
data di emissione 27/12/2022

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

Dati campione

Numero di accettazione 243867, 243892, 243893, 244902

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

Descrizione campione RELAZIONE TECNICA: IDENTIFICATIVO PUNTO DI EMISSIONE: CAMINO E8 - Calcolo della funzione di calibrazione QAL2 secondo la norma *UNI EN 14181:2015* per il parametro: Ossidi di azoto (NO_x).

Studio di linearità secondo All. B *UNI EN 14181:2015* per il parametro: Ossido di azoto (NO).

Dati campionamento

Campionato da Ns. Tecnici Sig. Enrico Saragat e Sig. Matteo Corona nelle giornate del 16, 17, 18 e 19 agosto 2022

Redatto da Monica Lasio

Committente:

CHELAB S.r.l. c/o
SASOL ITALY S.p.A.
Stabilimento di Sarroch (CA)

IDENTIFICATIVO PUNTO DI EMISSIONE

E8

RELAZIONE TECNICA

SME in esame:

ABB URAS 14 s.n. 3.245727.5

Calcolo della funzione di calibrazione QAL2 secondo la norma *UNI EN 14181:2015* per il parametro:
Ossidi di azoto (NO_x).

Studio di linearità secondo All. B *UNI EN 14181:2015* per il parametro: Monossido di azoto (NO)

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
4	RISULTATI.....	7
4.1	<i>Verifica della linearità strumentale, Allegato B UNI EN 14181 2015.....</i>	7
4.2	<i>UNI EN 14181 2015: Procedura di calcolo della funzione di taratura e del range di validità (QAL2)</i>	8
4.3	<i>Valutazione dei dati anomali (Outliers).....</i>	16
5	VALUTAZIONE DEI RISULTATI.....	17
6	ALLEGATI.....	18
6.1	<i>Allegato 1: RISULTATI TEST FUNZIONALE</i>	18
6.1.1	<i>CARATTERISTICHE GENERALI DELL'INSTALLAZIONE E DEL SITO DI CAMPIONAMENTO.....</i>	19
6.1.2	<i>ALLINEAMENTO E PULIZIA: VERIFICHE VISIVE (solo sui sistemi non estrattivi).....</i>	19
6.1.3	<i>Sistema di campionamento VERIFICHE VISIVE (solo sui sistemi estrattivi)</i>	19
6.1.4	<i>DOCUMENTI E REGISTRAZIONI.....</i>	19
6.1.5	<i>ATTITUDINE AL SERVIZIO.....</i>	20
6.1.6	<i>PROVE DI TENUTA.....</i>	20
6.1.7	<i>CONTROLLO DI ZERO E DI SPAN.....</i>	21
6.1.8	<i>LINEARITÀ</i>	21
6.1.9	<i>DERIVA DI ZERO E DELLO SPAN.....</i>	21
6.1.10	<i>TEMPO DI RISPOSTA</i>	21
6.1.11	<i>INTERFERENZE</i>	21
6.2	<i>Allegato 2: QAL2 UNI EN 14181:2015.....</i>	22
6.2.1	<i>Scheda QAL2: Ossidi di azoto (NOx come NO₂)</i>	23
6.3	<i>Allegato 3: Linearità strumentale secondo all. B UNI EN 14181:15.....</i>	24
6.3.1	<i>Monossido di azoto (NO)</i>	25
6.4	<i>Allegato 4: Certificati materiali di riferimento</i>	26

1 INTRODUZIONE

Nelle giornate comprese fra il 16 ed il 19 Agosto 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 ottenere, in ottemperanza alla *UNI EN 14181:2015 QAL2* la funzioni di calibrazione per il parametro: Ossidi di azoto (NO_x come NO₂).

È stato inoltre effettuato lo studio di linearità secondo l'Allegato B della stessa, per il parametro: Monossido di azoto (NO).

