

Spett.
Solvay Chimica Italia S.p.A.
Via Piave, 6
57018 – Rosignano Solvay (LI)

Rapporto di prova N° 22LF06077
Assicurazione della qualità dei sistemi di misura automatici
QAL2 – Secondo livello di assicurazione della qualità
UNI EN 14181:2015
Controlli sulla
strumentazione di misura per l'analisi
in continuo delle emissioni in atmosfera

Data di stampa: 17/08/2022
Periodo monitoraggio: dal 20/06/2022 al 23/06/2022
Luogo monitoraggio: Stabilimento di Via Piave, 6
57018 – Rosignano Solvay (LI)

Campionamenti effettuati dai tecnici: P.I. Simone Buscio
P.I. Giosuè Orsi

Elaborazione effettuata dai tecnici: Dott. Ing. Davide Tovani
Dott. Claudio Ciari
Il Referente
Dott. Claudio Ciari

Ordine Reg. Chimici e Fisici della Toscana - B-2048
Il presente elaborato NON può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta del laboratorio.
I risultati sul presente rapporto riguardano i soli campioni sottoposti a prova.

MD 5.10 ARQ REV.0	22LF06077	Pagina 1 di 35
-------------------	-----------	----------------

INDICE

1	INTRODUZIONE	3
2	TERMINI E DEFINIZIONI	4
3	SPECIFICHE DELL'IMPIANTO	6
3.1	DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO	6
4	DESCRIZIONE DELLE PROCEDURE ADOTTATE	7
4.1	PROVA FUNZIONALE	7
4.2	VERIFICA DELLA LINEARITÀ	9
4.3	TARATURA E CONVALIDA DELL'AMS (QAL2)	11
5	DESCRIZIONE DEL SISTEMA DI MISURAZIONE AUTOMATICO (AMS)	19
6	DESCRIZIONE DEI METODI STANDARD DI RIFERIMENTO (SRM)	21
6.1	PROCEDURE DI VERIFICA	21
6.2	METODI DI CAMPIONAMENTO ED ANALISI	21
6.2.1	Ossidi di azoto (NO_x come NO_2) (UNI EN 14792:2017)	21
6.3	STRUMENTAZIONE UTILIZZATA	22
6.4	LIMITI DI RILEVABILITÀ E CAMPI DI MISURA STRUMENTALI	23
7	RIEPILOGO RISULTATI	24
7.1	PROVA FUNZIONALE	24
7.1.1	Prova di linearità	30
7.2	FUNZIONI DI TARATURA E LORO VALIDITÀ	33

ALLEGATI

MD 5.10 ARQ REV.0	22LF06077	Pagina 2 di 35
-------------------	-----------	----------------

1 INTRODUZIONE

Nel presente Rapporto di Prova sono riportati la descrizione delle modalità di esecuzione oltre che i risultati dei controlli effettuati per la verifica del funzionamento della strumentazione per l'analisi in continuo delle emissioni in atmosfera installate al "1/F-3 Mea Gas FCH" dell'impianto di Rosignano Solvay (LI) della ditta Solvay Chimica Italia S.p.A. eseguiti ai sensi della norma tecnica UNI EN 14181: 2015.

Attività previste dalla UNI EN 14181: 2015:

- Prova funzionale;
- Prove in campo QAL2.

2 TERMINI E DEFINIZIONI

QAL2: Procedimento per la determinazione della funzione di taratura e della sua variabilità nonché una prova della variabilità del sistema di misurazione automatico (AMS) rispetto all'incertezza fornita dalla legislazione

AMS (sistema di misura automatico): sistema di misurazione installato in modo permanente sul sito per il monitoraggio continuo delle emissioni.

Funzione di taratura: relazione lineare tra i valori del metodo di riferimento normalizzato (SRM) e l'AMS, presumendo uno scarto tipo residuo costante.

Range di validità della QAL2: Intervallo di concentrazioni misurate da uno specifico analizzatore per le quali sono state verificate sperimentalmente le caratteristiche di incertezza in confronto con un metodo di riferimento; tale intervallo non coincide necessariamente con il fondo scala strumentale in quanto, di solito, è un sottoinsieme di questo. Infatti, il range di validità si verifica solo nelle condizioni di "normale funzionamento", mentre i valori misurati durante i "transitori", che di solito sono maggiori, vengono verificati in termini di confronto con materiali di riferimento.

ELV (valore limite di emissione): valore limite di emissione relativo al requisito di incertezza.

P (valore percentuale): percentuale del valore limite in emissione fornita dal legislatore che serve a definire, con una confidenza del 95%, l'incertezza massima ammissibile per l'AMS.

Materiale di riferimento: materiale che simula una concentrazione nota del parametro di ingresso, tramite l'utilizzo di surrogati e riconducibile a norme nazionali.

Condizioni normalizzate: le condizioni fornite nelle Direttive UE in base alle quali sono stati normalizzati i valori misurati per verificare la conformità ai valori limite delle emissioni.

SRM (metodo di riferimento normalizzato): metodo descritto e normalizzato per definire una caratteristica della qualità dell'aria, provvisoriamente installato sul sito a fini di verifica.

Incertezza: parametro, associato al risultato di una misurazione, che caratterizza la dispersione dei valori che potrebbero ragionevolmente essere attribuiti alla grandezza misurata.

Scarto Tipo: Radice quadrata positiva di: lo scarto tipo medio quadrato dalla media aritmetica diviso per il numero di gradi di libertà. (Il numero di gradi di libertà è il numero di misurazioni meno 1)

Variabilità: Scarto tipo della differenze delle misurazioni parallele tra l'SRM e l'AMS

AMS non estrattivo: AMS con l'unità di rilevazione nel flusso gassoso o in una parte di esso

AMS estrattivo: AMS con l'unità di rilevazione fisicamente separata dal flusso gassoso per mezzo di un sistema di campionamento.

3 SPECIFICHE DELL'IMPIANTO

3.1 Descrizione dell'impianto

Nella seguenti Tabelle viene riportata una descrizione del/i punto/i di emissione oggetto di verifica.

Tabella 1 – Dati impianto

Specifiche del punto di Emissione	
Denominazione	1/F-3 Mea Gas FCH
Diametro interno camino (m)	1
Forma camino	Cilindrica
Quota punto di prelievo (m)	Circa 35
Prima perturbazione a valle (m)	Circa 12 m dalla presa campione
Numero flange	2
Descrizione e disposizione flange	a 90°

In Tabella 2 sono riportati i limiti imposti dall'Atto Autorizzativo (AIA rilasciata dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del territorio e del Mare con Prot. DEC-MIN-0000177 del 07/08/2015 e PIC ID 1218, agg. con Prot. ISPRA 2021/56057 del 22/10/2021 ed ultimo agg. DM 0000038 del 20/1/2022 con PIC ID 10032 e s.m.i.) e i valori degli intervalli di confidenza prescritti dal D.Lgs. 152/06 e ss.mm.ii.

Tabella 2 – Limiti Autorizzati e Intervalli di confidenza

Parametro	ELV media giornaliera (mg/Nm ³)	Intervallo di confidenza (% ELV)
NO _x (come NO ₂)	300	20

4 DESCRIZIONE DELLE PROCEDURE ADOTTATE

Vengono di seguito descritte le procedure adottate per la taratura dell'AMS.

4.1 Prova funzionale

Prima dell'esecuzione della taratura e della prova di variabilità deve essere eseguita una prova funzionale in modo da dimostrare la corretta messa in esercizio dell'AMS. Le operazioni specifiche eseguite dal Laboratorio di prova sono riportate al § 7.

