

**Cliente** ENEL Produzione S.p.A.

**Oggetto** Verifica degli analizzatori di CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> e Polveri del Sistema di Misura Emissioni del gruppo 1 della centrale di Bari, ai sensi della norma UNI EN 14181:2005 – Procedura AST

**Ordine** Accordo Quadro n. 8400051749  
Attingimento n. 4000298412

**Note** Rev. 0 (AG11ESS200 – Lettera n. B2035733)

La parziale riproduzione di questo documento è permessa solo con l'autorizzazione scritta del CESI.

**N. pagine** 29 **N. pagine fuori testo** 21

**Data** 12/11/2012

**Elaborato** ESS - Bernardi Katia  
B2028073 1052030 AUT

**Verificato** ESS - Sala Maurizio  
B2028073 3741 VER

**Approvato** ESS - Filippini Stefano (Project Manager)  
B2028073 554984 APP

## Indice

<b>1</b>	<b>OGGETTO E SCOPO .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO.....</b>	<b>3</b>
2.1	Limiti di emissione .....	4
<b>3</b>	<b>INFORMAZIONI SULLA STRUMENTAZIONE.....</b>	<b>4</b>
<b>4</b>	<b>DESCRIZIONE DELLE VERIFICHE EFFETTUATE .....</b>	<b>5</b>
4.1	Test preliminari alla AST .....	5
4.2	Prova di assicurazione qualità AST.....	5
4.3	Calcolo dell'Indice di Accuratezza Relativo ( $I_{AR}$ ) .....	8
<b>5</b>	<b>RISULTATI.....</b>	<b>9</b>
5.1	Test preliminari alla AST .....	9
5.1.1	Verifica allineamento e pulizia .....	9
5.1.2	Sistema di campionamento .....	9
5.1.3	Documentazione e registrazioni .....	9
5.1.4	Modalità di gestione.....	9
5.1.5	Test di tenuta.....	9
5.1.6	Controllo dello zero e dello span .....	10
5.1.7	Tempo di risposta .....	10
5.1.8	Verifica interferenza.....	10
5.1.9	Deriva dello zero e dello span – audit.....	11
5.1.10	Verifica convertitore $NO_2 \rightarrow NO$ .....	11
5.1.11	Verifiche di linearità .....	11
5.2	Prova di assicurazione qualità "AST" .....	18
5.2.1	Analizzatore $NO_x$ .....	18
5.2.2	Analizzatore $CO$ .....	21
5.3	Verifica analizzatore $SO_2$ .....	24
5.4	Verifica analizzatori polveri .....	24
5.4.1	Analizzatore Polveri condotto "A" .....	24
5.4.2	Analizzatore Polveri condotto "B" .....	25
5.5	Calcolo dell'Indice di Accuratezza Relativo ( $I_{AR}$ ) .....	26
5.5.1	Analizzatore $NO$ .....	26
5.5.2	Analizzatore $O_2$ .....	27
5.5.3	Analizzatore $H_2O$ – Condotto "A" .....	28
5.5.4	Analizzatore $H_2O$ – Condotto "B" .....	28
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONI.....</b>	<b>28</b>
<b>7</b>	<b>RIFERIMENTI NORMATIVI .....</b>	<b>29</b>
<b>ALLEGATI AL RAPPORTO B2028073</b>		
–	Certificato TUV analizzatori Siemens Ultramat e Oxymat 6	3 pagg.
–	Certificato mCERTS analizzatori Siemens Ultramat e Oxymat 6	8 pagg.
–	Certificato mCERTS analizzatore Sick Maihak RM 210	5 pagg.
–	Certificato di accreditamento ACCREDIA	1 pag.
–	Elenco delle prove in accreditamento ACCREDIA – CESI Piacenza	3 pagg.

## STORIA DELLE REVISIONI

Numero revisione	Data	Protocollo	Lista delle modifiche e/o dei paragrafi modificati
0	12/11/2012	B2028073	Prima emissione

## 1 OGGETTO E SCOPO

ENEL Produzione S.p.A. ha richiesto a CESI l'effettuazione delle verifiche degli analizzatori dei Sistemi di Misura Emissioni dei gruppi della centrale termoelettrica di Bari ai sensi della norma UNI EN 14181:2005, come prescritto dall'Autorizzazione Integrata Ambientale della centrale.

Il presente documento contiene i risultati delle verifiche secondo la procedura AST sugli analizzatori di CO e NO<sub>x</sub> del Sistema di Misura delle Emissioni (AMS) del gruppo 1.

Per gli analizzatori di SO<sub>2</sub> e polveri non è stato possibile eseguire la procedura AST, per i seguenti motivi:

- per l'analizzatore di SO<sub>2</sub>: nel 2010 non è stata eseguita la procedura QAL2 e le concentrazioni di tale composto nelle emissioni sono risultate, nelle campagne di misura finora eseguite, inferiori o prossime al limite di rilevabilità strumentale. Su tale analizzatore sono state pertanto effettuate unicamente misure di verifica mediante il metodo di riferimento;
- per i misuratori di polveri: nel corso della presente campagna di misura le concentrazioni ottenute con il metodo di misura di riferimento sono risultate, per tutte o alcune prove, inferiori al limite di rilevabilità indicato nella norma UNI EN 13284-1:2003 (pari a 0.3 mg/m<sup>3</sup>).

Le misure alle emissioni richieste per l'esecuzione della procedura AST sono state eseguite tra il giorno 09/07/2012 e il giorno 12/07/2012.

I risultati delle misure con metodo di misura di riferimento (SRM) sono riportati sia all'interno del presente documento sia nel Rapporto di Prova CESI B2028074 (emesso sotto marchio ACCREDIA, come richiesto dalla norma UNI EN 14181:2005), cui si rimanda per la descrizione completa dei metodi e per tutte le informazioni di dettaglio richieste dalle norme tecniche applicate.

## 2 DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO

Nelle tabelle seguenti sono descritti i dati generali dell'impianto e del punto di emissione oggetto di verifica.

DATI GENERALI DELL'IMPIANTO	
Ragione sociale:	Enel Produzione S.p.A. – DGEM – UB di Bari
Impianto:	Centrale termoelettrica di Bari
Indirizzo:	Via B. Buoizzi, 35
Processo produttivo:	Combustione a gas metano
Tipologia di prodotti:	Energia elettrica

DATI DEL PUNTO DI EMISSIONE	
Specifiche tecniche indicative	
Punto di emissione oggetto della verifica:	Camino gruppi 1-2 (punto di emissione PE-1)
Forma della sezione del condotto:	Circolare
Dimensioni interne del condotto:	Diametro = 2500 mm
Portata fumi nominale del punto di emissione:	~ 381300 Nm <sup>3</sup> /h
PUNTO DI CAMPIONAMENTO	
Identificazione del punto di campionamento:	Condotti "A" e "B" del gruppo 1
Accessibilità al punto di emissione oggetto della verifica:	Scale, piattaforma di lavoro
Forma del condotto:	Rettangolare
Dimensioni interne del condotto:	1.4 m x 2.9 m

## 2.1 Limiti di emissione

Nella tabella seguente sono riassunti gli attuali limiti di emissione per NO<sub>x</sub>, CO, SO<sub>2</sub> e Polveri applicabili ai gruppi termoelettrici 1 e 2 (Punto di emissione PE-1), indicati nell'Autorizzazione Integrata Ambientale.

Tali limiti si applicano durante le ore di normale funzionamento così come definite dall'Allegato II parte I paragrafo I p.to e) del D.Lgs. 152/2006.

Parametro	Limite [mg/Nm <sup>3</sup> @3% O <sub>2</sub> ]	Base temporale
SO <sub>2</sub>	10	Media mensile delle medie orarie
NO <sub>x</sub> (come NO <sub>2</sub> )	200	Media mensile delle medie orarie
CO	50	Media mensile delle medie orarie
Polveri	5	Media mensile delle medie orarie

## 3 INFORMAZIONI SULLA STRUMENTAZIONE

Nel presente capitolo sono descritte le caratteristiche principali degli analizzatori del Sistema di Misura Emissioni del gruppo 1 oggetto di verifica.

Il Sistema di Misura Emissioni comprende 2 misuratori di polveri (uno installato sul "Condotto A", l'altro installato sul "Condotto B") ed un solo analizzatore per ognuno degli altri parametri (NO<sub>x</sub>, CO e SO<sub>2</sub>) e per l'O<sub>2</sub>, il quale misura alternativamente (secondo una sequenza ciclica) i gas prelevati dal "Condotto A" e dal "Condotto B". Per NO<sub>x</sub> e CO è stata eseguita una sola applicazione della procedura AST per ciascun misurando: una parte delle misure con metodo di riferimento sono state eseguite analizzando il gas del "Condotto A", le rimanenti analizzando il gas del "Condotto B". Al fine di verificare correttamente le rette di taratura dei parametri NO<sub>x</sub> e CO, durante l'esecuzione delle misure con metodo di riferimento è stata disattivata la sequenza di funzionamento ciclica degli analizzatori AMS, in modo da far analizzare agli analizzatori di NO<sub>x</sub>, CO ed O<sub>2</sub> di entrambi i sistemi (AMS, SRM) il gas prelevato dal medesimo condotto.

Modello	Costruttore	Parametro misurato	Principio di misura	Fondo scala	N° matricola
Ultramat 6E	Siemens	SO <sub>2</sub>	NDIR	75/500 mg/m <sup>3</sup>	N1-A1-606
Ultramat 6E	Siemens	NO	NDIR	150/500 mg NO/m <sup>3</sup>	N1-A1-599
Ultramat 6E	Siemens	CO	NDIR	60/500 mg/m <sup>3</sup>	N1-A1-595
BUNOX MV	BÜHLER Technologies	Convertitore NO <sub>2</sub> → NO		—	2009 10130031
LDS6	Siemens	H <sub>2</sub> O (Condotto B)	Laser	20 % <sub>vol.</sub>	S-N1-A1-1100818 + N1A1201176 + N1A1201178
LDS6	Siemens	H <sub>2</sub> O (Condotto A)	Laser	20 % <sub>vol.</sub>	S-N1-A1-1100818 + N1A1201176 + N1A1201179
Oxymat 6E	Siemens	O <sub>2</sub>	Paramagnetismo	5/25 % <sub>vol.</sub>	N1-A1-610
RM 210	Sick – Maihak	Polveri (Condotto B)	Riflessione di luce	100% <sub>estinzione</sub>	07468016
RM 210	Sick – Maihak	Polveri (Condotto A)	Riflessione di luce	100% <sub>estinzione</sub>	07468013

Tutti gli analizzatori del Sistema di Misura Emissioni sono provvisti di certificazione TUV e/o mCERTS. I certificati sono allegati al presente Rapporto.

Le informazioni sulla strumentazione di misura del Sistema di Riferimento CESI si trovano nel Rapporto di Prova CESI B2028074.

## 4 DESCRIZIONE DELLE VERIFICHE EFFETTUATE

### 4.1 Test preliminari alla AST

La procedura AST prevede l'esecuzione di alcuni test preliminari, descritti nell'Appendice A della norma UNI EN 14181:2005.