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

Più in dettaglio, la strumentazione in esame e i parametri oggetto di QAL2 secondo la *UNI EN 14181:2015* e linearità.

Tabella 1.

Parametro	Modello	N. Serie	Range	Unità Ingegneristica
NO _x	ABB URAS 14	3.245727.5	0 - 500	mg/Nm ³

I valori di ELV da usare per il calcolo della *QAL2/AST UNI EN 14181:2015* e verifica della linearità sono riportati nella seguente tabella:

Tabella 2.

Parametro	ELV	Intervallo di Confidenza (al 95%)
NO _x (come NO ₂)	160 mg/Nm ³	20 %

2 RIFERIMENTI LEGISLATIVI, NORMATIVI ED AUTORIZZATIVI E DEFINIZIONI

2.1 Riferimenti normativi

Legislazione Nazionale

- **Decreto Legislativo N. 152 del 03/04/2006 “Testo Unico Ambientale”** (di seguito *D.Lgs. 152/2006*) – “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. Di seguito per parametro in continuo analizzato, il modello di strumento, il principio di analisi, le scale di misura e le metodiche di riferimento:

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
		NO/NO _x	Chemiluminescenza	<i>UNI EN 14792 2017</i>	0-25/50/100/250/500/1000/2500 ppm

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.

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

Tabella 5.

Giorno	Dalle ore	Alle ore	Attività
02/08/2022	-	-	Linearità strumentale per il parametro: NO
16/08/2022	11:30	15:30	Prelievi in parallelo a scopo UNI EN 14181 QAL2 per il parametro: NO _x
17/08/2022	10:30	14:30	Prelievi in parallelo a scopo UNI EN 14181 QAL2 per il parametro: NO _x
18/08/2022	09:00	14:00	Prelievi in parallelo a scopo UNI EN 14181 QAL2 per il parametro: NO _x
19/08/2022	09:00	13:00	Prelievi in parallelo a scopo UNI EN 14181 QAL2 per il parametro: NO _x

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% del fondo scala impostato, ossia se:

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

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

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 fondo scala in valore assoluto per ciascun parametro:

Tabella 6.

Parametro	Errore di linearità ($d_{c,rel}$)	Modello AMS	N.Seriale
NO	0,26	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)

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.