Per gli AMS non estrattivi le “verifiche del sistema” vengono eseguite dal Fornitore/Installatore della strumentazione. Per gli AMS di tipo estrattivo la norma UNI EN 14181:2015 prevede l'esecuzione delle seguenti operazioni:

4.1.1 Verifica del Sistema di Campionamento

Prevede un esame visivo del sistema di campionamento, prendendo nota della condizione dei seguenti componenti:

- sonda di campionamento
- sistemi di condizionamento dei gas
- pompe

- collegamenti
- linee di campionamento
- alimentazione
- filtri

4.1.2 Verifica della Documentazione e delle Registrazioni

Prevede la verifica degli aggiornamenti della documentazione di seguito riportata:

- un piano dell'AMS;
- tutti i manuali (di manutenzione, di utilizzo, ecc..);
- i registri per documentare i possibili malfunzionamenti e le operazioni intraprese;
- i rapporti di assistenza;
- la documentazione QAL3 comprese le azioni intraprese come risultato di situazioni fuori controllo;
- i procedimenti del sistema di gestione per manutenzione, taratura e formazione e addestramento;
- le registrazioni della formazione e addestramento;
- i programmi di manutenzione;
- i piani e le registrazioni degli audit;

4.1.3 Verifica delle disposizioni attuate per la gestione e la manutenzione dell'AMS

Al fine di garantire la conservazione della qualità dei dati deve essere attuato quanto segue:

- ambiente di lavoro sicuro e pulito con spazio sufficiente e protezioni contro le intemperie;
- accesso semplice e sicuro all'AMS;
- forniture adeguate di materiali di riferimento, strumenti e parti di ricambio;

Controllo delle strutture per l'introduzione dei materiali di riferimento, sia all'ingresso dell'analizzatore che all'ingresso della linea di campionamento.

4.1.4 Prova di Tenuta

Da effettuarsi sull'intero sistema di campionamento.

4.1.5 Controllo dello Zero e dello Span

4.1.6 Controllo delle interferenze

4.1.7 Deriva dello zero e dello span

4.1.8 Controllo del tempo di risposta dell'AMS

4.2 Verifica della linearità

La verifica della linearità viene eseguita in accordo a quanto prescritto nell'*allegato B* della norma UNI EN 14181:2015, "Assicurazione della qualità di sistemi di misurazione automatici".

Il procedimento consiste nell'effettuare letture del dato AMS a vari livelli emissivi impiegando uno o più gas di riferimento a concentrazione nota e certificata.

Utilizzando i valori letti dallo strumento (AMS) e quelli del materiale di riferimento (MR) utilizzato è stabilita la seguente retta di regressione lineare.

$$Xi = A' + B * (Y_i - Y_z)$$

dove:

X_i : lettura del singolo strumento dell'AMS;

A' : media delle letture AMS;

Y_i : valore singolo della concentrazione del materiale di riferimento.

Y_z : media delle singole concentrazioni simulate con il materiale di riferimento

Mentre il termine B è dato dalla seguente espressione:

MD 5.10 ARQ REV.0	22LF06077	Pagina 9 di 35
-------------------	-----------	----------------

$$B = \frac{\sum_{i=1}^n x_i * (y_i - y_z)}{\sum_{i=1}^n (y_i - y_z)^2}$$

Per la determinazione della retta vengono utilizzati un minimo di punti di misurazione n , ove n è dato dal prodotto tra il numero di livelli emissivi simulati per il numero di ripetizione eseguite per ciascuna livello.

Devono essere eseguiti un minimo di 5 diversi livelli di concentrazione tra cui una concentrazione di zero e, per ciascun livello, vanno registrate almeno 3 letture. Il valore di n deve pertanto essere almeno pari a 18 in quanto per il livello di zero sono previste almeno 6 ripetizioni.

Per riprodurre questi 5 livelli di concentrazione sono stati utilizzati materiali di riferimento (MR) certificati, contenenti una quantità nota del parametro da verificare, ed un diluatore di gas tarato e regolabile in funzione della concentrazione del gas che si vuole ottenere.

Sono stati, quindi, calcolati gli scarti (residui) d_c tra i valori medi letti dallo strumento (AMS) e i valori ottenuti dalla linea di regressione.

I residui d_c sono calcolati secondo la seguente formula:

$$d_c = x_c - (A + Bc)$$

Dove c è il livello di concentrazione

Il test viene considerato superato se ognuno degli scarti, espressi in rapporto percentuale ($d_{c,rel}$), rispetto al valore massimo del range di misura dello strumento, è inferiore al 5%.

4.3 Taratura e convalida dell'AMS (QAL2)

Il procedimento di QAL2 consiste nella determinazione di una funzione di taratura per ciascun parametro oggetto di specifica prescrizione e in una prova di variabilità dei valori misurati dall'AMS rispetto all'incertezza massima stabilita dalla legislazione.

Per la determinazione della retta di taratura di ciascun parametro sono state effettuate una serie di misurazioni in parallelo con l'AMS, utilizzando un opportuno sistema di misurazione di riferimento (SRM).

Ciascuna taratura richiede un minimo di 15 misurazioni in parallelo effettuate con l'impianto operante in condizioni di normale funzionamento.

Le suddette misurazioni devono essere distribuite su almeno 3 giorni di campionamento e devono essere portate a termine in un periodo temporale massimo di quattro settimane. Per ciascun giorno di prova le misurazioni vanno distribuite equamente nell'arco dell'intera giornata lavorativa (richieste almeno 8 – 10 h).

Un set di misurazioni è accettabile quando sono soddisfatti i seguenti requisiti:

- le misurazioni con SRM sono condotte secondo standard di riferimento accettati, e nel rispetto dei requisiti delle specifiche norme tecniche di riferimento;
- il periodo di tempo di ogni misurazione dell'AMS è maggiore del 90 % dell'"averaging time" (escludendo tutti i segnali misurati sopra il 100 % o sotto lo 0 % del range di misurazione dell'AMS, i segnali ottenuti durante controlli interni (auto calibrazioni), e i segnali ottenuti durante ogni altro malfunzionamento dell'AMS).

Il tempo di campionamento di ogni misurazione deve essere almeno pari a 30 minuti o quattro volte il tempo di risposta dell'AMS, quale dei due è più grande. In generale il tempo di campionamento deve essere uguale al tempo medio più breve richiesto dalla specifica dell'ELV.

L'intervallo di tempo tra l'inizio di due prove consecutive non può essere inferiore a 60 minuti.

Il risultato ottenuto dall'SRM andrà espresso alle stesse condizioni di misurazione dell'AMS (esempio Pressione, Temperatura ecc...). Al fine di definire la funzione di calibrazione ed eseguire il test di variabilità devono essere misurati e registrati tutti i parametri necessari ad esprimere il dato

MD 5.10 ARQ REV.0	22LF06077	Pagina 11 di 35
-------------------	-----------	-----------------

SRM alle condizioni del dato grezzo AMS. A discrezione del Laboratorio, per l'espressione del dato SRM alle stesse condizioni del dato AMS, possono essere utilizzati i parametri periferici registrati in continuo dall' AMS.

4.3.1 Controllo degli outliers

Il set di dati ottenuto nelle misurazioni in parallelo deve essere controllato per individuare la presenza di possibili outliers.

Il test effettuato sui dati acquisiti in sede campagna di misura è il seguente:

- se la retta di regressione lineare ha un valore di R^2 di almeno 0,9 si può considerare che non ci sia la presenza di outliers nel set di misurazioni
- si calcola la differenza, D_i , tra i valori SRM e AMS

Vengono calcolate sia la media delle differenze ($\overline{D_i}$), che e la sua deviazione standard (S_D),

Se D_i è maggiore o minore di $\overline{D_i}$ per un valore pari a due volte la deviazione standard ($2 \cdot S_D$), allora il dato viene considerato un outlier e può essere escluso dal computo delle prove.