I test applicabili nel caso specifico sono i seguenti:

- Verifica allineamento e pulizia (solo per analizzatori non estrattivi);
- Verifica del sistema di campionamento (solo per analizzatori estrattivi);
- Analisi della documentazione e delle registrazioni del Sistema di Misura delle Emissioni;
- Valutazione delle modalità di gestione;
- Prova di tenuta della linea di campionamento (solo per analizzatori estrattivi);
- Verifiche delle letture di zero e di span;
- Verifica del tempo di risposta;
- Deriva dello zero e dello span – audit;
- Verifica interferenze;
- Verifica della linearità della risposta strumentale.

I risultati dei test preliminari sono riportati nel §5.1.

### 4.2 Prova di assicurazione qualità AST

La prova di assicurazione qualità dei Sistemi di Misura Emissioni "AST" ("Annual Surveillance Test") è una procedura semplificata rispetto alla "QAL2", avente i seguenti scopi:

- verificare che gli analizzatori dei Sistemi di Misura Emissioni abbiano mantenuto le prestazioni precedentemente controllate mediante la procedura “QAL2”;
- verificare che la funzione di taratura determinata con la precedente “QAL2” sia ancora valida;
- estendere il range di validità della curva di taratura (fino ad un valore massimo pari al 50% del valore limite di emissione), qualora l’esito della “AST” sia positivo e vengano misurati, durante l’esecuzione della procedura, dei valori di concentrazione al di fuori del range di validità della curva di taratura individuato dalla precedente “QAL2”.

Le modalità di esecuzione sono descritte nel dettaglio nella norma tecnica UNI EN 14181:2005.

La procedura è stata applicata per valutare le prestazioni degli analizzatori di NO e CO installati nel Sistema di Misura delle Emissioni.

La sequenza di operazioni richieste per l’esecuzione della “AST” è schematizzata di seguito.

1. Misurazioni in parallelo con un Sistema di Misura di Riferimento. Deve essere eseguito un certo numero di misure, in parallelo agli analizzatori, con un metodo indipendente, prelevando il gas in un punto il più vicino possibile a quello di prelievo del Sistema di Misura Emissioni. La norma richiede che siano eseguite almeno 5 misurazioni in parallelo valide. Oltre al parametro sottoposto a verifica, è necessario misurare, sia con strumentazione d’impianto sia con strumentazione di riferimento indipendente, tutti i parametri necessari per convertire ogni coppia di misurazioni (AMS e Sistema di Riferimento) in condizioni normalizzate, cioè nelle condizioni nelle quali sono espressi i limiti normativi. Nel caso specifico, a seconda del composto, è stato necessario misurare uno o più dei seguenti parametri ausiliari:

- contenuto di O<sub>2</sub> nei fumi, mediante analizzatore automatico paramagnetico, in accordo alla UNI EN 14789:2006;
- umidità dei fumi, mediante il metodo manuale gravimetrico descritto nella norma UNI EN 14790:2006;
- temperatura e pressione fumi, in accordo alle norme UNI EN 13284-1:2003 e UNI 10169:2001.

I Metodi di Misura di Riferimento utilizzati sono quelli indicati nel Piano di Monitoraggio e Controllo della centrale e nella Comunicazione ISPRA n. 0018712 del 01/06/2011:

- UNI EN 14789:2006, per la misura dell’O<sub>2</sub>;
- UNI EN 14792:2006, per la misura degli NO<sub>x</sub>;
- UNI EN 15058:2006, per la misura di CO.

Per l’esecuzione delle verifiche AST sono stati utilizzati i dati acquisiti e registrati con un sistema di acquisizione dati indipendente, utilizzando l’uscita analogica 4-20 mA degli analizzatori sottoposti a verifica.

2. Valutazione dei dati. I risultati delle misurazioni ottenute con il Sistema di Misura di Riferimento devono essere convertiti nelle medesime condizioni (temperatura, pressione, umidità, contenuto di O<sub>2</sub>) in cui sono espressi i limiti normativi. I risultati delle misurazioni fornite da ciascun analizzatore facente parte del Sistema di Misura delle Emissioni devono essere innanzitutto convertiti in valori calibrati mediante l’applicazione della relativa retta di taratura determinata con la precedente “QAL2”; i valori calibrati vanno poi convertiti nelle condizioni in cui sono espressi i limiti normativi, utilizzando i dati dei parametri accessori (temperatura, pressione, umidità, contenuto di O<sub>2</sub>) rilevati con la strumentazione installata presso l’impianto.
3. Calcolo della variabilità. Utilizzando i risultati delle misure in parallelo viene calcolata la variabilità, cioè lo scarto tipo delle differenze delle misurazioni parallele tra il

Sistema di Misura Emissioni e il Metodo di Misura di Riferimento. La variabilità deve essere calcolata sui valori tarati degli analizzatori del Sistema di Misura Emissioni: quindi, per ogni misurazione parallela, il valore misurato del Sistema di Misura Emissioni deve essere calcolato utilizzando la funzione di taratura. Inoltre, tali valori devono essere riferiti alle condizioni normalizzate.

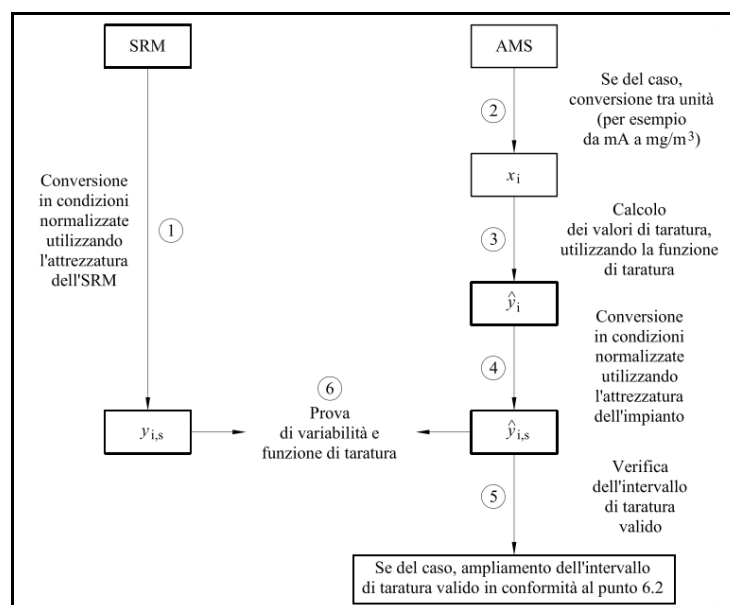
4. Prova di variabilità. Serve per valutare l'idoneità dell'analizzatore sottoposto a verifica: la verifica è superata se la variabilità è inferiore all'incertezza massima richiesta dalla normativa. È opportuno sottolineare che l'incertezza massima richiesta deve essere convertita, se necessario, in termini di scarto tipo assoluto prima di eseguire il test. I valori massimi di incertezza utilizzati per i test di variabilità di ciascun parametro, tratti dal D. Lgs. 152/2006, Allegato II alla Parte Quinta, Parte II, Sez. 8, espressi come percentuale del valore limite di emissione e con un livello di confidenza del 95%, sono i seguenti:

- per l'ossido di azoto: 20%;
- per l'ossido di carbonio non viene specificato nel D.Lgs 152/2006 alcun limite di incertezza. Si ritiene ragionevole estendere anche a tale parametro il valore indicato nel D. Lgs. 152/2006 per gli ossidi di azoto

O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O sono parametri utilizzati per la normalizzazione delle altre grandezze misurate, pertanto si tiene conto di eventuali errori nelle misure di tali parametri con il test di variabilità delle altre grandezze.

5. Verifica della validità della funzione di taratura. La funzione di questo test è di verificare se la curva di taratura dell'analizzatore utilizzata per convertire i valori degli analizzatori in valori calibrati è ancora valida. Le formule di calcolo da applicare per l'effettuazione del test sono descritte nella norma UNI EN 14181:2005.
6. Estensione del range di validità della funzione di taratura. Qualora l'esito dei due test (variabilità e validità della funzione di taratura) sia positivo e, inoltre, durante l'esecuzione della procedura "AST" siano stati rilevati dei valori di concentrazione al di fuori del range di validità della curva di taratura, in conformità alla norma UNI EN 14181:2005 (§6.5) è possibile proporre all'Autorità Competente l'estensione del range di validità della retta fino al massimo valore misurato (purché non si superi una concentrazione pari al 50% del valore limite di emissione applicabile).

Lo schema seguente riassume graficamente le fasi della procedura AST:



## 4.3 Calcolo dell'Indice di Accuratezza Relativo ( $I_{AR}$ )

Con i dati utilizzati per l'esecuzione delle verifiche secondo la UNI EN 14181:2005 è stato calcolato anche l'Indice di Accuratezza Relativo per i parametri  $NO_x$ ,  $H_2O$  e  $O_2$ , in conformità alle indicazioni del §4.4 dell'Allegato VI alla Parte V del D.Lgs 152/06; si evidenzia che tale valutazione non è espressamente richiesta nell'Autorizzazione Integrata Ambientale dell'impianto e può ritenersi superata dalle garanzie fornite con il superamento del test di variabilità AST (vedere §4.2).

Per rendere il calcolo rappresentativo e compatibile con le modalità di gestione del Sistema di Misura Emissioni previste nel Piano di Monitoraggio e Controllo e nella norma UNI EN 14181:2005, non sono stati utilizzati i dati tal quali misurati dagli analizzatori dei Sistemi di Misura Emissioni, bensì quelli "tarati", ovvero convertiti mediante la retta di taratura determinata nella QAL2. Ciò è giustificato dal fatto che i Sistemi di Misura Emissioni della centrale prevedono l'inserimento nel software delle rette di taratura determinate per i vari parametri durante la QAL2, e quindi le misure d'impianto, registrate per calcolare le emissioni dell'impianto e verificare il rispetto dei limiti emissivi non sono più quelle misurate direttamente dagli analizzatori, bensì quelle convertite mediante le rette di taratura.

Per i parametri  $O_2$  e  $H_2O$ , non applicandosi alcuna retta di taratura, l'Indice di Accuratezza Relativo è stato invece determinato con i dati direttamente misurati dagli analizzatori<sup>1</sup>.

A causa della formula matematica dell'Indice di Accuratezza Relativo, nel caso in cui le concentrazioni rilevate nell'effluente sono molto basse, cioè dello stesso ordine di grandezza della sensibilità strumentale o del metodo di riferimento, il calcolo di tale parametro non risulta significativo: per il calcolo dell'Indice di Accuratezza Relativo non sono state considerate le coppie di dati nelle quali i valori misurati dagli analizzatori del Sistema di Misura Emissioni sono risultati inferiori al 5% del fondo scala strumentale. Coerentemente con tale criterio, l'Indice di Accuratezza Relativo non è stato calcolato per i parametri  $CO$  ed  $SO_2$ , in assenza di un numero di coppie di dati sufficiente.

<sup>1</sup> Per il calcolo dell'Indice di Accuratezza Relativo del parametro  $O_2$  sono stati utilizzati i valori registrati in parallelo alle misure di  $NO_x$  usate per l'applicazione della procedura AST su tale parametro, mentre per il calcolo dell'Indice di Accuratezza Relativo dei due analizzatori di  $H_2O$  sono stati utilizzati i valori registrati in parallelo alle misure di polveri.