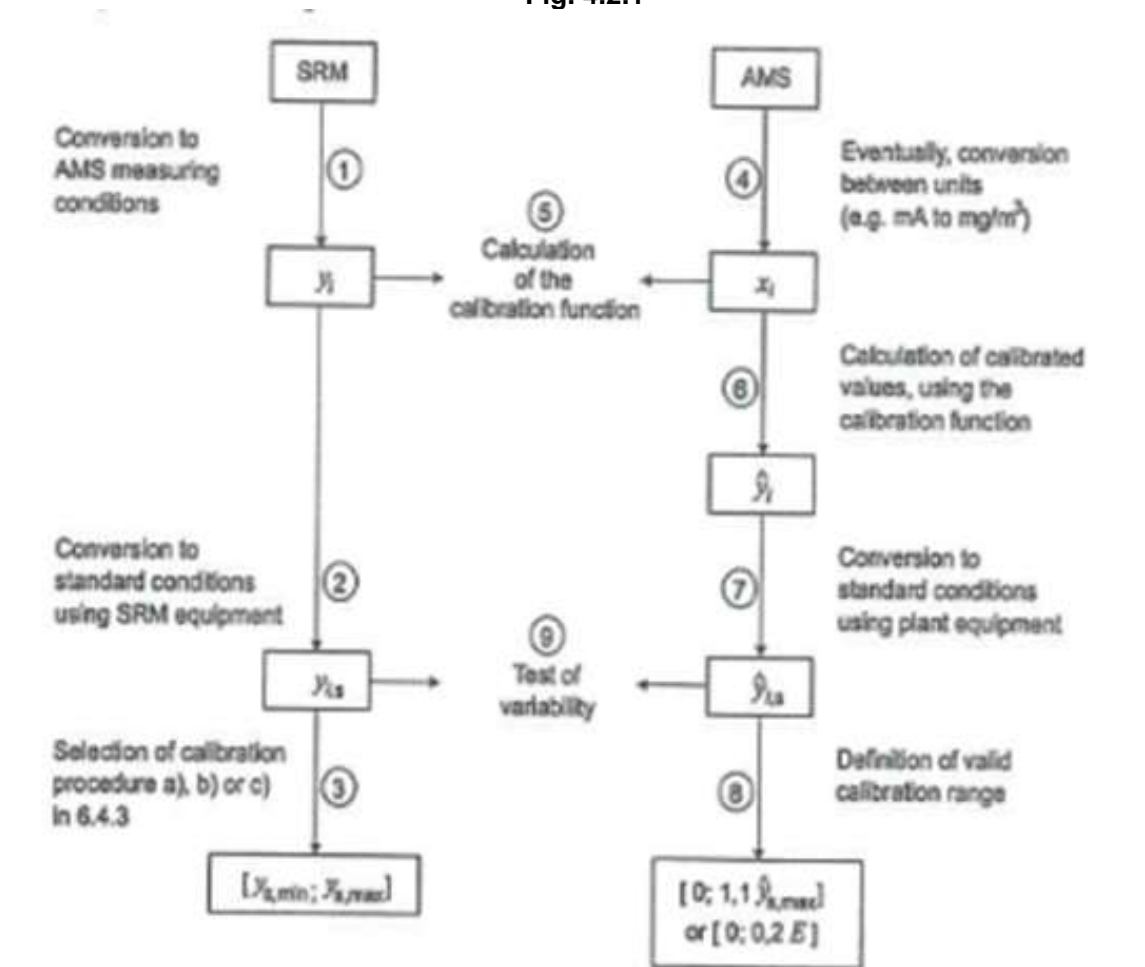
I risultati delle misure effettuate per mezzo degli SRM devono essere espressi alle stesse condizioni cui sono espressi i dati prodotti dallo SME.

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

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

Tabella 9. Conformità secondo indicatori, funzione di calibrazione, estensione di validità

Parametro	Condizioni del test di variabilità rispettate $S_D \leq \sigma_0 * K_v$	F.C. (Funzione di calibrazione)	Tipo di funzione	Validità fino a:	Intervallo di confidenza sperimentale		
					I _c (%)	I _c (mg/Nm ³)	Limite di legislazione (%)
NO _x	SI	$y = 0,809 x_i$	B	111,75 mg/Nm ³	7,02	11,94	20

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 per ciascun parametro.

Parametro NO_x:

Data	Dalle	Alle	Prova n.	Experimental data		Scarto	Di	Di/Dm	esito
				AMS x	SRM y				
16/08/2022	11:30	12:30	1	40,09	26,86	13,23	4,59	2,16	OK
16/08/2022	12:30	13:30	2	46,06	33,08	12,98	4,34	2,04	OK
16/08/2022	13:30	14:30	3	42,76	38,31	4,45	4,19	1,97	OK
16/08/2022	14:30	15:30	4	43,27	35,82	7,45	1,19	0,56	OK
17/08/2022	9:30	10:30	5	52,03	41,06	10,97	2,33	1,10	OK
17/08/2022	10:30	11:30	6	50,94	44,51	6,44	2,21	1,04	OK
17/08/2022	11:30	12:30	7	51,06	41,66	9,41	0,76	0,36	OK
17/08/2022	12:30	13:30	8	48,82	40,94	7,88	0,76	0,36	OK
17/08/2022	13:30	14:30	9	45,84	39,06	6,78	1,86	0,87	OK
18/08/2022	9:00	10:00	10	70,88	34,29	36,59	27,95	13,15	Scarto
18/08/2022	10:00	11:00	11	46,98	36,03	10,95	2,31	1,09	OK
18/08/2022	11:00	12:00	12	48,48	36,73	11,75	3,11	1,46	OK
18/08/2022	12:00	13:00	13	49,10	38,11	10,99	2,35	1,11	OK
18/08/2022	13:00	14:00	14	49,79	39,10	10,69	2,04	0,96	OK
19/08/2022	9:00	10:00	15	49,43	41,56	7,87	0,77	0,36	OK
19/08/2022	10:00	11:00	16	48,83	41,27	7,55	1,09	0,51	OK
19/08/2022	11:00	12:00	17	48,76	40,98	7,78	0,86	0,41	OK
19/08/2022	12:00	13:00	18	48,19	40,69	7,51	1,14	0,53	OK