4.3.2 Determinazione della retta di taratura

La funzione di taratura è una funzione matematica lineare con una deviazione standard residua costante. Essa, in accordo con la norma ISO 11095:1996, è descritta dal seguente modello:

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

dove:

x_i è l'i-esimo risultato fornito dal sistema di misura automatico; i va da 1 a N; $N \geq 15$;

y_i è l'i-esimo risultato fornito dal sistema di riferimento; i va da 1 a N; $N \geq 15$;

ε_i è l'incertezza associata al processo di taratura (scarto tra y_i ed il valore "vero");

a è l'intercetta della funzione di taratura;

b è la pendenza della funzione di taratura;

Perché si ottenga una "buona" funzione di taratura il range di concentrazioni da utilizzare nella determinazione della funzione stessa, deve essere il più ampio possibile all'interno delle condizioni di normale funzionamento dell'impianto.

I parametri pendenza (guadagno) e intercetta (offset) della retta di taratura vengono calcolati secondo lo schema di seguito riportato.

In primo luogo vengono calcolate le seguenti quantità:

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

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

dove:

y_i : risultato i-esimo dell'SRM alle condizioni di misurazione del gas dell'AMS; i = da 1 a N ;

x_i : risultato i-esimo dell'AMS alle condizioni di misurazione del gas dell'AMS; i = da 1 a N ;

Successivamente viene determinata la differenza ($y_{s,max} - y_{s,min}$) tra i valori massimi e minimi misurati dal sistema di riferimento (SRM) alle condizioni standard. A questo punto la metodologia di calcolo per la determinazione della funzione di taratura, varia in dipendenza del fatto che la suddetta differenza sia inferiore o superiore a P^*ELV .

a) Se ($y_{s,max} - y_{s,min}$) $\geq P^*ELV$:

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

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

Qualora il range di concentrazioni sia leggermente maggiore a P*ELV e la procedura di calcolo a) fornisca una funzione di taratura inadeguata (ad esempio con pendenza negativa) può essere ugualmente utilizzata la procedura b)

b) Se $(y_{s,max} - y_{s,min}) < P^* \text{ ELV}$ e $y_{s,min} \geq 15\%$ di ELV

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

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

dove Z è lo scostamento definito dalla differenza tra la lettura dello zero dell'AMS e lo zero.

c) Se $(y_{s,max} - y_{s,min}) < P^* \text{ ELV}$ e $y_{s,min} < 15\%$ di ELV

Se sono disponibili materiali di riferimento con concentrazioni di zero e prossime al valore di ELV, i suddetti standard possono essere utilizzati per ottenere due coppie di dati (segnale AMS e valore di riferimento SRM) che vengono convertiti alle condizioni di misurazione dell'AMS utilizzando i valori medi del sistema da verificare registrati nel corso delle misurazioni in parallelo. Le coppie di dati così

ottenute sono combinate con quelle desunte dalle misurazioni in parallelo e vengono usate per calcolare i parametri della funzione di calibrazione secondo le modalità definite al punto **a)**.

La fretta di regressione QAL2 è data dall'equazione seguente:

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

dove:

\hat{y}_i è il valore tarato del sistema automatico di misura (AMS);

x_i è il valore misurato dal sistema automatico di misura (AMS).

Ogni valore misurato x_i verrà convertito in un valore tarato \hat{y}_i per mezzo della funzione di taratura sopra riportata.

4.3.3 Funzione di taratura e sua validità

La funzione di taratura è valida quando l'impianto opera all'interno del range di taratura valido. Questo range di taratura valido è definito come il range di taratura compreso tra zero e il massimo tra:

- $\hat{y}_{s,max}$ più un'estensione del 10%
- 20% di ELV

Per valori fuori dal range di validità, la curva di calibrazione deve essere estrapolata in modo da determinare il valore di concentrazione che eccede l'estremo superiore del suddetto range.

Se è richiesta una maggior confidenza nella prestazione dell'AMS all'ELV quando le emissioni dell'impianto non rientrano nell'intervallo di taratura determinato sopra, devono essere utilizzati materiali di riferimento a zero e a una concentrazione prossima ad ELV, dove disponibili, come parte del procedimento di taratura per confermare l'idoneità dell'estrapolazione lineare. In questo caso, si

calcola lo scarto tra il valore misurato tarato dell'AMS a zero e all'ELV e i valori dell'SRM corrispondenti. Lo scarto all'ELV dovrebbe essere minore dell'incertezza specificata dalla legislazione per quello specifico parametro. Lo scarto a zero dovrebbe essere minore del 10 % all'ELV.

La validità dell'intervallo di taratura valido deve essere valutata dal proprietario dell'impianto settimanalmente. Deve essere eseguita una nuova taratura completa (QAL2), registrata e implementata entro 6 mesi, se si verifica una delle seguenti condizioni:

- Oltre il 5 % del numero di valori misurati dell'AMS calcolati su tale periodo settimanale (basato sui valori tarati normalizzati) non rientra nell'intervallo di taratura valido per più di 5 settimane nel periodo tra due prove di sorveglianza annuale (AST)
- Oltre il 40 % del numero di valori misurati dell'AMS calcolati su tale periodo settimanale (basato sui valori tarati normalizzati) non rientra nell'intervallo di taratura valido per una o più settimane.

In questo caso, quindi, sono stati utilizzati i dati ottenuti nel corso delle prove di verifica di linearità per l'estrapolazione di una funzione di taratura valida anche in prossimità del valore limite di emissione (ELV).

4.3.4 Prova di variabilità

Una volta determinata la retta di taratura viene verificata la sua rispondenza ai criteri di incertezza massima stabiliti nella Legislazione di riferimento.

In base ai criteri stabiliti nella norma UNI EN 14181:2015, la retta può essere considerata valida se viene superata la prova di variabilità definita secondo il criterio di seguito indicato:

$$S_D \leq \sigma_0 k_v$$

dove:

$$S_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2} \quad (\text{scarto tipo delle differenze } D_i);$$

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

$\hat{y}_{i,s}$ = valore dell'AMS tarato calcolato dal segnale misurato x_i alle condizioni normalizzate;

$y_{i,s}$ = valore dell'SRM alle condizioni normalizzate;

$$\bar{D} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i \quad (\text{media delle differenze } D_i);$$

σ_0 = scarto tipo derivato dall'intervallo di confidenza al 95% stabilito dalla legislazione secondo la seguente relazione

$$\sigma_0 = \frac{pE}{1,96};$$

pE = intervallo di confidenza al 95% stabilito dalla legislazione corrente ed espresso come % del valore limite in emissione.

k_v = parametro dipendente dal numero di misurazioni parallele effettuate secondo quanto riportato nella Tabella seguente:

Tabella 3 - Valori k_v (N)

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

Se il test QAL2 viene eseguito su più di 30 coppie di dati si può utilizzare il valore di k_v relativo a $N = 30$.

I valori misurati dall'AMS saranno validi solo se l'AMS stesso ha superato la prova di variabilità.

5 DESCRIZIONE DEL SISTEMA DI MISURAZIONE AUTOMATICO (AMS)

Nelle tabelle di seguito riportate sono evidenziate le caratteristiche del sistema di misurazione oggetto di verifica e della linea di prelievo funzionale all'adduzione del campione in cabina analisi.