## 5 RISULTATI

### 5.1 Test preliminari alla AST

#### 5.1.1 Verifica allineamento e pulizia

Questo test è applicabile unicamente agli analizzatori non estrattivi ("in-situ"): nel caso in esame, quindi, riguarda unicamente i misuratori in continuo di polveri.

La verifica di allineamento e pulizia richiede lo smontaggio e, successivamente, il riassemblaggio in situ degli strumenti. Data la complessità dell'operazione, tale verifica viene eseguita periodicamente dai tecnici della società incaricata della manutenzione del Sistema di Misura Emissioni.

#### 5.1.2 Sistema di campionamento

Sono presenti due sistemi di campionamento indipendenti, uno destinato al prelievo del gas dal Condotto "A", l'altro destinato al prelievo del gas dal Condotto "B".

Il gas prelevato da ciascuno dei due condotti viene trasferito mediante linee riscaldate nella cabina in cui sono collocati il sistema di trattamento del campione e gli analizzatori di tipo estrattivo. Questi ultimi analizzano alternativamente il gas prelevato dal Condotto "A" e quello prelevato dal Condotto "B".

L'ispezione visiva delle principali componenti del sistema di campionamento (sonda di prelievo, filtro riscaldato, linea di trasporto riscaldata, sistema di trattamento e pompe di prelievo) ha evidenziato che esse sono in perfette condizioni.

#### 5.1.3 Documentazione e registrazioni

È stata verificata la disponibilità dei seguenti documenti:

- Manuali utente degli analizzatori;
- Manuale di descrizione del funzionamento del Sistema di Misura Emissioni (nel momento di effettuazione delle prove era in fase di aggiornamento);
- Certificazioni TUV e/o mCERTS dei seguenti strumenti:
  - analizzatori Siemens Ultramat 6E;
  - analizzatore Siemens Oxymat 6E;
  - analizzatore di polveri Sick Maihak RM210.

#### 5.1.4 Modalità di gestione

Gli analizzatori di tipo estrattivo sono collocati in una cabina termostata. La collocazione garantisce:

- Un facile ed agevole accesso agli analizzatori;
- Il completo riparo dagli agenti atmosferici;
- Il mantenimento di una temperatura di lavoro costante, tale da garantire un funzionamento stabile degli analizzatori, mediante impianto di condizionamento.

Le miscele certificate, utilizzate per le verifiche periodiche di zero e di span previste dalla procedura di Gestione delle Emissioni in Atmosfera, sono disponibili all'interno della cabina.

La fornitura delle parti di ricambio e gli interventi di manutenzione in caso di guasto vengono garantiti dalla ditta incaricata della manutenzione della strumentazione.

#### 5.1.5 Test di tenuta

Le tenuta della linea di campionamento è stata verificata, con esito positivo, mediante la seguente procedura: viene inviato dell'azoto agli analizzatori dapprima direttamente, quindi facendogli attraversare l'intera linea di prelievo; la tenuta dell'intero sistema è

garantita se il valore indicato dall'analizzatore di  $O_2$  nel secondo caso non è superiore a quello ottenuto inviando il gas direttamente allo strumento.

### **5.1.6 Controllo dello zero e dello span**

Lo zero e lo span degli analizzatori estrattivi vengono verificati periodicamente dal gestore dell'impianto, con le frequenze indicate nella procedura di Gestione delle Emissioni in Atmosfera; inoltre, sono stati verificati nel corso dei test per la verifica di linearità, i cui esiti sono riportati nel §5.1.11.

Gli analizzatori in continuo di polveri eseguono delle tarature automatiche di zero e span.

### **5.1.7 Tempo di risposta**

Per gli analizzatori estrattivi (Ultramat 6, Oxymat 6), il tempo di risposta è stato calcolato, per ciascuno degli analizzatori, misurando il tempo intercorrente fra l'invio della miscela di gas in bombola e il raggiungimento del 90% della risposta finale ( $t_{90}$ ).

Per l'opacimetro (Sick Maihak RM 210), il tempo di risposta è stato valutato misurando il tempo impiegato dallo strumento a raggiungere il 90% della risposta finale ( $t_{90}$ ) a seguito dell'avvio della taratura automatica. Inoltre, nella certificazione QAL1 viene specificato che il tempo di risposta dello strumento è regolabile da 1 a 255 secondi, consigliando di impostare un valore pari a 60 secondi per rispettare i massimi valori ammessi nella certificazione per questo tipo di strumenti (200 s).

Per tutti gli analizzatori il risultato della verifica è stato positivo (i tempi di risposta osservati sono risultati inferiori ai massimi valori ammessi nella certificazione QAL1 per questo tipo di strumenti, pari a 200 s).

### **5.1.8 Verifica interferenza**

Nella norma UNI EN 14181:2005 non viene specificata alcuna procedura applicativa per la verifica delle interferenze; il test è stato effettuato, sugli analizzatori estrattivi, secondo la metodica di seguito descritta, che trae spunto dal metodo descritto nella norma UNI EN 15267:3-2007 (rif. 7g)).

Poiché gli analizzatori oggetto di verifica sono preceduti dal trattamento di deumidificazione del gas, e tenuto conto della tipologia di emissione gassosa che essi devono monitorare, sono state valutate unicamente le interferenze su ciascuna misura causate dai seguenti composti:

- Per l'analizzatore di NO sono stati considerati come possibili interferenti  $CO$ ,  $SO_2$  e  $O_2$ ;
- Per l'analizzatore di  $CO$  sono stati considerati come possibili interferenti NO,  $SO_2$  e  $O_2$ ;
- Per l'analizzatore di  $SO_2$  sono stati considerati come possibili interferenti  $CO$ , NO e  $O_2$ ;
- Per l'analizzatore di  $O_2$  sono stati considerati come possibili interferenti NO,  $SO_2$  e  $CO$ .

Per ciascun analizzatore la verifica di interferenza è stata eseguita sia in corrispondenza della concentrazione di zero, sia in corrispondenza della concentrazione di span (pari a circa l'80% della scala di misura dell'analizzatore).

La procedura di verifica seguita per l'interferenza di zero è descritta nei punti seguenti. La procedura applicata per la verifica dell'interferenza di span è del tutto analoga, essendo sufficiente utilizzare una miscela contenente una concentrazione di span anziché l'azoto:

1. Viene inviato azoto all'analizzatore oggetto di verifica, e viene registrata la corrispondente lettura;
2. Viene inviata all'analizzatore oggetto di verifica la miscela contenente azoto e la prima sostanza interferente, e viene registrata la corrispondente lettura;

3. Viene calcolata la differenza fra la lettura media dell'analizzatore in presenza dell'interferente e quella ottenuta con il solo azoto. Tale differenza può avere segno positivo o negativo;
4. La differenza ottenuta al punto precedente viene divisa per il fondo scala certificato dello strumento ed espressa in percentuale;
5. Si ripetono i passaggi da 1 a 4 per la seconda sostanza interferente;
6. Si sommano fra loro i valori di interferenza relativa percentuale (vedere punto 4) con segno positivo e quelli con segno negativo;
7. Fra i due valori ottenuti al punto precedente si considera quello in valore assoluto più grande, che costituisce l'interferenza da confrontare con il valore limite. Quest'ultimo è stato posto pari a 4% del fondo scala certificato, come previsto nella norma da cui è stato tratto questo metodo di verifica (UNI EN 15267-3:2007).

La verifica è stata superata da tutti gli analizzatori sottoposti a verifica, poiché in tutti i casi è rispettato il requisito specificato nel precedente punto 7.

#### ***5.1.9 Deriva dello zero e dello span – audit***

L'impianto ha attuato la procedura QAL3 sugli analizzatori estrattivi del Sistema di Misura Emissioni oggetto di verifica; prima dell'esecuzione delle misure di riferimento è stata verificata l'implementazione della procedura.

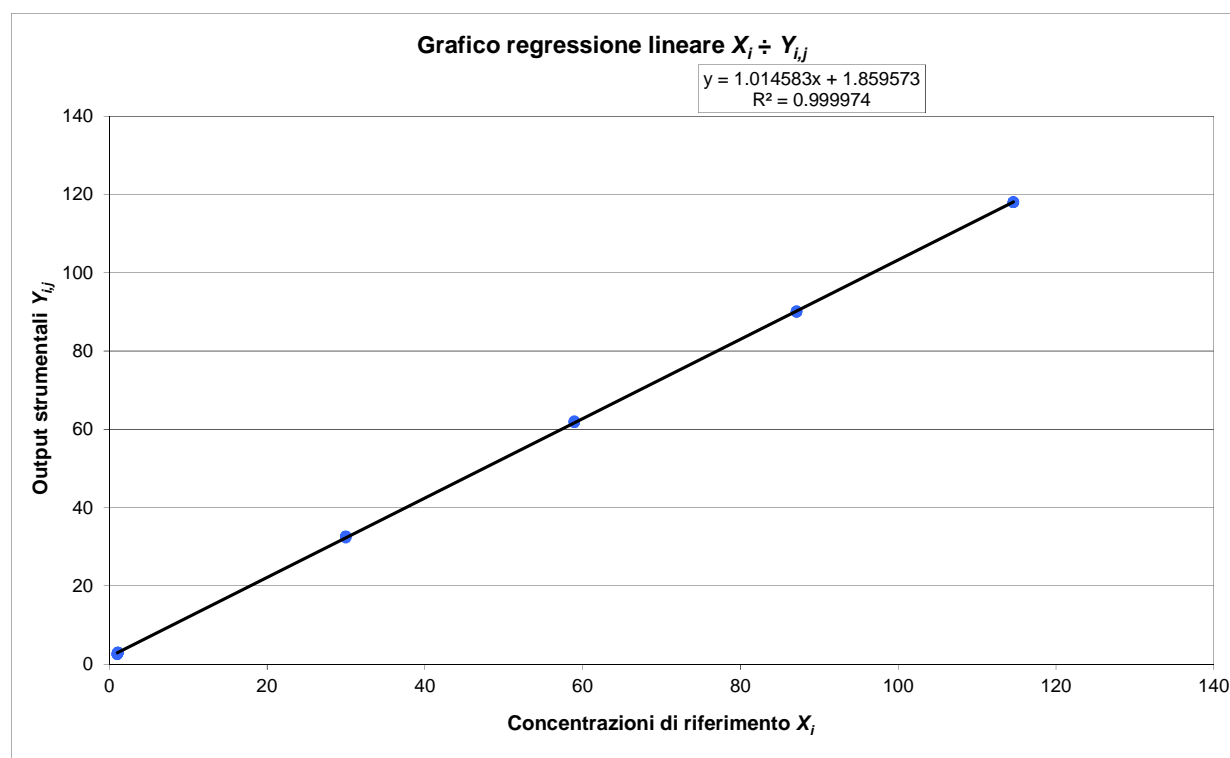
#### ***5.1.10 Verifica convertitore $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$***

Il test ha avuto esito positivo, essendo stata riscontrata un'efficienza di conversione pari al 97%, superiore al valore minimo (95%) richiesto dalla norma di riferimento UNI EN 14792:2006.