I valori AMS e SRM sono espressi in mg/Nmc (NO_x come NO₂). Il dato evidenziato in arancione è stato scartato dal test di Huber e non è stato utilizzato nelle elaborazioni.

5 VALUTAZIONE DEI RISULTATI

La presente indagine analitica ha avuto le seguenti finalità:

- Linearità strumentale applicata ai parametri NO
- Determinazione della funzione di calibrazione secondo *UNI EN 14181:2015 QAL2* applicata alla strumentazione del punto emissivo oggetto di studio, per il parametro: Ossidi di azoto (NO_x come NO₂)

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;
- Sulla base dei risultati ottenuti al paragrafo 3, è possibile concludere che per l'AMS a servizio del punto di emissione E424, oggetto del presente studio, è stata ottenuta una funzione di calibrazione che ha superato i requisiti della *UNI EN 14181:2015 QAL2* per i parametri: Ossidi di azoto (NO_x come NO₂)

Allegati 1, 2, 3, 4.

Uta, 27 Dicembre 2022

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	DONEO
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 dell'impianto.</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 risulta 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
Risposta di zero per O ₂	IDONEO
Risposta di span per O ₂	IDONEO
Risposta di zero per NO	IDONEO
Risposta di span per NO	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 risposta (sec.)
NO	130


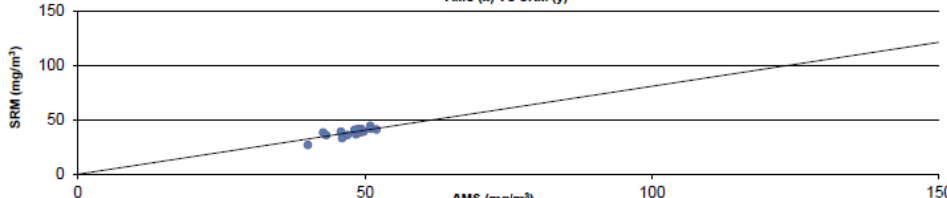
6.1.11 INTERFERENZE

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

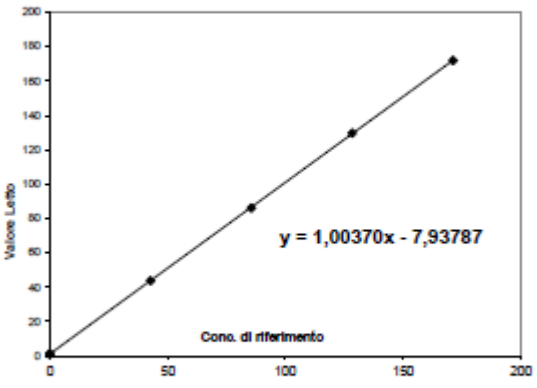
6.2 Allegato 2: QAL2 *UNI EN 14181:2015*