Tabella 4 – Caratteristiche del sistema di misura installato

Caratteristiche del sistema di misura					
Punto di emissione	Parametro	Marca e Modello Analizzatore	Numero di serie	Principio di misura	Range di Misura
1/F-3 Mea Gas FCH	NO _x	Uras 26 AO2020	3.361683.8	NDIR	0-500 mg/Nm ³

Tabella 5 – Caratteristiche della linea di prelievo del campione

Caratteristiche della linea di prelievo			
Punto di emissione	Diametro linea interno/esterno (mm)	Lunghezza (m)	Temperatura (°C)
1/F-3 Mea Gas FCH	6-8	5	180

Tabella 6 – Caratteristiche e ubicazione della cabina analisi

Caratteristiche della cabina strumenti	
Quota di installazione dal piano campagna (m)	Circa 35
Sistema di condizionamento interno	Presente
Sistema di taratura	Manuale
Bombole di taratura	Presenti

6 DESCRIZIONE DEI METODI STANDARD DI RIFERIMENTO (SRM)

6.1 Procedure di verifica

Nella Tabella seguente sono elencati i parametri, i metodi utilizzati e il tipo di procedura applicata per la verifica dell'AMS.

Tabella 7 - Parametri analizzati, Metodi di riferimento e Tipo di procedura

Parametro	SRM	Principio di misura	Procedura applicata
NO _x	UNI EN 14792:2017	Chemiluminescenza	QAL2

6.2 Metodi di campionamento ed analisi

6.2.1 Ossidi di azoto (NO_x come NO₂) (UNI EN 14792:2017)

La determinazione del contenuto di ossidi di azoto nei fumi è stata effettuata, in accordo con la norma UNI EN 14792:2017, impiegando un apparecchio a misura diretta in continuo che utilizza un rivelatore del tipo a chemiluminescenza.

L'analizzatore, per la determinazione degli ossidi di azoto (NO_x) come somma di NO e NO₂, utilizza un convertitore catalitico, posto a monte del rivelatore, che trasforma il biossido di azoto in monossido di azoto. Il dato finale è espresso come NO₂.

Lo strumento è stato calibrato prima di effettuare le misure, impiegando bombole di gas campione. La linearità della risposta dello strumento è stata verificata in accordo a quanto previsto dalla norma UNI EN 14181:2015.

6.3 Strumentazione utilizzata

Elenchiamo di seguito le apparecchiature utilizzate:

- Analizzatore Horiba PG-350 s/n E6KCHMTK (AP439)

Lo strumento Horiba PG-350 è un analizzatore di gas multicomponente, utilizza i seguenti principi di misurazione: Paramagnetico per O_2 , NDIR per SO_2 , CO_2 e CO e chemiluminescenza per NO . L' NO_2 viene rilevato assieme al monossido di azoto tramite un convertitore NO_2-NO , converte il biossido di azoto in NO , l'efficienza del convertitore è controllata periodicamente ed è mantenuta al di sopra del 95 %. Il seguente



strumento dispone di certificato TÜV ed è conforme ai requisiti delle norme applicate. Lo strumento è tarato all'uso e su di esso viene effettuata annualmente una verifica con materiale di riferimento su tutto il campo di misura. Le caratteristiche tecniche sono indicate in

- Gas Divider Dadolab DLD2 s/n DLD21A22021005 (AP1414)

Lo strumento Dadolab DLD2 è un diluitore di bombole, permette di effettuare verifiche su tutto il campo di misura diluendo con azoto o altro gas un solo materiale di riferimento a concentrazione più alta. Lo strumento è tarato periodicamente da ente esterno.



6.4 Limiti di rilevabilità e campi di misura strumentali

Nella seguente tabella vengono riportati i limiti di rilevabilità relativi agli SRM che prevedono principio di misura in continuo.

Tabella 8 – Limiti di rilevabilità strumentali e campi di misura

Parametro	Limite di rilevabilità strumentale	Campo di misura strumentale
NO _x	0,8 mg/Nm ³	0 – 250 ppm

7 RIEPILOGO RISULTATI

7.1 Prova funzionale

La prova funzionale viene eseguita secondo le disposizioni dell'allegato A della UNI EN 14181:2015.

Caratteristiche generali dell'installazione e del sito di campionamento	
<p>- 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.</p> <p>- L'area di lavoro è pulita e ben ventilata e lo spazio è tale da rendere agevole l'operatività degli addetti ai lavori</p>	

Prova funzionale da eseguire sui Sistemi a misura diretta ed indiretta (UNI EN 14181:2015, Appendice A)				
Attività di verifica		AMS estrattivo	AMS non estrattivo	Responsabilità
1	Allineamento e pulizia		X	Fornitore/Installatore
2	Sistema di campionamento	X		Laboratorio - Fornitore/Installatore
3	Documentazione e registrazioni	X	X	Gestore - Laboratorio
4	Funzionalità	X	X	Gestore
5	Test delle perdite	X		Fornitore/Installatore - Laboratorio
6	Test di zero e span	X	X	Laboratorio - Fornitore/Installatore
7	Linearità	X		Laboratorio
8	Interferenze	X	X	Laboratorio - Fornitore/Installatore
9	Deriva di zero e span	X	X	Gestore/Laboratorio
10	Tempo di risposta	X	X	Fornitore/Installatore - Laboratorio
11	Report	X	X	Laboratorio

1 – Allineamento e pulizia
Non applicabile al sistema di monitoraggio installato

2 – Sistema di campionamento – verifiche visive (solo sui sistemi estrattivi)		
Componente	Stato	Data
Sonda di campionamento	Eseguito	20/06/2020
Sistema di condizionamento gas campione	Eseguito	20/06/2020
Pompe	Eseguito	20/06/2020
Conessioni pneumatiche	Eseguito	20/06/2020
Linea adduzione campione	Eseguito	20/06/2020
Generatori/stabilizzatori di corrente	Eseguito	20/06/2020

3 – Documentazione e registrazioni		
Documento	Responsabile	Riferimento/Validità
Pianta del sistema pneumatico dell'AMS	GESTORE	GESTORE
Manuale d'uso dell'AMS	GESTORE	GESTORE
Manuale di manutenzione dell'AMS	GESTORE	GESTORE
Registri riportanti malfunzionamenti e manutenzioni effettuate	GESTORE	GESTORE
Reports dei servizi effettuati	GESTORE	GESTORE
Documentazione QAL3	GESTORE	GESTORE
Procedure di taratura dell'AMS	GESTORE	GESTORE
Procedure di manutenzione dell'AMS	GESTORE	GESTORE
Procedure di esercizio dell'AMS	GESTORE	GESTORE
Schede di manutenzione	GESTORE	GESTORE
Revisioni periodiche di planimetrie e registrazioni	GESTORE	GESTORE
Registrazione addestramenti	GESTORE	GESTORE

4 – Utilizzabilità	
Descrizione	Giudizio
Ambiente di lavoro sicuro e pulito con spazio sufficiente e coperture adeguate	Positivo
Accesso al sistema di misura facile ed in condizioni di sicurezza	Positivo
Scorte adeguate di materiali di riferimento, attrezzature a parti di ricambio	Positivo
Ambiente di lavoro sicuro e pulito con spazio sufficiente e coperture adeguate	Positivo

5 – Test delle perdite	
Descrizione	Esito
La verifica della linea di trasporto gas (dal camino alla cabina analisi) si effettua inviando azoto (da bombola) "in testa" alla linea di trasporto gas (a valle della sonda di prelievo), sfruttando la linea di taratura predisposta, e registrando la risposta dell'analizzatore	Positivo
Esito positivo se la lettura AMS < 1% Range di misura	

6 – Test di zero e span		
Parametro	Valore AMS corretto	Valore AMS non corretto
NO		X
SO ₂		X

7 – Verifica della linearità strumentale	
Parametro	Esito ($d_{\text{crel}} < 5\%$)
NO	Positivo
I dettagli relativi alla verifica di linearità sono riportati al § 7.1.	