#### ***5.1.11 Verifiche di linearità***

Nelle pagine seguenti vengono riportati i risultati delle verifiche di linearità eseguite sugli analizzatori di NO, CO, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, polveri. L'esito delle verifiche è positivo, dato che i residui relativi sono risultati in tutti i casi inferiori al 5%, massimo valore ammesso nella norma UNI EN 14181:2005.

## 5.1.11.1 Analizzatore NO



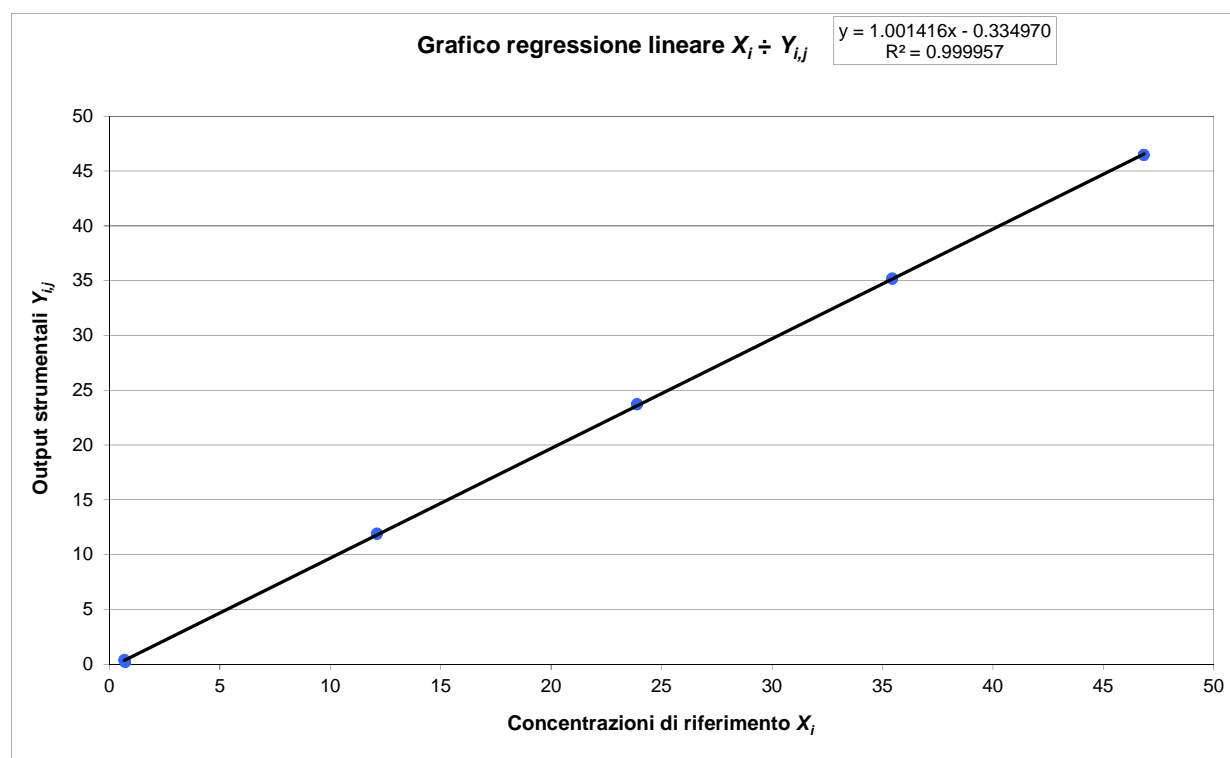
### Calcolo dei residui delle concentrazioni medie

Concentrazioni di riferimento	Letture medie ( $Y_{ci}$ ) [mg/Nm <sup>3</sup> ]	Residui ( $d_{ci}$ ) [mg/Nm <sup>3</sup> ]	Residui relativi ( $d_{ci,rel}$ ) [-]
$X_1$	2.59	-0.29	0.2%
$X_2$	32.56	0.27	0.2%
$X_3$	61.91	0.24	0.2%
$X_4$	90.11	-0.14	0.1%
$X_5$	118.02	-0.09	0.1%
$X_6$	2.95	0.00	0.0%

### Dati utilizzati per la verifica di linearità

Concentrazioni di riferimento ( $X_i$ ) [mg/Nm <sup>3</sup> ]	Lettura 1 [mg/Nm <sup>3</sup> ]	Lettura 2 [mg/Nm <sup>3</sup> ]	Lettura 3 [mg/Nm <sup>3</sup> ]	Lettura 4 [mg/Nm <sup>3</sup> ]	Lettura 5 [mg/Nm <sup>3</sup> ]
$X_1$	1.01	2.53	2.60	2.58	2.57
$X_2$	29.99	32.32	32.61	32.65	32.62
$X_3$	58.95	61.79	61.94	61.80	61.92
$X_4$	87.11	89.99	90.19	90.14	90.19
$X_5$	114.59	118.07	117.98	118.02	118.00
$X_6$	1.08	3.04	3.03	2.89	2.90

## 5.1.11.2 Analizzatore CO



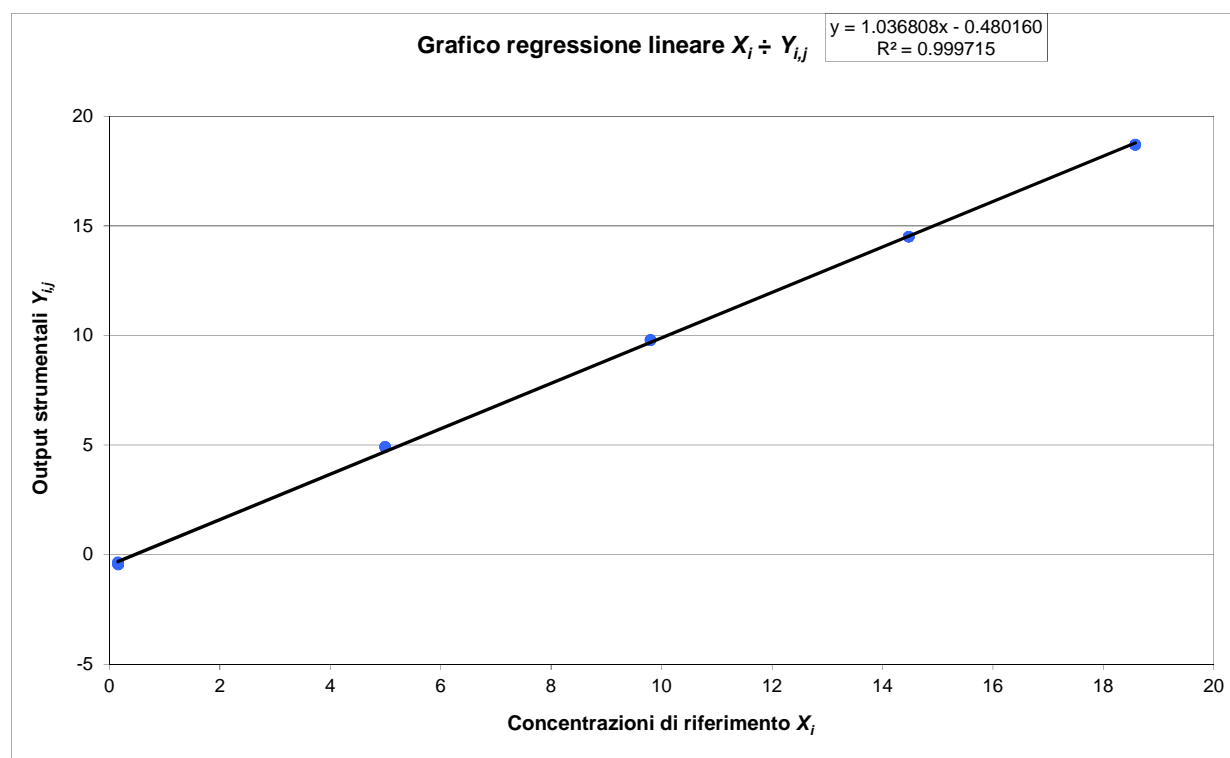
### Calcolo dei residui delle concentrazioni medie

Concentrazioni di riferimento	Letture medie ( $Y_d$ )	Residui ( $d_{ci}$ )	Residui relativi ( $d_{ci,rel}$ )
	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[-]
$X_1$	0.38	0.04	0.1%
$X_2$	11.90	0.10	0.2%
$X_3$	23.72	0.13	0.2%
$X_4$	35.18	0.02	0.0%
$X_5$	46.46	-0.10	0.2%
$X_6$	0.20	-0.18	0.3%

### Dati utilizzati per la verifica di linearità

Concentrazioni di riferimento ( $X_i$ )		Lettura 1	Lettura 2	Lettura 3	Lettura 4	Lettura 5
[mg/Nm <sup>3</sup> ]		[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> ]
$X_1$	0.68	0.42	0.40	0.36	0.35	0.38
$X_2$	12.12	11.85	11.93	11.93	11.90	11.90
$X_3$	23.89	23.73	23.75	23.73	23.69	23.69
$X_4$	35.45	35.16	35.16	35.21	35.16	35.21
$X_5$	46.84	46.46	46.46	46.43	46.50	46.47
$X_6$	0.72	0.23	0.19	0.20	0.19	0.19

## 5.1.11.3 Analizzatore $O_2$



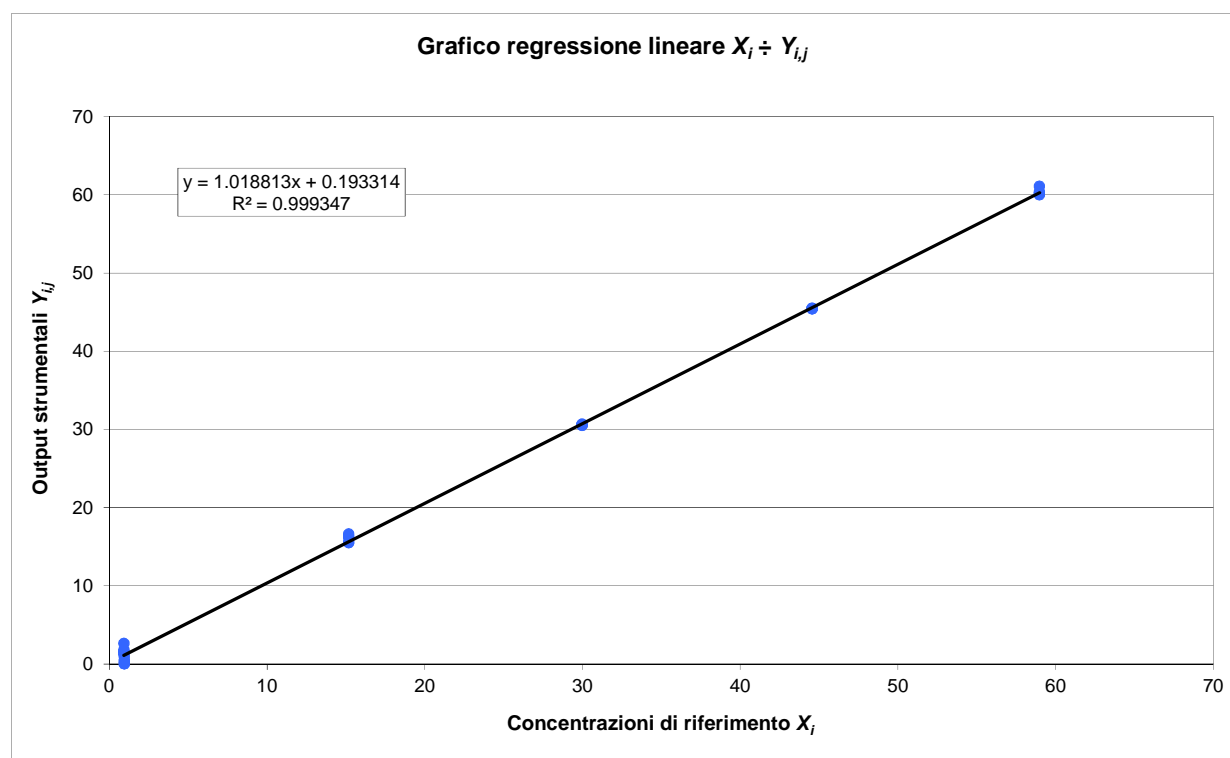
### Calcolo dei residui delle concentrazioni medie

