitato Setoriale di Accreditamento. L'atto di delibera, firmato dal Presidente di ACCREDIA, 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 CAS.

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 ACCREDIA, can be downloaded from the website www.accredia.it, 'Documents' section.

ACCREDIA è l'Ente Unico nazionale di accreditamento designato dal governo italiano, in applicazione del Regolamento Europeo 765/2008.

ACCREDIA is the sole national Accreditation Body, appointed by the Italian government in compliance with the application of REGULATION (EC) No 765/2008.

pag. 1/2

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



CERTIFICATO DI ACCREDITAMENTO *Accreditation Certificate*

ACCREDITAMENTO N.
ACCREDITATION N.

0094L REV. 12

EMESSO DA
ISSUED BY

**DIPARTIMENTO LABORATORI DI PROVA
Chelab S.r.l.**

Sedi operative/Branch Offices:

- Sede A: Corso Europa, 600/A - 10088 Volpiano TO
- Sede B: Via Enrico Mattei, 46 - 27039 Sannazzaro de' Burgondi PV
- Sede C: Traversa 6 strada Ovest, snc - Loc Macchiarèddu - 09010 Uta CA
- Sede E: Corso Europa, 609 - 10088 Volpiano TO
- Sede F: Via Linate, 75 - 20017 Rho MI
- Sede Uffici: Corso Europa, 607 - 10088 Volpiano TO

Mod. CA-01 rev. 05

ACCREDIA - Dipartimento Laboratori di prova

pg. 2/2

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



Cliente	Chelab - Macchiareddu	Data	23/11/2020
Richiedente	Deposito Liscate 4509783985,10	Protocollo	2020-3858
Recipiente	5 LT	Natura del contenuto	Miscela
Barcode	ADTRP13	Nr. Scheda Mix	19327

COMPONENTE	Concentrazione			Incertezza Espansa (**)
	Nominale	Tolleranza	Valore misurato	
Ossido Azoto NO	20 ppm	± 5 %	19.10 ppm	± 2 %
Ossido Carbonio CO	26 ppm	± 5 %	25.35 ppm	± 2 %
Anidride Solforosa SO2	35 ppm	± 5 %	34.70 ppm	± 2 %
NOx totali			19.60 ppm	± 3 %

Complemento	Azoto	Concentrazione	MOL.
Temperatura min. di utilizzo	5 °C	Pressione di riempimento	151 bar
Scadenza miscela (Mesi)	24	Pressione min. di utilizzo	5 bar
Volume di gas a 15°C 1013,25 mbar	732 Litri		
Normativa di riferimento per la preparazione: ISO 6142 Normativa di riferimento per analisi: ISO 6143 La miscela è stata preparata con il metodo gravimetrico su bilance tarate con masse certificate da Centro di Taratura LAT N° 055.			

(**) Intervallo di confidenza 95%

AIR LIQUIDE ITALIA Service S.r.l.

L'Analista

Luigino Plebani

1/1