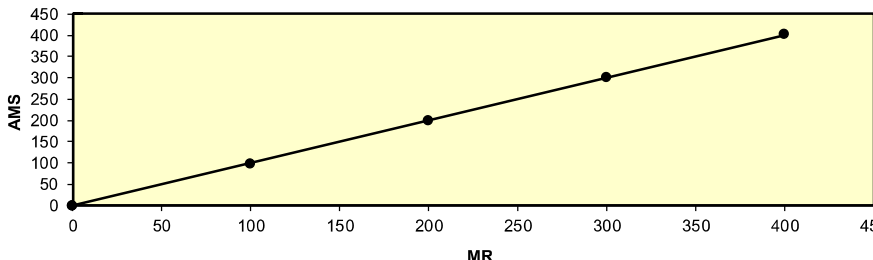
8 – Interferenze										
Parametro sottoposto a verifica di linearità	Esito									
	O ₂	CO	NO		SO ₂	HCl	HF	COT	NH ₃	H ₂ O
O ₂	-	N.A	N.A		N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
CO	N.A	-	N.A		N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
NO	N.A	N.A	-		N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
SO ₂	N.A	N.A	N.A		-	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
HCl	N.A	N.A	N.A		N.A	-	N.A	N.A	N.A	N.A
HF	N.A	N.A	N.A		N.A	N.A	-	N.A	N.A	N.A
COT	N.A	N.A	N.A		N.A	N.A	N.A	-	N.A	N.A
NH ₃	N.A	N.A	N.A		N.A	N.A	N.A	N.A	-	N.A
H ₂ O	N.A	N.A	N.A		N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	-

9 – Deriva di zero e span	
Descrizione	Esito
La deriva dello zero e dello span è ottenuta e valutata sulla base delle registrazioni del QAL 3.	Positivo

10 – Tempo di risposta	
Descrizione	Esito
Il tempo di risposta degli analizzatori estrattivi a misura diretta è stato testato iniettando gas campione immediatamente a valle della sonda di campionamento e verificando che tale tempo non ecceda quello certificato durante la QAL1.	Superato

7.1.1 **Prova di linearità**

Vengono di seguito riportati i reports delle prove di linearità eseguite sull'AMS oggetto di test.

ELABORAZIONE DATI PER LA VERIFICA DI LINEARITA' IN CONFORMITA' ALLA NORMA UNI EN 14181:2015-Appendice B					
Ditta committente: Solvay Chimica Italia S.p.A. Ditta esecutrice/OT: Ecol Studio S.p.A. / Buscio-Orsi Elaborazione dati/RFM: Ecol Studio S.p.A. Data della verifica: 20/06/2022 Emissione: 1/F-3 Mea Gas FCH					
AMS sottoposto a test: Uras 26 AO2020 s/n 3.361683.8					
Parametro analizzato: NO				Fondo scala (mg/Nm3): 500	
Concentrazione bombola gas campione: 1035 ppm				Valore limite (mg/Nm3): 300	
Produttore: SAPIO				Diluitore di gas: Dadolab DLD2	
Cert. n° : 202109580 Scadenza: 01/12/2023				N° di serie: DLD21A22021005	
prove	MR (mg/Nm3)	AMS (mg/Nm3)	AMS (mg/Nm3)	AMS (mg/Nm3)	n 18 \bar{Y}_c AMS 166,8 \bar{X}_z SRM 166,7 B 1,0059 A -0,8667
1	0,00	0,30	0,30	0,30	
2	100,00	97,40	97,60	97,70	
3	200,00	198,20	198,20	198,30	
4	300,00	301,40	301,50	301,60	
5	400,00	402,50	402,70	402,60	
6	0,00	0,50	0,40	0,50	
					Prova dei residui dc,rel < 5%
$Y_{c,1}$	0,30	d_c 1	1,17	$d_{c,rel}$ 0	0,233
$Y_{c,2}$	97,57	d_c 2	-2,15	$d_{c,rel}$ 1	-0,431
$Y_{c,3}$	198,23	d_c 3	-2,07	$d_{c,rel}$ 2	-0,415
$Y_{c,4}$	301,50	d_c 4	0,61	$d_{c,rel}$ 3	0,121
$Y_{c,5}$	402,60	d_c 5	1,12	$d_{c,rel}$ 4	0,224
$Y_{c,6}$	0,47	d_c 6	1,33	$d_{c,rel}$ 5	0,267
Retta di correlazione 					
Esito della prova di linearità: POSITIVO					
LEGENDA <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> \bar{Y}_c AMS valore Y medio al livello di concentrazione c $Y_{c,i}$ valore Y singolo (AMS) al livello di concentrazione c \bar{X}_z media delle concentrazioni del materiale di riferimento d_c valore residuo di ogni media $d_{c,rel}$ valore residuo percentuale di ogni media </div> <div> B: pendenza della retta di linearità A: intercetta della retta di linearità n: numero totale punti di misurazione AMS: segnale rilevato dall'AMS MR: valore del materiale di riferimento </div> </div>					

Nella tabella seguente viene presentato un quadro riassuntivo dei parametri ottenuti nel corso dell'esecuzione del suddetto test.

Tabella 9 – Verifica della linearità strumentale

Prova di linearità				
Parametro	B (pendenza)	A (intercetta)	$ d_{c,rel} $ [%]	Esito
NO	1,0059	-0,8667	< 5	positivo

7.2 Funzioni di taratura e loro validità

Viene di seguito riportato l'esito dei test (QAL2) effettuato ai sensi della norma tecnica UNI EN 14181: 2015.

NOx

Sistema di misurazione automatico (AMS):

ABB AO2020 Uras 26 s/n 3.361683.8

Metodo di riferimento normalizzato (SRM):

UNI EN 14792:2017

Analizzatore SRM:

Horiba PG-350 s/n E6KCHMTK

Valore limite di emissione (ELV) (mg/Nm³) =

300

Ossigeno di riferimento (% vol) =

--

Emissione:

1/F-3 - Mea gas FCH

n°	Data	Periodo
	gg/mm/aa	da a hh:mm hh:mm
1	21/06/2022	12:25 13:25
2	21/06/2022	13:25 14:25
3	21/06/2022	14:25 15:25
4	21/06/2022	15:25 16:25
5	21/06/2022	16:25 17:25
6	22/06/2022	10:30 11:30
7	22/06/2022	11:30 12:30
8	22/06/2022	13:30 14:30
9	22/06/2022	14:30 15:30
10	22/06/2022	15:30 16:30
11	23/06/2022	10:30 11:30
12	23/06/2022	11:30 12:30
13	23/06/2022	12:30 13:30
14	23/06/2022	13:30 14:30
15	23/06/2022	14:30 15:30

AMS
x _i mg/Nm ³
162,0
161,7
159,6
159,1
163,9
150,9
152,8
155,0
155,8
156,2
145,7
142,9
139,4
134,3
135,7

SRM
y _i mg/Nm ³
156,0
156,0
152,9
149,0
154,0
150,3
153,2
154,8
154,6
154,8
141,9
137,6
133,0
127,5
128,1