6.2.1 Scheda QAL2: Ossidi di azoto (NOx come NO₂)

<div></div> Laboratorio operante in conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2015				TIPO AMS: ABB URAS 26		Camino: E8		N. matricola: 3.245727.5		Cliente: SASOL		Parametro: NOx						
n.prova	data	dalle ore	alle ore	SRM						AMS						Scostamento		
				y _i	T	P	H ₂ O	O ₂	y _{LS}	x _i	y _i	T	P	H ₂ O	O ₂	y _{LS}	D _i	(D _i - D _{med}) ²
				mg/mc	°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	16/08/2022	11:30	12:30	26,86				15,15	82,71	40,09	32,44				14,31	87,22	-4,51	62,04
2	16/08/2022	12:30	13:30	33,08				14,34	89,46	46,06	37,27				14,40	101,59	-12,14	240,37
3	16/08/2022	13:30	14:30	38,31				14,45	105,25	42,76	34,60				14,33	93,41	11,84	71,83
4	16/08/2022	14:30	15:30	35,82				14,36	97,03	43,27	35,01				14,09	91,27	5,76	5,74
5	17/08/2022	9:30	10:30	41,06				13,18	94,48	52,03	42,10				13,05	95,37	-0,90	18,19
6	17/08/2022	10:30	11:30	44,51				13,10	101,45	50,94	41,22				13,14	94,38	7,07	13,72
7	17/08/2022	11:30	12:30	41,66				13,45	99,33	51,06	41,32				13,08	93,84	5,48	4,47
8	17/08/2022	12:30	13:30	40,94				13,51	98,36	48,82	39,50				13,16	90,64	7,72	18,93
9	17/08/2022	13:30	14:30	39,06				13,60	95,03	45,84	37,09				13,18	85,33	9,70	40,02
10	18/08/2022	10:00	11:00	38,03				13,50	86,45	46,98	38,01				13,11	86,77	-0,32	13,82
11	18/08/2022	11:00	12:00	36,73				13,51	88,27	48,48	39,22				13,02	88,45	-0,17	12,56
12	18/08/2022	12:00	13:00	38,11				13,35	89,71	49,10	39,73				12,96	88,97	0,75	6,86
13	18/08/2022	13:00	14:00	39,10				13,24	90,68	49,79	40,28				13,04	91,05	-0,37	13,99
14	19/08/2022	9:00	10:00	41,56				13,31	97,30	49,43	39,99				13,33	93,89	3,41	0,00
15	19/08/2022	10:00	11:00	41,27				13,43	98,14	48,83	39,51				13,25	91,73	6,41	9,24
16	19/08/2022	11:00	12:00	40,98				13,55	99,08	48,76	39,46				13,25	91,63	7,44	16,61
17	19/08/2022	12:00	13:00	40,89				13,68	100,04	48,19	39,00				13,20	89,96	10,09	45,12
1*																		
2*																		
medie				38,57						47,67							3,37	
Σ																	593,32	
*quindi sottoposti																		
Test di variabilità				Equazione della Funzione di Calibrazione								Range di Validità (mg/Nmc)						
S _d = 6,09				$\hat{y}_i = 0,809 \quad x_i \quad + \quad 0,000$								Da: 0 a 111,75						
k _v = 0,9791																		
□ ₀ = 17,35				tipo di funzione di calibrazione ^{PI} : B														
Validazione = POSITIVA																		
				(°) -														
y _{LSmax} 105,25 mg/Nmc y _{LSmin} 82,71 mg/Nmc y _{LSmax} - y _{LSmin} 22,54 mg/Nmc Valore Limite Emissione giornaliero 170 mg/Nmc max incertezza ammessa (U _{max}) 34,0 mg/Nmc Limite intervallo confidenza sper. (l _{1,96σ}) 11,94 mg/Nmc Limite intervallo confidenza sper. (l _{1,96σ}) % 7,02 % Limite intervallo confidenza max 20 % Ossigeno di Riferimento 3 % (v/v)				<div>AMS (x) VS SRM (y)</div> 														