Concentrazioni di riferimento	Letture medie ( $Y_{ci}$ ) [% vol, dry]	Residui ( $d_{ci}$ ) [% vol, dry]	Residui relativi ( $d_{ci,rel}$ ) [-]
$X_1$	-0.40	-0.08	30.9%
$X_2$	4.91	0.22	86.1%
$X_3$	9.79	0.11	42.1%
$X_4$	14.50	-0.03	13.0%
$X_5$	18.70	-0.09	34.6%
$X_6$	-0.44	-0.12	49.8%

### Dati utilizzati per la verifica di linearità

Concentrazioni di riferimento ( $X_i$ ) [% vol, dry]		Lettura 1 [% vol, dry]	Lettura 2 [% vol, dry]	Lettura 3 [% vol, dry]	Lettura 4 [% vol, dry]	Lettura 5 [% vol, dry]
$X_1$	0.15	-0.35	-0.39	-0.41	-0.42	-0.42
$X_2$	4.99	4.91	4.91	4.91	4.91	4.91
$X_3$	9.80	9.78	9.78	9.79	9.79	9.79
$X_4$	14.48	14.50	14.50	14.50	14.50	14.50
$X_5$	18.58	18.69	18.70	18.69	18.70	18.70
$X_6$	0.16	-0.40	-0.43	-0.44	-0.45	-0.46

## 5.1.11.4 Analizzatore $SO_2$



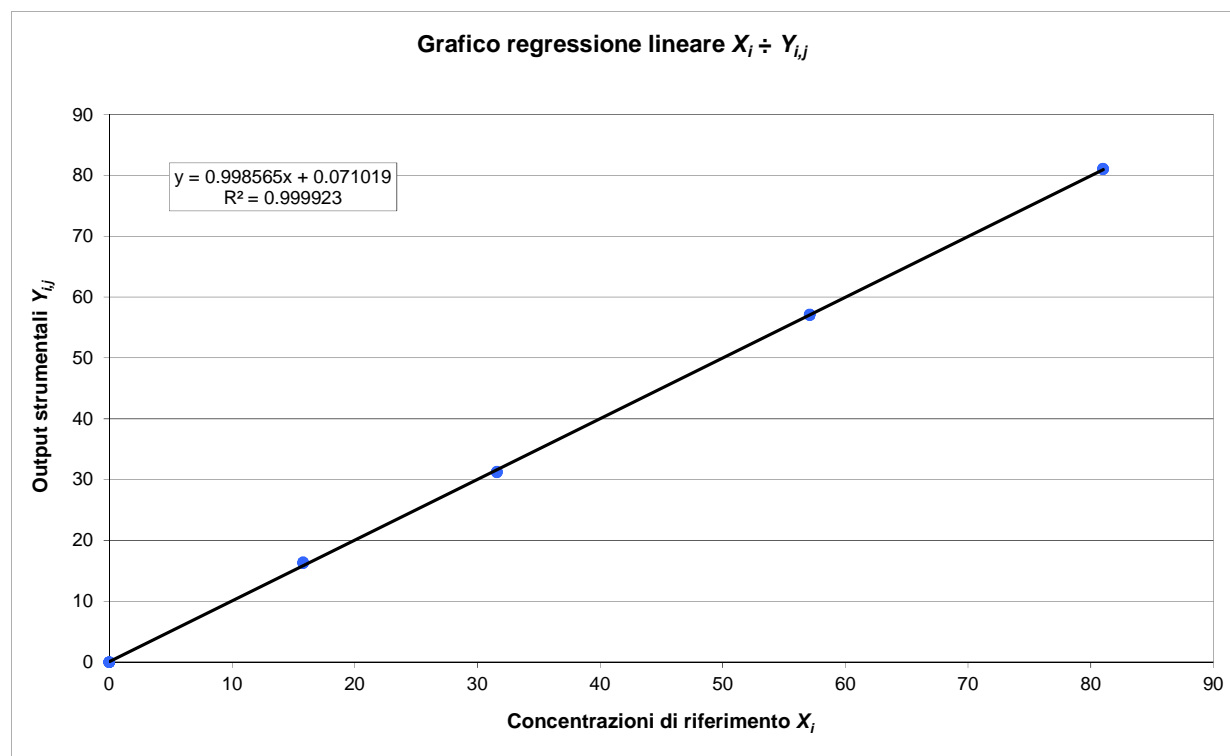
### Calcolo dei residui delle concentrazioni medie

Concentrazioni di riferimento	Letture medie ( $Y_{ci}$ ) [mg/Nm <sup>3</sup> ]	Residui ( $d_{ci}$ ) [mg/Nm <sup>3</sup> ]	Residui relativi ( $d_{ci,rel}$ ) [-]
$X_1$	1.76	0.62	0.8%
$X_2$	16.05	0.39	0.5%
$X_3$	30.58	-0.15	0.2%
$X_4$	45.45	-0.14	0.2%
$X_5$	60.36	0.09	0.1%
$X_6$	0.37	-0.80	1.1%

### Dati utilizzati per la verifica di linearità

Concentrazioni di riferimento ( $X_i$ )		Lettura 1	Lettura 2	Lettura 3	Lettura 4	Lettura 5
[mg/Nm <sup>3</sup> ]		[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> ]
$X_1$	0.92	1.82	2.65	1.57	1.50	1.26
$X_2$	15.18	16.34	16.63	16.18	15.52	15.56
$X_3$	29.98	30.65	30.55	30.65	30.52	30.53
$X_4$	44.56	45.48	45.42	45.45	45.43	45.48
$X_5$	58.97	60.00	60.13	60.21	60.38	61.09
$X_6$	0.96	0.93	0.41	0.41	0.04	0.04

## 5.1.11.5 Analizzatore Polveri – Condotto A

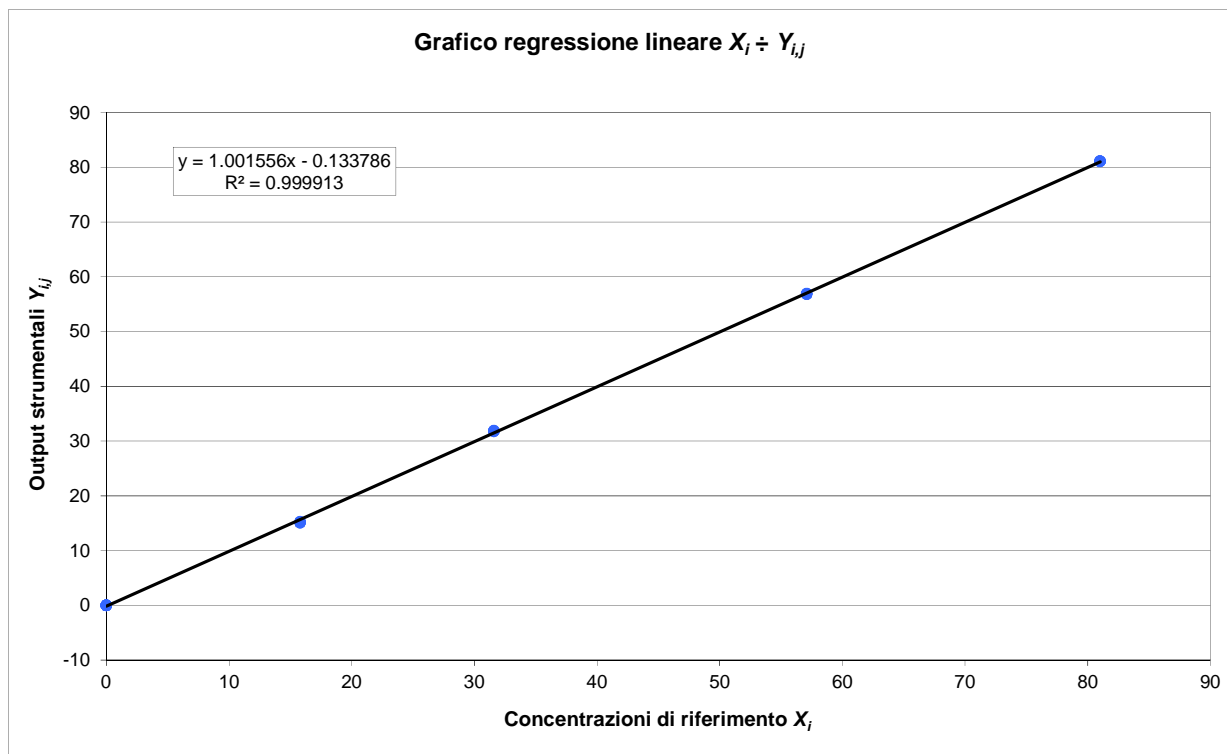


### Calcolo dei residui delle concentrazioni medie

Concentrazioni di riferimento		Lecture medie ( $Y_{ci}$ )	Residui ( $d_{ci}$ )	Residui relativi ( $d_{ci,rel}$ )
		[% estinzione]	[% estinzione]	[-]
$X_1$	15.80	16.33	0.48	0.5%
$X_2$	31.60	31.24	-0.39	0.4%
$X_3$	57.10	57.06	-0.03	0.0%
$X_4$	81.00	81.03	0.08	0.1%



## 5.1.11.6 Analizzatore Polveri – Condotta B



### Calcolo dei residui delle concentrazioni medie

Concentrazioni di riferimento		Lecture medie ( $Y_{ci}$ )	Residui ( $d_{ci}$ )	Residui relativi ( $d_{ci,rel}$ )
		[% estinzione]	[% estinzione]	[-]
$X_1$	15.80	15.18	-0.51	0.5%
$X_2$	31.60	31.84	0.33	0.3%
$X_3$	57.10	56.87	-0.19	0.2%
$X_4$	81.00	81.10	0.10	0.1%

## 5.2 Prova di assicurazione qualità "AST"

Nel presente paragrafo sono riportati i risultati dell'applicazione della procedura di assicurazione qualità AST sugli analizzatori di NO<sub>x</sub>, CO e Polveri del Sistema di Misura Emissioni del gruppo 1.