Z - Scostamento tra la lettura a zero dell'AMS e lo zero

15% Limite di Riferimento

y_{s,max} - y_{s,min}

y_{s,max} - y_{s,min} < incertezza massima permessa

y_{s,min} ≥ 15 % del limite di riferimento

Tipo di Elaborazione

B

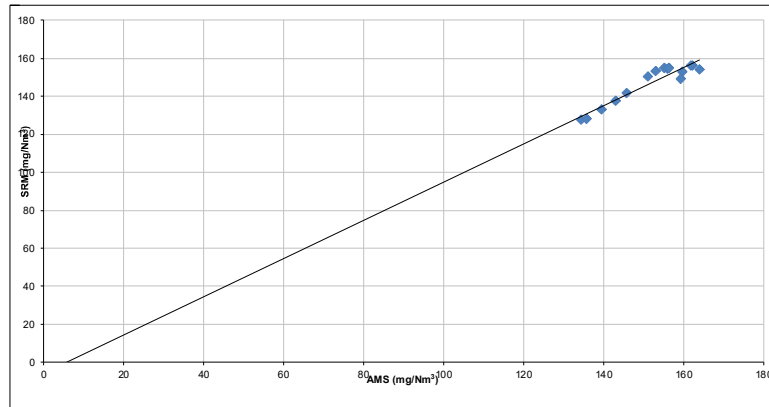
FUNZIONE DI TARATURA

$\hat{y}_i = 0,969 x_i$

Range di taratura valido =

0 - 174,7

(mg/Nm³ alle condizioni norm. e O₂ rif)



n°	Sistema di riferimento (SRM)		Sistema automatico di misura (AMS)	
	y _i mg/Nm ³	y _{i,s} mg/Nm ³	x _i mg/Nm ³	y _{i,s} mg/Nm ³
1	156,0	156,0	162,0	157,0
2	156,0	156,0	161,7	156,7
3	152,9	152,9	159,6	154,6
4	149,0	149,0	159,1	154,2
5	154,0	154,0	163,9	158,8
6	150,3	150,3	150,9	146,2
7	153,2	153,2	152,8	148,1
8	154,8	154,8	155,0	150,2
9	154,6	154,6	155,8	150,9
10	154,8	154,8	156,2	151,4
11	141,9	141,9	145,7	141,1
12	137,6	137,6	142,9	138,5
13	133,0	133,0	139,4	135,1
14	127,5	127,5	134,3	130,2
15	128,1	128,1	135,7	131,5

Scarto
D _i mg/Nm ³
-1,0
-0,7
-1,7
-5,1
-4,8
4,1
5,0
4,6
3,7
3,4
0,7
-0,9
-2,0
-2,7
-3,4

TEST DI VARIABILITÀ

I_{c,max} = intervallo di confidenza massimo come da requisiti di legge (%)

20

Fattore di copertura

1,96

σ₀ = incertezza derivata dai requisiti di legge (% del valore limite)

30,6

SD = scarto tipo delle differenze D_i

3,45

K_v = valore di prova, funzione del n° di prove eseguite

0,9761

ESITO PROVADI VARIABILITÀ

$3,4499 \leq 29,9 = 30,6122 \times 0,9761$

S₀

≤

σ₀ × K_v

ESITO POSITIVO

I_{c, sper.} = intervallo di confidenza sperimentale (% del valore limite)

2,3

I_{c, sper.} = intervallo di confidenza sperimentale (mg/Nm³)

6,8

Scarto max consentito a zero

30,0

mg/Nm³

Scarto max consentito a ELV

60,0

mg/Nm³

Legenda:

SRM = sistema di misura di riferimento

AMS = sistema di misura in continuo

y_i = i-esimo valore SRM (273 K; 101,3kPa; gas secco e O₂ camino)

y_{i,s} = i-esimo valore SRM (273 K; 101,3kPa; gas secco; O₂ camino)

y_{s,max} = massimo degli y_{i,s}

y_{s,min} = minimo degli y_{i,s}

x_i = i-esimo valore AMS (273 K; 101,3kPa; gas secco e O₂ camino)

y_i = i-esimo valore AMS tarato (273 K; 101,3kPa; gas secco e O₂ camino)

y_{i,s} = i-esimo valore AMS tarato (273 K; 101,3kPa; gas secco; O₂ camino)

D_i = y_{i,s} - y_i

I_{c,max} = intervallo di confidenza massimo come da requisiti di legge

σ₀ = incertezza derivata dai requisiti di legge (% del valore limite);

K_v = correzione per la prova di variabilità, funzione del n° di prove eseguite

S₀ = scarto tipo delle differenze D_i

Nella Tabella seguente si presenta uno schema riassuntivo contenente i parametri di riferimento desunti dalle misurazioni in parallelo AMS/SRM per tutti i contaminanti oggetto di verifica.

Tabella 10 – Esito Verifica QAL2

Parametro	Equazione retta	Tipo elaborazione	P	ELV Giornaliero	Range di validità	Intervallo di confidenza sperimentale		Test variabilità
			(%ELV)	(mg/Nm ³ , secco)			(%ELV)	
NO _x	$\hat{y}_i = 0,969 x_i$	B	20	300	0 - 174,7	6,76	2,3	ESITO POSITIVO

ALLEGATO 1

“Elaborazione dati per verifica Indice di Accuratezza Relativo”

Riferimento interno: 22LF06078
Rif. 22LF06076

Data di Stampa: 17/08/2022

Spett.

**SOLVAY CHIMICA ITALIA SPA
VIA PIAVE, 6
57018 ROSIGNANO SOLVAY (LI)**

**Controlli sulla
strumentazione di misura per l'analisi
in continuo delle emissioni in atmosfera
Emissione 1/F-3
Elaborazione dati per verifica Indice di Accuratezza
Relativo**

Il presente elaborato NON può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta del laboratorio.
I risultati sul presente rapporto riguardano i soli campioni sottoposti a prova.

INDICE

1 **INTRODUZIONE 3**

2 **DESCRIZIONE DELLE PROCEDURE ADOTTATE 4**

 2.1 **INDICE DI ACCURATEZZA RELATIVO (I.A.R.) 4**

3 **RIEPILOGO RISULTATI 6**

 3.1 ***ELABORAZIONE DATI PER VERIFICA INDICE DI ACCURATEZZA RELATIVO (IAR) 6***

ALLEGATI

1 INTRODUZIONE

Nel presente rapporto di prova sono riportati la descrizione delle modalità di esecuzione oltre che i risultati dei controlli effettuati per la verifica del funzionamento della strumentazione per l'analisi in continuo dei fumi installate al "1/F-3 Mea Gas FCH" dell'impianto di Rosignano Solvay (LI) della ditta Solvay Chimica Italia S.p.A.

La verifica dei sistemi di misura di tipo estrattivo è stata effettuata mediante la determinazione dell'indice di accuratezza relativo (IAR) in accordo a quanto previsto nell'allegato VI alla parte V del D.Lgs. 3 aprile 2006 n.152 "norme in materia ambientale".

2 DESCRIZIONE DELLE PROCEDURE ADOTTATE

Vengono di seguito descritte le procedure adottate per la verifica di taratura dell'AMS.

2.1 *Indice di Accuratezza Relativo (I.A.R.)*

La verifica dell'accuratezza delle misure eseguite dagli strumenti installati sull'impianto è stata effettuata confrontando le misure rilevate dal sistema in esame con quelle rilevate simultaneamente e nella stessa zona di campionamento da un altro strumento di misura assunto come riferimento, o mediante opportune tecniche di campionamento ed analisi.

Il grado di accordo tra le misure effettuate dal sistema in esame e quelle effettuate con sistemi di riferimento è stato valutato mediante il calcolo dell'*Indice di Accuratezza Relativo (I.A.R.)*.