6.3 Allegato 3: Linearità strumentale secondo all. B *UNI EN 14181:15*

6.3.1 Monossido di azoto (NO)

Data di esecuzione:	02/08/2022	Parametro:	NO	Mod. Strumento:	ABB URAS14
				n.matricola:	3.245727.5
Impianto:	E8	Unità di misura:	mg/Nm3	Conc. Bombola:	214,24
				N.Bombola:	ADRRDTF
Valori di acquisizione					
% diluzione iniziale	1° ripetizione	2° ripetizione	3° ripetizione	Short term VLE= 200	
0%					
% F.R.				Range di misura da: 0 a 200	
0%					
media	1,2	1,1	1,1	Conc. di riferimento	Media valori rilevati
% diluzione iniziale					Residui d _c
20%					Residui % d _{c,rel}
% F.R.					
21%					
media	43,4	43,4	44,5		
% diluzione iniziale					
40%					
% F.R.					
43%					
media	86,2	85,9	85,9		
% diluzione iniziale					
60%					
% F.R.					
64%					
media	130,0	129,0	130,0		
% diluzione iniziale					
80%					
% F.R.					
86%					
media	172,0	173,0	171,0		
% diluzione iniziale					
0%					
% F.R.					
0%					
media	1,1	1,1	0,9		

Criterio di accettabilità UNI EN 14181 all.B

La strumentazione ABB URAS14

per il parametro NO

HA SUPERATO

il test di accettabilità

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

6.4 Allegato 4: Certificati materiali di riferimento



CERTIFICATO DI ACCREDITAMENTO

Accreditation Certificate

ACCREDITAMENTO N.
ACCREDITATION N. **0094L REV. 12**

EMESSO DA
ISSUED BY **DI PARTIMENTO 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'accreditamento 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'accreditamento 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 fulfilment 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 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 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 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 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



<i>Cliente</i>	Chelab - Macchiareddu	<i>Data</i>	11/10/2021
<i>Richiedente</i>	Rodano MOD 4510332357,20	<i>Protocollo</i>	2021-4462 rev.0
<i>Recipiente</i>	5 LT	<i>Natura del contenuto</i>	Miscela
<i>Barcode</i>	ADRRD7F	<i>Nr. Scheda Mix</i>	19329

COMPONENTE	Concentrazione			Incertezza Espansa (**)
	Nominale	Tolleranza	Valore misurato	
Ossido Azoto NO	160 ppm	± 5 %	157.8 ppm	± 2 %
Ossido Carbonio CO	150 ppm	± 5 %	145.800 ppm	± 2 %
Anidride Solforosa SO2	160 ppm	± 5 %	156.200 ppm	± 2 %

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: UNI EN ISO 6142 Normativa di riferimento per l'analisi: UNI EN ISO 6143 La miscela è stata preparata con metodo gravimetrico su bilance tarate con masse certificate da Centro di Taratura LAT N°055. Numero dei certificati delle masse: 940/2019, 832/2020, 724/2019, 795/2020 e 386/2021. L'incertezza espansa è ottenuta moltiplicando l'incertezza tipo per un fattore di copertura $k=2$, che corrisponde ad un intervallo di confidenza del 95% per una distribuzione Gaussiana della probabilità.			

(**) Intervallo di confidenza 95%

AIR LIQUIDE ITALIA Service S.r.l.

L'Analista:

Giovanni Paganoni

Kalibrierlaboratorium der TetraTec Instruments GmbH
Calibration Laboratory of TetraTec Instruments GmbH