Per ciascuno degli analizzatori sono riportate le seguenti informazioni ed elaborazioni:

- Parametri descrittivi della retta di taratura in uso;
- Risultati delle misure in parallelo (AMS, SRM) del parametro considerato e dei parametri ausiliari necessari (a seconda del misurando verificato) per riportare i risultati SRM nelle condizioni in cui misura l'AMS e per normalizzare le concentrazioni prima di eseguire il test di variabilità;
- Valori AMS calibrati, valori AMS calibrati in condizioni normalizzate, valori ottenuti con il Sistema di Misura di Riferimento riportati in condizioni normalizzate, dettagli e risultati del test di variabilità, del test di validità della retta di taratura e valutazione della possibilità di estendere il range di validità della retta.

### 5.2.1 Analizzatore NO<sub>x</sub>

#### 5.2.1.1 Parametri retta di taratura

Data di determinazione della retta	26/11/2010	
Stima pendenza retta ( $b^{\wedge}$ )	0.9269	[-]
Stima intercetta retta ( $\hat{a}$ )	0	[mg/Nm <sup>3</sup> ]
Range superiore intervallo di taratura valido	120.00	[mg/Nm <sup>3</sup> @3% O <sub>2</sub> ]

#### 5.2.1.2 Risultati delle misure in parallelo

N. prova	Data	Ora		AMS		Sistema di Misura di Riferimento (SRM)	
				NO <sub>x</sub>	O <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	O <sub>2</sub>
		Inizio	Fine	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[%vol, gas secco]	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[%vol, gas secco]
1	10/07/2012	14.00	15.00	85.2	7.31	83.1	8.04
2	10/07/2012	15.00	16.00	84.7	7.28	81.7	8.02
3	10/07/2012	16.00	17.00	82.9	7.16	79.1	7.94
4	10/07/2012	17.00	18.00	91.6	7.73	77.7	8.03
5	10/07/2012	18.00	19.00	91.4	7.36	78.0	8.32
6	10/07/2012	19.00	20.00	92.1	7.35	79.3	8.16
7	10/07/2012	20.00	21.00	90.8	7.69	77.7	8.53
8	10/07/2012	21.00	22.00	62.6	9.66	53.2	9.90
9	10/07/2012	22.00	23.00	54.4	11.39	48.0	11.38
10	10/07/2012	23.00	00.00	52.7	11.29	46.8	11.30
11	11/07/2012	01.00	02.00	51.6	10.60	46.0	10.55
12	11/07/2012	02.00	03.00	49.2	10.44	43.7	10.37
13	11/07/2012	03.00	04.00	50.1	10.45	44.9	10.37
14	11/07/2012	04.00	05.00	51.1	10.50	46.5	10.38
15	11/07/2012	05.00	06.00	57.7	10.39	54.0	10.18
16	11/07/2012	06.00	07.00	70.5	9.17	65.0	9.08
17	11/07/2012	07.00	08.00	90.5	7.47	81.1	8.13
18	11/07/2012	08.00	09.00	93.6	7.44	85.3	8.06

N. prova	Data	Ora		AMS		Sistema di Misura di Riferimento (SRM)	
				NOx	O <sub>2</sub>	NOx	O <sub>2</sub>
		Inizio	Fine	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[%vol, gas secco]	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[%vol, gas secco]
19	11/07/2012	11.00	12.00	89.5	7.36	83.6	7.47
20	11/07/2012	12.00	13.00	88.5	7.44	82.8	7.49
21	11/07/2012	13.00	14.00	87.6	7.40	80.8	7.49
22	11/07/2012	14.00	15.00	82.8	7.46	79.6	7.53
23	11/07/2012	15.00	16.00	86.9	7.47	78.4	7.57
24	11/07/2012	16.00	17.00	75.4	8.48	66.9	8.58
25	11/07/2012	17.00	18.00	72.1	9.63	65.2	9.65
26	11/07/2012	18.00	19.00	71.2	9.76	64.4	9.74
27	11/07/2012	19.00	20.00	56.0	11.29	50.0	11.27
28	11/07/2012	20.00	21.00	52.5	11.60	46.3	11.65
29	11/07/2012	21.00	22.00	54.2	11.45	48.0	11.51
30	11/07/2012	22.00	23.00	52.4	11.30	46.2	11.36
31	11/07/2012	23.00	00.00	53.5	11.28	48.6	11.23

### 5.2.1.3 Intervallo di taratura valido

Massimo valore AMS tarato normalizzato	115.2	[mg/Nm <sup>3</sup> @3% O <sub>2</sub> ]
N° misure entro intervallo di taratura valido	31	
Range inferiore e superiore dell'intervallo di taratura valido per l'AMS in condizioni normalizzate <sup>2</sup>	0	[mg/Nm <sup>3</sup> @3% O <sub>2</sub> ]
	120	

### 5.2.1.4 Dati per il test di variabilità

N. prova	Valori NOx - AMS tarato	Valori NOx - AMS tarato e normalizzato	Valori NOx - SRM normalizzato	Differenze fra valori normalizzati	Differenze quadratiche
	( $\hat{y}_i$ )	( $\hat{y}_{i,s}$ )	( $y_{i,s}$ )	( $D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s}$ )	( $D_i - D_{media}$ ) <sup>2</sup>
	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]
1	79.0	103.8	115.4	11.6	154.2
2	78.6	103.1	113.3	10.3	123.1
3	76.9	100.0	109.0	9.1	97.7
4	84.9	115.2	107.9	-7.3	42.0
5	84.7	111.8	110.8	-1.0	0.1
6	85.4	112.6	111.1	-1.5	0.4
7	84.1	113.8	112.2	-1.6	0.6
8	58.0	92.1	86.3	-5.8	24.7
9	50.5	94.5	89.8	-4.7	15.3
10	48.9	90.6	86.8	-3.8	8.9
11	47.8	82.7	79.2	-3.5	7.3

<sup>2</sup> Il massimo valore misurato tarato e normalizzato risulta incluso nell'intervallo di taratura valido; inoltre quest'ultimo è superiore al 50% del valore limite di emissione. Ne consegue che non è possibile alcun ampliamento dell'intervallo di taratura (si veda quanto illustrato nel §4.2 p.to 6).

N. prova	Valori NOx - AMS tarato	Valori NOx - AMS tarato e normalizzato	Valori NOx - SRM normalizzato	Differenze fra valori normalizzati	Differenze quadratiche
	$(\hat{y}_i)$ [mg/Nm <sup>3</sup> ]	$(\hat{y}_{i,s})$ [mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]	$(y_{i,s})$ [mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]	$(D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s})$ [mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]	$(D_i - D_{medio})^2$ [mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]
12	45.6	77.7	74.0	-3.7	8.1
13	46.4	79.2	76.1	-3.2	5.5
14	47.3	81.1	78.7	-2.4	2.5
15	53.5	90.8	89.8	-1.0	0.0
16	65.4	99.5	98.2	-1.3	0.2
17	83.8	111.5	113.4	1.9	7.4
18	86.8	115.2	118.6	3.4	17.9
19	82.9	109.4	111.2	1.8	6.6
20	82.1	109.0	110.3	1.4	4.8
21	81.2	107.4	107.7	0.2	1.1
22	76.7	102.0	106.3	4.3	26.5
23	80.6	107.2	105.0	-2.2	1.9
24	69.9	100.4	96.9	-3.6	7.5
25	66.8	105.8	103.3	-2.5	2.7
26	66.0	105.6	102.9	-2.7	3.5
27	51.9	96.3	92.5	-3.8	9.0
28	48.6	93.1	89.1	-4.0	9.9
29	50.2	94.7	91.0	-3.7	8.1
30	48.5	90.1	86.2	-3.9	9.6
31	49.6	91.9	89.6	-2.3	2.3

### 5.2.1.5 Risultati test di variabilità e test di validità della retta di taratura

Deviazione standard ( $s_D$ )	4.5	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]
Valore coefficiente ( $k_v$ )	0.9885	[-]
Incertezza max richiesta ( $\sigma_0$ )	20.4	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]
$k_v * \sigma_0 * 1.5$	30.3	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]

Poiché  $s_D < 1.5 * k_v * \sigma_0$ , il test di variabilità per l'analizzatore in oggetto è superato.

Valore $ D^- $	0.8	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]
Valore $t$ di Student ( $t_{0.95} * (N-1)$ )	1.7	[-]
Deviazione standard ( $s_D$ )	4.5	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]
Incertezza massima richiesta ( $\sigma_0$ )	20.4	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]
$t_{0.95} * (N-1) * (s_D/\sqrt{N}) + \sigma_0$	21.8	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]

Poiché  $|D^-| > t_{0.95} * (N-1) * (s_D/\sqrt{N}) + \sigma_0$ , il test di validità della retta di taratura è superato.

## 5.2.2 Analizzatore CO

### 5.2.2.1 Parametri retta di taratura

Data di determinazione della retta	26/11/2010	
Stima pendenza retta ( $b^{\wedge}$ )	0.9149	[-]
Stima intercetta retta ( $a^{\wedge}$ )	0	[mg/Nm <sup>3</sup> ]
Range superiore intervallo di taratura valido	4.00	[mg/Nm <sup>3</sup> @3% O <sub>2</sub> ]

### 5.2.2.2 Risultati delle misure in parallelo

N. prova	Data	Ora		AMS		Sistema di Misura di Riferimento (SRM)	
				CO	O <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>
		Inizio	Fine	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[%vol, gas secco]	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[%vol, gas secco]
1	10/07/2012	12.00	13.00	1.7	7.43	0.7	8.14
2	10/07/2012	13.00	14.00	1.3	7.36	0.7	8.09
3	10/07/2012	15.00	16.00	0.3	7.28	0.8	8.02
4	10/07/2012	16.00	17.00	0.1	7.16	1.2	7.94
5	10/07/2012	18.00	19.00	1.6	7.36	0.8	8.32
6	10/07/2012	19.00	20.00	1.8	7.35	0.8	8.16
7	10/07/2012	20.00	21.00	1.0	7.69	0.7	8.53
8	10/07/2012	21.00	22.00	0.3	9.66	0.5	9.90
9	10/07/2012	22.00	23.00	0.2	11.39	0.3	11.38
10	10/07/2012	23.00	00.00	0.2	11.29	0.3	11.30
11	11/07/2012	00.00	01.00	0.2	10.74	0.3	10.72
12	11/07/2012	01.00	02.00	0.2	10.60	0.2	10.55
13	11/07/2012	02.00	03.00	0.2	10.44	0.3	10.37
14	11/07/2012	03.00	04.00	0.2	10.45	0.2	10.37
15	11/07/2012	04.00	05.00	0.2	10.50	0.2	10.38
16	11/07/2012	06.00	07.00	0.4	9.17	0.5	9.08
17	11/07/2012	07.00	08.00	1.1	7.47	0.6	8.13
18	11/07/2012	08.00	09.00	0.9	7.44	0.6	8.06
19	11/07/2012	11.00	12.00	0.4	7.36	0.4	7.47
20	11/07/2012	12.00	13.00	0.4	7.44	0.4	7.49
21	11/07/2012	13.00	14.00	0.5	7.40	0.5	7.49
22	11/07/2012	14.00	15.00	0.4	7.46	0.5	7.53
23	11/07/2012	15.00	16.00	0.5	7.47	0.6	7.57
24	11/07/2012	16.00	17.00	0.5	8.48	0.6	8.58
25	11/07/2012	17.00	18.00	0.4	9.63	0.5	9.65
26	11/07/2012	18.00	19.00	0.4	9.76	0.4	9.74
27	11/07/2012	19.00	20.00	0.4	11.29	0.4	11.27
28	11/07/2012	20.00	21.00	0.4	11.60	0.4	11.65
29	11/07/2012	21.00	22.00	0.3	11.45	0.4	11.51
30	11/07/2012	22.00	23.00	0.3	11.30	0.4	11.36
31	11/07/2012	23.00	00.00	0.2	11.28	0.3	11.23
32	12/07/2012	00.00	01.00	0.2	11.26	0.2	11.18
33	12/07/2012	01.00	02.00	0.2	11.34	0.1	11.24
34	12/07/2012	02.00	03.00	0.3	11.33	0.2	11.25