Per il calcolo dell'*I.A.R.* in accordo a quanto stabilito nell'allegato VI alla parte V del D.Lgs. 152/06, sono state effettuate almeno tre misure di confronto ed i risultati sono stati elaborati applicando la seguente relazione:

$$I.A.R. = 100 \cdot \left[1 - \frac{(M + I_c)}{M_r} \right]$$

dove:

M: media aritmetica degli N valori x_i ;

x_i : valore assoluto della differenza di concentrazione rilevata dai due sistemi nella i-esima prova;

M_r : media dei valori delle concentrazioni rilevate dal sistema di riferimento;

I_c : valore assoluto dell'intervallo di confidenza calcolato per la media degli N valori di scarto x_i .

L'intervallo di confidenza viene calcolato tramite la relazione:

$$I_c = t_n \cdot \frac{S}{\sqrt{N}}$$

MD 5.10 ARQ REV.0	Rif. 22LF06078	Pag 4 di 8
-------------------	----------------	------------

dove:

N: numero delle misure effettuate;

t_n : variabile casuale t di Student calcolato per un livello di fiducia del 95% e per n gradi di libertà pari a $N-1$;

S: deviazione standard dei valori di scarto x_i .

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

In accordo a quanto prescritto nel D.Lgs. 152/06 il sistema in esame può ritenersi sufficientemente accurato se il valore di *I.A.R.* ottenuto risulta maggiore dell'80%.

3 RIEPILOGO RISULTATI

3.1 *Elaborazione dati per verifica Indice di Accuratezza Relativo (IAR)*

Viene di seguito riportato l'esito dell'elaborazione per il calcolo Indice di Accuratezza Relativo in accordo a quanto previsto nell'allegato VI alla parte V del D.Lgs. 3 aprile 2006 n.152 "norme in materia ambientale".

ELABORAZIONE DATI PER APPLICAZIONE DEL IAR IN CONFORMITA' AL DECRETO LEGISLATIVO 152/2006

Parametro:

NOx

N° prova	Data	Tempo di misura		SRM	AMS	δ_i
		da	a			
		gg/mm/aa	hh:mm	mg/Nm ³	mg/Nm3	mg/Nm3
1	21/06/2022	12:25	13:25	156,0	162,0	6,0
2	21/06/2022	13:25	14:25	156,0	161,7	5,7
3	21/06/2022	14:25	15:25	152,9	159,6	6,7
4	21/06/2022	15:25	16:25	149,0	159,1	10,1
5	21/06/2022	16:25	17:25	154,0	163,9	9,9
6	22/06/2022	10:30	11:30	150,3	150,9	0,6
7	22/06/2022	11:30	12:30	153,2	152,8	0,4
8	22/06/2022	13:30	14:30	154,8	155,0	0,2
9	22/06/2022	14:30	15:30	154,6	155,8	1,2
10	22/06/2022	15:30	16:30	154,8	156,2	1,4
11	23/06/2022	10:30	11:30	141,9	145,7	3,8
12	23/06/2022	11:30	12:30	137,6	142,9	5,3
13	23/06/2022	12:30	13:30	133,0	139,4	6,4
14	23/06/2022	13:30	14:30	127,5	134,3	6,8
15	23/06/2022	14:30	15:30	128,1	135,7	7,6
				M_i 146,9		M 4,8

EMISSIONE : 1/F-3 - Mea gas FCH

ANALIZZATORE AMS: ABB AO2020 Uras 26 s/n 3.361683.8

ANALIZZATORE SRM Horiba PG-350 s/n E6KCHMTK

Metodo di riferimento normalizzato (SRM): UNI EN 14792:2017

ESITO DELLA PROVA: POSITIVO

n° prove	15
t _n	2,14
S	3,38
lc	1,87

IAR = 95,5

LEGENDA:

δ_i : valore assoluto dello scarto tra il valore rilevato dall'SRM e quello rilevato dall'AMS;

M: media dei valori δ_i ;

M_i: media dei valori dell'SRM;

S: deviazione standard dei valori δ_i

t_n: t di Student (livello di fiducia del 95%)

lc: valore assoluto dell'intervallo di confidenza

SRM sistema di riferimento

condizioni: 273K; 101,3kPa; gas secco

AMS: sistema in continuo

condizioni: 273K; 101,3kPa; gas secco

Nella tabella seguente viene riportato l'elenco dei parametri sui quali sono state effettuate le verifiche di I.A.R. e il relativo esito:

Tabella 1 - Esito Verifica IAR

Parametro	I.A.R. (%)	Esito della prova (I.A.R. > 80%)
NO _x	95,5	POSITIVO

ALLEGATO 2

“Rapporti di Prova Analitici”

Spett.
Solvay Chimica Italia S.p.A.
Via Piave, 6
57018 – Rosignano Solvay (LI)

Rapporto di prova n°22LF06076
Analisi emissioni in atmosfera
Controllo Ufficiale

Impianto: stabilimento di Rosignano Solvay (LI)

Identificazione della posizione del campionamento: 1/F-3 - Mea gas FCH

Data inizio campionamento: 21/06/2022

Data fine campionamento: 23/06/2022

Data fine prova: 23/06/2022

Data rapporto di prova: 17/08/2022

Prelievo eseguito da: Buscio-Orsi

Piano di campionamento: foglio di incarico tecnico ambientale MD004-B N. 22-010526

Scopo delle misurazioni: Verifica dell'Indice di Accuratezza Relativo - Taratura e validazione dell'AMS (QAL2)

Caratteristiche dell'impianto e del processo e condizioni operative: Impianto a regime

Eventuali particolarità rilevate nel corso delle misurazioni,
notazioni circa la conduzione dell'impianto a monte del condotto,
variazioni durante la conduzione delle misurazioni: Nessuna

Numero linee di campionamento: 1 linea di campionamento

Posizione linee di campionamento: Bocchello adiacente alla sonda di campionamento del sistema di monitoraggio in continuo

Spett.
Solvay Chimica Italia S.p.A.
Via Piave, 6
57018 – Rosignano Solvay (LI)

Rapporto di prova n°22LF06076
Analisi emissioni in atmosfera
Controllo Ufficiale

Determinazione della composizione del gas secondo la
UNI EN 14792: 2017 (NO_x)

Impianto: stabilimento di Rosignano Solvay (LI)

Identificazione della posizione del campionamento: 1/F-3 - Mea gas FCH

Data inizio campionamento: 21/06/2022

Data fine campionamento: 23/06/2022

Data elaborazione dati: 23/06/2022

Prelievo eseguito da: Buscio-Orsi

Risultati analitici

N° prelievo	Data e ora start	Data e ora stop	Durata effettiva	Conc. NO _x (mg/Nm ³)	U P=95% k= 2
1	21/06/22 12:25	21/06/22 13:25	60	156,0	± 4,9
2	21/06/22 13:25	21/06/22 14:25	60	156,0	± 4,9
3	21/06/22 14:25	21/06/22 15:25	60	152,9	± 4,9
4	21/06/22 15:25	21/06/22 16:25	60	149,0	± 4,8
5	21/06/22 16:25	21/06/22 17:25	60	154,0	± 4,9
6	22/06/22 10:30	22/06/22 11:30	60	150,3	± 4,8
7	22/06/22 11:30	22/06/22 12:30	60	153,2	± 4,9
8	22/06/22 13:30	22/06/22 14:30	60	154,8	± 4,9
9	22/06/22 14:30	22/06/22 15:30	60	154,6	± 4,9
10	22/06/22 15:30	22/06/22 16:30	60	154,8	± 4,9
11	23/06/22 10:30	23/06/22 11:30	60	141,9	± 4,7
12	23/06/22 11:30	23/06/22 12:30	60	137,6	± 4,6
13	23/06/22 12:30	23/06/22 13:30	60	133,0	± 4,5
14	23/06/22 13:30	23/06/22 14:30	60	127,5	± 4,4
15	23/06/22 14:30	23/06/22 15:30	60	128,1	± 4,4

Nota: "Nm³" è riferito al volume di gas secco campionato normalizzato alla T = 273K, P=101,3kPa

Nota: L'incertezza non è indicata se il prelievo è <LOQ

Nota: dati grezzi disponibili c/o il laboratorio di Ecol Studio

Spett.
Solvay Chimica Italia S.p.A.
Via Piave, 6
57018 – Rosignano Solvay (LI)

Rapporto di prova n°22LF06076

Operazioni non citate nel metodo di riferimento a cui si è dovuto far ricorso e motivazione: nessuna

Principio del campionamento:

la determinazione degli ossidi di azoto (NO_x) si basa sul principio della chemiluminescenza.