TetraTec®
Instruments

akkreditiert durch die / accredited by the

Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH

als Kalibrierlaboratorium im
as calibration laboratory in the

Deutschen Kalibrierdienst



DKD

Kalibrierschein
Calibration certificate

Kalibrierzeichen
Calibration mark

17632
D-K-17589-01-00
2020-04

Gegenstand
Object **gas divider**

Hersteller
Manufacturer **Be.T.A Strumentazione S.r.l**

Typ
Type **BetaCAP30**

Fabrikat/Serien-Nr.
Serial number **300267**

Auftraggeber
Customer **Chelab - Nutriscience**

Auftragsnummer
Order No. **PQ996**

Anzahl der Seiten des Kalibrierscheines
Number of pages of the certificate **3**

Datum der Kalibrierung
Date of calibration **06.04.2020**

Dieser Kalibrierschein dokumentiert die metrologische Rückführung auf nationale Normale zur Darstellung der Einheiten in Übereinstimmung mit dem Internationalen Einheitensystem (SI).
Der DAkkS ist Unterzeichner der multilateralen Übereinkommen der European co-operation for Accreditation (EA) und der International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) zur gegenseitigen Anerkennung der Kalibrierscheine. Für die Einhaltung einer angemessenen Frist zur Wiederholung der Kalibrierung ist der Benutzer verantwortlich.

*This calibration certificate documents the metrological traceability to national standards, which realize the units of measurement according to the International System of Units (SI).
The DAkkS is signatory to the multilateral agreements of the European co-operation for Accreditation (EA) and of the International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) for the mutual recognition of calibration certificates. The user is obliged to have the object recalibrated at appropriate intervals.*

Dieser Kalibrierschein darf nur vollständig und unverändert weiterverbreitet werden. Auszüge oder Änderungen bedürfen der Genehmigung des ausstellenden Kalibrierlaboratoriums. Kalibrierscheine ohne Unterschrift haben keine Gültigkeit.
This calibration certificate may not be reproduced other than in full except with the permission of the issuing laboratory. Calibration certificates without signature are not valid.

Datum
Date **06.04.2020**

Stellv. Leiter des Kalibrierlaboratoriums
Deputy Head of the calibration laboratory
Dipl.-Ing. (FH) Peter Kienzle

Bearbeiter
Person in charge
Dr. Marc Plüschau

TetraTec Instruments GmbH · Gewerbestrasse 8 · 71144 Steinenbronn · Germany
Tel +497157/53870 · Fax +497157/538710 · www.tetratec.de · info@tetratec.de

File: CAL081780
DA9999 VQ300 R00

Calibration Laboratory of TetraTec Instruments GmbH

Seite 2 of 3
Page english version

17632
D-K 1759B-01-00
2020-04

1.) Calibration object: Gas-divider
 Type: BetaCAP30
 Manufacturer: Be.T.A Strumentazione S.r.l.
 Serial-No.: 300267
 Meas.range: 1.300 ml/min air
 at a relative pressure of about 1800 hPa
 Standard conditions: standard volume flows are related to standard conditions
 1013,25 hPa ; 293,15°K (20 °C) ; 0 % r.F.

2.) Calibration standards: Laminar Flow Element
 Type: 50MK10-6 50MK10-2 LDS-ES-1.0-10
 Serial-No.: 778930-N9 738740-F5 LDS-ES-1.0-10 1.5
 Meas.range: 10...180 Nml/min 170...2000 Nml/min 100...2500 ml/min

3.) Calibration procedure:

Before the calibration the unit under test (uut) rested at least 6 hours in the laboratory for thermal accommodation.

calibration-medium: compressed air
 calibration set-up: compressed air, 1800 hPa rel. - cal.standard 1 - unit under test -
 calibration standard 2 - atmosphere

The calibration set-up was leak-proofed before the calibration.
 To avoid running-in effects the uut was run at least 10 min. at max. flow before taking measurements. Measurements were taken not before 3 min after tuning the flow.

4.) Ambient conditions during calibration
 atmospheric pressure: 968,7 ± 1,0 hPa
 room temperature: 23,0 ± 1,0 °C
 atmospheric humidity: 41,7 ± 5,0 %r.F.

5.) Uncertainties of measurement

volume flow: 0,60 % o.r. at entrance pressure
 0,43 % o.r. at atmospheric pressure
 absolute pressure: 1,75 mbar

Given is the extended uncertainty, which is calculated from the standard uncertainty by multiplication with the extension factor $k = 2$. It was determined according to EA-4/02 M:2013. The value of the measured variable is in the corresponding interval of values with a probability of 95%.