N. prova	Data	Ora		AMS		Sistema di Misura di Riferimento (SRM)	
				CO	O <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>
		Inizio	Fine	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[%vol, gas secco]	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[%vol, gas secco]
35	12/07/2012	03.00	04.00	0.3	11.36	0.2	11.28
36	12/07/2012	04.00	05.00	0.2	11.45	0.1	11.33
37	12/07/2012	05.00	06.00	0.2	11.47	0.1	11.33
38	12/07/2012	06.00	07.00	0.2	11.55	0.1	11.41
39	12/07/2012	07.00	08.00	0.3	10.94	0.1	10.83
40	12/07/2012	08.00	09.00	0.3	8.73	0.2	8.63
41	12/07/2012	09.00	10.00	0.3	7.79	0.2	7.71

### 5.2.2.3 Intervallo di taratura valido

Massimo valore AMS tarato normalizzato	2.2	[mg/Nm <sup>3</sup> @3% O <sub>2</sub> ]
N° misure entro intervallo di taratura valido	41	
Range inferiore e superiore dell'intervallo di taratura valido per l'AMS in condizioni normalizzate <sup>3</sup>	0	[mg/Nm <sup>3</sup> @3% O <sub>2</sub> ]
	4.00	

### 5.2.2.4 Dati per il test di variabilità

N. prova	Valori CO - AMS tarato	Valori CO - AMS tarato e normalizzato	Valori CO - SRM normalizzato	Differenze fra valori normalizzati	Differenze quadratiche
	( $\hat{y}_i$ )	( $\hat{y}_{i,s}$ )	( $y_{i,s}$ )	( $D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s}$ )	( $D_i - D_{media}$ ) <sup>2</sup>
	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]
1	1.5	2.0	0.9	-1.1	1.2
2	1.2	1.6	1.0	-0.6	0.4
3	0.3	0.3	1.1	0.7	0.6
4	0.1	0.1	1.6	1.5	2.2
5	1.4	1.9	1.1	-0.7	0.5
6	1.7	2.2	1.1	-1.1	1.2
7	0.9	1.2	1.0	-0.3	0.1
8	0.2	0.4	0.8	0.4	0.2
9	0.2	0.3	0.6	0.3	0.1
10	0.2	0.4	0.5	0.1	0.0
11	0.2	0.3	0.5	0.1	0.0
12	0.2	0.3	0.4	0.1	0.0
13	0.2	0.3	0.4	0.1	0.0
14	0.2	0.3	0.4	0.1	0.0
15	0.2	0.3	0.4	0.1	0.0
16	0.4	0.6	0.7	0.1	0.0
17	1.0	1.3	0.9	-0.5	0.2

<sup>3</sup> Il massimo valore misurato tarato e normalizzato risulta incluso nell'intervallo di taratura valido; ne consegue che non è possibile alcun ampliamento dell'intervallo di taratura (si veda quanto illustrato nel §4.2 p.to 6).

N. prova	Valori CO - AMS tarato ( $\hat{y}_i$ )	Valori CO - AMS tarato e normalizzato ( $\hat{y}_{i,s}$ )	Valori CO - SRM normalizzato ( $y_{i,s}$ )	Differenze fra valori normalizzati ( $D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s}$ )	Differenze quadratiche ( $D_i - D_{medio}$ ) <sup>2</sup>
	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]
18	0.8	1.1	0.9	-0.2	0.0
19	0.3	0.5	0.5	0.0	0.0
20	0.4	0.5	0.5	0.0	0.0
21	0.5	0.6	0.6	0.0	0.0
22	0.4	0.5	0.7	0.1	0.0
23	0.4	0.6	0.8	0.2	0.0
24	0.4	0.6	0.8	0.2	0.0
25	0.3	0.6	0.7	0.2	0.0
26	0.4	0.6	0.6	0.0	0.0
27	0.4	0.7	0.6	0.0	0.0
28	0.3	0.6	0.8	0.2	0.0
29	0.3	0.6	0.8	0.3	0.1
30	0.2	0.5	0.8	0.3	0.1
31	0.2	0.4	0.5	0.1	0.0
32	0.2	0.4	0.3	0.0	0.0
33	0.2	0.4	0.3	-0.1	0.0
34	0.3	0.5	0.4	-0.1	0.0
35	0.2	0.5	0.4	-0.1	0.0
36	0.2	0.3	0.2	-0.2	0.0
37	0.2	0.3	0.1	-0.2	0.0
38	0.2	0.3	0.2	-0.2	0.0
39	0.2	0.4	0.2	-0.2	0.0
40	0.3	0.4	0.3	-0.1	0.0
41	0.3	0.4	0.3	-0.1	0.0

### 5.2.2.5 Risultati test di variabilità e test di validità della retta di taratura

Deviazione standard ( $s_D$ )	0.4	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]
Valore coefficiente ( $k_v$ )	0.9885	[-]
Incertezza max richiesta ( $\sigma_0$ )	5.1	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]
$k_v * \sigma_0 * 1.5$	7.6	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]

Poiché  $s_D < 1.5 * k_v * \sigma_0$ , il test di variabilità per l'analizzatore in oggetto è superato.

Valore $ D^- $	0.0	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]
Valore $t$ di Student ( $t_{0.95} * (N-1)$ )	1.7	[-]
Deviazione standard ( $s_D$ )	0.4	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]
Incertezza massima richiesta ( $\sigma_0$ )	5.1	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]
$t_{0.95} * (N-1) * (s_D/\sqrt{N}) + \sigma_0$	5.2	[mg/Nm <sup>3</sup> 3% O <sub>2</sub> ]

Poiché  $|D^-| > t_{0.95} * (N-1) * (s_D/\sqrt{N}) + \sigma_0$ , il test di validità della retta di taratura è superato.

## 5.3 Verifica analizzatore SO<sub>2</sub>

Per l'analizzatore di SO<sub>2</sub> sono state effettuate misure di verifica utilizzando il metodo di riferimento UNI EN 14791:2006 (metodo con campionamento manuale e analisi mediante cromatografia ionica).

N. prova	Data	Ora		AMS		Sistema di Misura di Riferimento (SRM)	
				SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
		Inizio	Fine	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[%vol, gas secco]	[mg/Nm <sup>3</sup> ]	[%vol, gas secco]
1	09/07/2012	15:30	16:30	0.0	9.73	1.9	10.11
2	09/07/2012	16:35	17:35	0.0	10.33	1.7	10.64
3	09/07/2012	17:40	18:40	0.0	10.81	0.8	11.09
4	10/07/2012	09:28	10:30	0.0	7.36	1.2	8.57
5	10/07/2012	10:31	11:31	0.0	7.42	1.6	8.47
6	10/07/2012	11:35	12:35	0.0	7.33	1.1	8.08

Poiché sia nel corso della presente campagna di misura che nelle precedenti le concentrazioni di SO<sub>2</sub> sono risultate prossime o inferiori ai limiti di rilevabilità dell'analizzatore AMS e/o del metodo di riferimento, non è stato possibile, per tale parametro, né applicare le procedure QAL2/AST né calcolare l'Indice di Accuratezza Relativo.

## 5.4 Verifica analizzatori polveri

Per gli analizzatori di polveri sono state effettuate misure di verifica utilizzando il metodo di riferimento UNI EN 13284-1:2003 (metodo con campionamento manuale e determinazione gravimetrica).

Poiché nel corso della presente campagna di misura gran parte delle concentrazioni ottenute con il metodo di riferimento sono risultate inferiori al limite di rilevabilità indicato nella norma UNI EN 13284-1:2003, pari a 0.3 mg/m<sup>3</sup>, non è stato possibile, per tale parametro, applicare la procedura AST.

### 5.4.1 Analizzatore Polveri condotto "A"

N. prova	Data	Ora		AMS	SRM <sup>(*)</sup>
				Polveri	Polveri
		Inizio	Fine	[mA]	[mg/m <sup>3</sup> ]
1	10/07/12	14:04	15:02	4.15	< 0.3
2	10/07/12	15:07	16:06	4.14	0.38
3	10/07/12	16:11	17:11	4.14	0.33
4	10/07/12	17:18	18:17	4.13	< 0.3
5	11/07/12	08:18	09:17	4.16	< 0.3

(\*) I risultati SRM sono riferiti alle condizioni di temperatura, umidità, pressione, contenuto di O<sub>2</sub> effettive.



N. prova	AMS			
	Temperatura ( $t_i$ )	Pressione ( $p_i$ )	Umidità assoluta ( $h_i$ )	Contenuto $O_2$ ( $O_i$ )
	[°C]	[hPa]	[%vol]	[%vol, gas secco]
1	147.4	986	12.92	7.30
2	140.6	985	13.41	7.28
3	141.7	985	13.87	7.84
4	142.3	985	13.53	6.68
5	140.3	987	11.99	7.45

N. prova	Sistema di Misura di Riferimento (SRM)			
	Temperatura ( $t_i$ )	Pressione ( $p_i$ )	Umidità assoluta ( $h_i$ )	Contenuto $O_2$ ( $O_i$ )
	[°C]	[hPa]	[%vol]	[%vol, gas secco]
1	147.4	987	12.59	8.04
2	147.1	990	12.71	8.01
3	146.8	990	12.72	7.96
4	148.0	990	12.78	8.08
5	145.5	988	11.50	8.07

## 5.4.2 Analizzatore Polveri condotto "B"

N. prova	Data	Ora		AMS	SRM <sup>(*)</sup>
				Polveri	Polveri
		Inizio	Fine	[mA]	[mg/m³]
1	11/07/12	14:26	15:25	4.16	< 0.3
2	11/07/12	15:29	16:27	4.15	< 0.3
3	11/07/12	16:32	17:30	4.15	< 0.3
4	12/07/12	08:25	09:30	4.15	< 0.3
5	12/07/12	09:33	10:35	4.15	< 0.3

(\*) I risultati SRM sono riferiti alle condizioni di temperatura, umidità, pressione, contenuto di  $O_2$  effettive.