La determinazione dei gas presenti nell'effluente gassoso avviene utilizzando lo strumento Horiba PG 350

Caratteristiche dello strumento: tempo di risposta NO CO CO₂ O₂: 45s ; tempo di risposta SO₂: 180s; limite di rilevabilità NO_x CO₂ : ± 1,0% del range; CO SO₂ : ± 2,0% del range; limite di rilevabilità O₂ ± 0,2% del range; lack of fit NO_x CO CO₂ SO₂: 2,0% del range; lack of fit O₂: ± 0,3% del range; zero drift NO_x CO₂: ± 1,0 % del range/24h; zero drift CO : ± 2,0 % del range/24h; zero drift SO₂ : ± 3,0 % del range/24h; span drift NO_x CO₂: ± 1,0 % del range/24h; span drift CO : ± 2,0 % del range/24h; span drift SO₂ : ± 3,0 % del range/24h; sensibilità alla tensione NO_x CO CO₂ SO₂: ± 1% del range/10V; sensibilità alla tensione O₂: ± 0,1% del range/ 10V; Interferenti NO_x CO CO₂ SO₂: ± 2 % del fondo scala; Interferenti O₂: 0,2% volume; prova di tenuta: positiva; dev.std di ripetibilità in laboratorio NO_x CO CO₂ SO₂: ±1,0% del range; dev.std di ripetibilità in laboratorio O₂: ± 0,2% del range.

Campo di applicazione: O₂ 0 - 25 % CO 0 - 60 ppm NO 0 - 100 ppm

La linea di campionamento è costituita da un sistema con estrazione, filtrazione e trasporto campione a caldo.

Concentrazione e caratteristiche dei gas utilizzati per la calibrazione: O₂ 20,9 % CO 55 ppm NO 95,5 ppm

Risultati della calibrazione effettuata sul sito di campionamento: La calibrazione ha dato esito positivo

Caratteristiche del sistema di condizionamento utilizzato: Frigo refrigerato sotto 4°C

Descrizione delle operazioni di regolazione eseguite prima e dopo il campionamento per la linea di campionamento e per l'analizzatore: Da norma

Identificazione della sezione di misura e descrizione del/i punto/i di campionamento: *vedere sezione " Determinazione della portata e della velocità"*

(*) le prove così contrassegnate al fianco del risultato non sono accreditate Accredia. - ► i parametri contraddistinti dal simbolo al lato sono fuori limite.

Il presente rapporto NON può essere riprodotto parzialmente salvo approvazione scritta del laboratorio.

I risultati riportati sul presente rapporto riguardano il solo campione sottoposto a prova.

«FINE RAPPORTO DI PROVA»

Il Referente

Dott. Claudio Ciari

Ordine Reg. Chimici e Fisici della Toscana - B-2048

ALLEGATO 3

“Copia del Certificato TÜV Horiba PG-350”

CERTIFICATE

of Product Conformity (QAL1)

Certificate No.: 0000032301_01

AMS designation: PG-350E for NO_x, SO₂, CO, CO₂ and O₂

Manufacturer: HORIBA Europe GmbH
Julius-Kronenberg-Str. 9
42799 Leichlingen
Germany

Test Laboratory: TÜV Rheinland Energy GmbH

This is to certify that the AMS has been tested and certified
according to the standards

EN 15267-1: 2009, EN 15267-2: 2009, EN 15267-3: 2007
and EN 14181: 2004

Certification is awarded in respect of the conditions stated in this certificate
(this certificate contains 13 pages).



Suitability Tested
EN 15267
QAL1 Certified
Regular
Surveillance

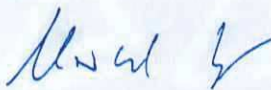
www.tuv.com
ID 0000032301

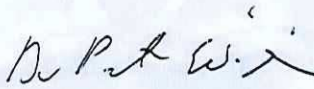
Publication in the German Federal Gazette
(BAnz) of 05 March 2013

This certificate will expire on:
04 March 2023

German Federal Environment Agency
Dessau, 05 March 2018

TÜV Rheinland Energy GmbH
Cologne, 04 March 2018


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 17025:2005 by DAkkS (German Accreditation Body).
This accreditation is limited to the accreditation scope defined in the enclosure to the certificate D-PL-11120-02-00.

ALLEGATO 4

“Copia del Certificato Accreditamento Ecol Studio S.p.A.”

CERTIFICATO DI ACCREDITAMENTO *Accreditation Certificate*

ACCREDITAMENTO N.
ACCREDITATION N.

0130L REV. 04

EMESSO DA
ISSUED BY

DIPARTIMENTO LABORATORI DI PROVA

SI DICHIARA CHE
WE DECLARE THAT

ECOL STUDIO SpA

Sede/Headquarters:
Via dei Bichi, 293 - 55100 Lucca LU

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 1ª emissione
1st issue date
11-07-1996

Data di modifica
Modification date
23-06-2020

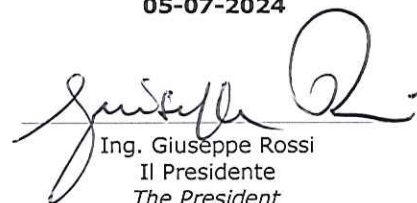
Data di scadenza
Expiring date
05-07-2024



Dott.ssa Silvia Tramontin
Il Direttore di Dipartimento
The Department Director



Dott. Filippo Trifiletti
Il Direttore Generale
The General Director



Ing. Giuseppe Rossi
Il Presidente
The President

L'accreditamento attesta la competenza tecnica 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.

La validità dell'accreditamento può essere verificata sul sito web (www.accredia.it) o richiesta al Dipartimento di competenza.

I requisiti di sistema riportati nella norma 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 il comunicato congiunto ISO-ILAC-IAF dell'Aprile 2017).

The accreditation certifies the technical competence of the laboratory limited to the scope detailed in the attached Enclosure.

The present certificate is valid only if associated to the annexed schedule, that may vary in the time.

Confirmation of the validity of accreditation can be verified on 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).

CERTIFICATO DI ACCREDITAMENTO

Accreditation Certificate

ACCREDITAMENTO N.
ACCREDITATION N.

0130L REV. 04

EMESSO DA
ISSUED BY

**DIPARTIMENTO LABORATORI DI PROVA
ECOL STUDIO SpA**

Sedi operative/Branch Offices:

- Sede A: Via dei Bichi, 293 - 55100 Lucca LU
- Sede B: Via Austria 25/B - 35127 Padova PD
- Sede C: Via Bologna 1 - 48027 Solarolo RA