The given uncertainties of values are composed of the uncertainties of the calibration standard and of calibration procedure during calibration. A part for the long-term-instability of the uut is not included.

Calibration Laboratory of TetraTec Instruments GmbH

Seite 3 of 3
Page english version

17632
D-K 17589-01-00
2020-04

6.) results


Given values have the following meaning:

- Step : selected divider-step
 $Q_{N,TG1}$: measured standard volume flow inlet gas to be diluted ("TG1")
 $Q_{N,OUT}$: measured standard volume flow diluted gas output ("OUT")
 $Q_{N,TG0}$: calculated standard volume flow diluting gas inlet ("TG0"), $Q_{N,TG0} = Q_{N,OUT} - Q_{N,TG1}$
 d_s : Dividing ratio according to divider step (as displayed)
 d_i : Dividing ratio calculated from flow values
 $d_i = 100\% \cdot Q_{N,TG1} / (Q_{N,TG0} + Q_{N,TG1})$
dev.: deviation calculated concentration against displayed value
dev. = $d_i - d_s$

All measurements were performed at an entrance pressure of the gas-divider of ca. 1800 hPa rel.
The automatic pressure control P1D in the gas divider had been set to 509 hPa (Input - Output differential pressure).

Step	$Q_{N,TG1}$	$Q_{N,TG0}$	$Q_{N,OUT}$	d_s	d_i	dev.
-	ml/min	ml/min	ml/min	%	%	%
0	0,00	1349,8	1349,8	0,00	0,00	0,00
1	44,87	1305,2	1350,1	3,33	3,32	-0,01
2	89,83	1260,2	1350,1	6,67	6,65	-0,01
4	179,43	1170,1	1349,6	13,33	13,30	-0,04
8	360,45	988,4	1348,8	26,67	26,72	0,06
15	673,81	676,42	1350,2	50,00	49,90	-0,10
30	1349,4	0,00	1349,4	100,00	100,00	0,00

Umwelt 
Bundesamt

 **TÜVRheinland®**
Precisely Right.

CERTIFICATE

of Product Conformity (QAL1)

Certificate No.: 0000072195

AMS designation: HORIBA PG-350 P-AMS for CO, NO_x, CO₂ and O₂

Manufacturer: HORIBA Europe GmbH
Hans-Mess-Str. 6
61440 Oberursel
Germany

Test Laboratory: TÜV Rheinland Energy GmbH

**This is to certify that the P-AMS has been tested
and found to comply with the standards
EN 15267-1 (2009), EN 15267-2 (2009), EN 15267-4 (2017),
EN 14793 (2017) and EN 14181 (2014).**

Certification is awarded in respect of the conditions stated in this certificate
(this certificate contains 9 pages).



Suitability Tested
EN 15267
QAL1 Certified
Regular Surveillance

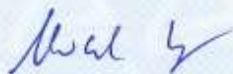
www.tuv.com
ID 0000072195

Publication in the German Federal Gazette
(BAnz) of 31 July 2020


This certificate will expire on:
30 July 2025

German Federal Environment Agency
Dessau, 07 September 2020

TÜV Rheinland Energy GmbH
Cologne, 06 September 2020



Dr. Marcel Langner
Head of Section II 4.1



ppa. Dr. Peter Wilbring

www.umwelt-tuv.eu
tre@umwelt-tuv.eu
Phone: + 49 221 806-5200

TÜV Rheinland Energy GmbH
Am Grauen Stein
51105 Köln

Test institute accredited to EN ISO/IEC 17025 by DAkkS (German Accreditation Body).
This accreditation is limited to the accreditation scope defined in the enclosure to certificate D-PL-11120-02-00.

qal1.de

info@qal.de

Page 1 of 9