N. prova	AMS			
	Temperatura ( $t_i$ )	Pressione ( $p_i$ )	Umidità assoluta ( $h_i$ )	Contenuto $O_2$ ( $O_i$ )
	[°C]	[hPa]	[%vol]	[%vol, gas secco]
1	148.6	996	13.33	7.48
2	146.3	997	12.54	8.05
3	136.3	1001	11.57	9.05
4	136.6	1002	12.44	7.92
5	137.9	1003	12.38	7.74

N. prova	Sistema di Misura di Riferimento (SRM)			
	<i>Temperatura (<math>t_i</math>)</i>	<i>Pressione (<math>p_i</math>)</i>	<i>Umidità assoluta (<math>h_i</math>)</i>	<i>Contenuto <math>O_2</math> (<math>O_i</math>)</i>
	<i>[°C]</i>	<i>[hPa]</i>	<i>[% vol]</i>	<i>[% vol, gas secco]</i>
1	151.1	988	12.09	7.56
2	142.9	990	11.84	8.18
3	139.0	993	11.44	9.15
4	139.5	995	10.94	7.81
5	140.7	1000	11.29	8.26

## 5.5 Calcolo dell'Indice di Accuratezza Relativo ( $I_{AR}$ )

In questo paragrafo sono riportati i calcoli dell'Indice di Accuratezza Relativo, secondo le modalità descritte nel §4.3.

Nelle tabelle presenti nei successivi sottoparagrafi sono riportati i seguenti dati:

- i risultati delle misure di  $NO_x$ ,  $O_2$  e  $H_2O$  ottenute con gli analizzatori AMS. Per  $NO_x$  i dati riportati sono quelli ottenuti dalla conversione delle misure dell'analizzatori tramite la retta di taratura, mentre per  $O_2$  e  $H_2O$ , non applicandosi alcuna retta di taratura, sono riportati i dati direttamente misurati dall' analizzatore;
- i dati misurati in parallelo con il Sistema di Misura di Riferimento (CESI);
- i valori dell'Indice di Accuratezza Relativo per ciascuno dei parametri sottoposti a verifica.

Per l'analizzatore di CO il calcolo dell'Indice di Accuratezza Relativo non è stato eseguito poiché non esistono coppie di dati soddisfacenti il criterio illustrato nel §4.3.

### 5.5.1 Analizzatore NO

<i>Data</i>	<i>Ora</i>		<i>Sistema Misura di Riferimento (SRM) [mg/Nm³]</i>	<i>Sistema Misura Emissioni (AMS) – valori tarati [mg/Nm³]</i>
10/07/2012	14.00	15.00	83.1	79.0
10/07/2012	15.00	16.00	81.7	78.6
10/07/2012	16.00	17.00	79.1	76.9
10/07/2012	17.00	18.00	77.7	84.9
10/07/2012	18.00	19.00	78.0	84.7
10/07/2012	19.00	20.00	79.3	85.4
10/07/2012	20.00	21.00	77.7	84.1
10/07/2012	21.00	22.00	53.2	58.0
10/07/2012	22.00	23.00	48.0	50.5
10/07/2012	23.00	00.00	46.8	48.9
11/07/2012	01.00	02.00	46.0	47.8
11/07/2012	02.00	03.00	43.7	45.6
11/07/2012	03.00	04.00	44.9	46.4
11/07/2012	04.00	05.00	46.5	47.3
11/07/2012	05.00	06.00	54.0	53.5
11/07/2012	06.00	07.00	65.0	65.4
11/07/2012	07.00	08.00	81.1	83.8
11/07/2012	08.00	09.00	85.3	86.8
11/07/2012	11.00	12.00	83.6	82.9
11/07/2012	12.00	13.00	82.8	82.1

<i>Data</i>	<i>Ora</i>		<i>Sistema Misura di Riferimento (SRM) [mg/Nm<sup>3</sup>]</i>	<i>Sistema Misura Emissioni (AMS) – valori tarati [mg/Nm<sup>3</sup>]</i>
11/07/2012	13.00	14.00	80.8	81.2
11/07/2012	14.00	15.00	79.6	76.7
11/07/2012	15.00	16.00	78.4	80.6
11/07/2012	16.00	17.00	66.9	69.9
11/07/2012	17.00	18.00	65.2	66.8
11/07/2012	18.00	19.00	64.4	66.0
11/07/2012	19.00	20.00	50.0	51.9
11/07/2012	20.00	21.00	46.3	48.6
11/07/2012	21.00	22.00	48.0	50.2
11/07/2012	22.00	23.00	46.2	48.5
11/07/2012	23.00	00.00	48.6	49.6

N° medie	31
I <sub>AR</sub>	95.0%
I <sub>AR</sub> inferiore all'80%: TEST SUPERATO	

## 5.5.2 Analizzatore O<sub>2</sub>

<i>Data</i>	<i>Ora</i>		<i>Sistema Misura di Riferimento (SRM) [%vol.]</i>	<i>Sistema Misura Emissioni (AMS) [%vol.]</i>
10/07/2012	14.00	15.00	8.04	7.31
10/07/2012	15.00	16.00	8.02	7.28
10/07/2012	16.00	17.00	7.94	7.16
10/07/2012	17.00	18.00	8.03	7.73
10/07/2012	18.00	19.00	8.32	7.36
10/07/2012	19.00	20.00	8.16	7.35
10/07/2012	20.00	21.00	8.53	7.69
10/07/2012	21.00	22.00	9.90	9.66
10/07/2012	22.00	23.00	11.38	11.39
10/07/2012	23.00	00.00	11.30	11.29
11/07/2012	01.00	02.00	10.55	10.60
11/07/2012	02.00	03.00	10.37	10.44
11/07/2012	03.00	04.00	10.37	10.45
11/07/2012	04.00	05.00	10.38	10.50
11/07/2012	05.00	06.00	10.18	10.39
11/07/2012	06.00	07.00	9.08	9.17
11/07/2012	07.00	08.00	8.13	7.47
11/07/2012	08.00	09.00	8.06	7.44
11/07/2012	11.00	12.00	7.47	7.36
11/07/2012	12.00	13.00	7.49	7.44
11/07/2012	13.00	14.00	7.49	7.40
11/07/2012	14.00	15.00	7.53	7.46
11/07/2012	15.00	16.00	7.57	7.47
11/07/2012	16.00	17.00	8.58	8.48
11/07/2012	17.00	18.00	9.65	9.63
11/07/2012	18.00	19.00	9.74	9.76
11/07/2012	19.00	20.00	11.27	11.29
11/07/2012	20.00	21.00	11.65	11.60
11/07/2012	21.00	22.00	11.51	11.45
11/07/2012	22.00	23.00	11.36	11.30
11/07/2012	23.00	00.00	11.23	11.28

N° medie	31
I <sub>AR</sub>	96.0%
I <sub>AR</sub> superiore all'80%: TEST SUPERATO	

### 5.5.3 Analizzatore H<sub>2</sub>O – Condotta “A”

Data	Ora		Sistema Misura di Riferimento (SRM) [%vol.]	Sistema Misura Emissioni (AMS) [%vol.]
10/07/2012	14:04	15:02	12.59	12.92
10/07/2012	15:07	16:06	12.71	13.41
10/07/2012	16:11	17:11	12.72	13.87
10/07/2012	17:18	18:17	12.78	13.53
11/07/2012	8:18	9:17	11.50	11.99

N° medie	5
I <sub>AR</sub>	91.4%
I <sub>AR</sub> superiore all'80%: TEST SUPERATO	

### 5.5.4 Analizzatore H<sub>2</sub>O – Condotta “B”

Data	Ora		Sistema Misura di Riferimento (SRM) [%vol.]	Sistema Misura Emissioni (AMS) [%vol.]
11/07/12	14:26	15:25	12.09	13.33
11/07/12	15:29	16:27	11.84	12.54
11/07/12	16:32	17:30	11.44	11.57
12/07/12	08:25	09:30	10.94	12.44
12/07/12	09:33	10:35	11.29	12.38

N° medie	5
I <sub>AR</sub>	86.2%
I <sub>AR</sub> superiore all'80%: TEST SUPERATO	

## 6 CONCLUSIONI

Gli analizzatori sottoposti a verifica hanno superato con successo i test previsti dalla norma UNI EN 14181:2005 (test di variabilità e test di validità della retta di taratura) e dal D.Lgs. 152/2006 (Indice di Accuratezza Relativo) e sono pertanto idonei all'utilizzo richiesto.

## 7 RIFERIMENTI NORMATIVI

- a) UNI EN 14181:2005 – Emissioni da sorgente fissa. Assicurazione della qualità di sistemi di misurazione automatici;
- b) UNI EN 13284-2:2005 – Emissioni da sorgente fissa. Determinazione della concentrazione in massa di polveri in basse concentrazioni - Parte 2: Sistemi di misurazione automatici;
- c) D.Lgs. 3 aprile 2006 n. 152 – Norme in materia ambientale;
- d) Autorizzazione Integrata Ambientale per l'esercizio dell'impianto termoelettrico della società ENEL Produzione S.p.A. sito in Bari (Prot DSA-DEC-2009-0000972 del 03/08/2009);
- e) Piano di Monitoraggio e Controllo – data di emissione 18 giugno 2009;
- f) Comunicazione ISPRA n. 0018712 del 01/06/2011 "Definizione di modalità per l'attuazione del Piano di Monitoraggio e Controllo (PMC). Seconda Emanazione".
- g) UNI EN 15267-3:2008 – Qualità dell'aria - Certificazione dei sistemi di misurazione automatici - Parte 3: Criteri di prestazione e procedimenti di prova per sistemi di misurazione automatici per monitorare le emissioni da sorgenti fisse;
- h) UNI EN 15058:2006 – Emissioni da sorgente fissa. Determinazione della concentrazione in massa di monossido di carbonio (CO). Metodo spettrometria a infrarossi non dispersiva;
- i) UNI EN 14789:2006 – Emissioni da sorgente fissa. Determinazione della concentrazione in volume di ossigeno (O<sub>2</sub>). Metodo di riferimento: Paramagnetismo;
- j) UNI EN 14792:2006 – Emissioni da sorgente fissa. Determinazione della concentrazione in massa di ossido di azoto (NO<sub>x</sub>). Metodo di riferimento: chemiluminescenza;
- k) UNI EN 13284-1:2003 – Emissioni da sorgente fissa. Determinazione della concentrazione in massa di polveri in basse concentrazioni - Metodo manuale gravimetrico;
- l) UNI EN 14790:2006 – Emissioni da sorgente fissa. Determinazione del vapore acqueo in condotti;
- m) UNI EN 14791:2006 – Emissioni da sorgente fissa. Determinazione della concentrazione in massa di diossido di zolfo - metodo di riferimento.

## ALLEGATI FUORI TESTO AL RAPPORTO B2028073

- |   |   |         |
|---|---|---------|
| – | Certificato TUV analizzatori Siemens Ultramat e Oxymat 6      | 3 pagg. |
| – | Certificato mCERTS analizzatori Siemens Ultramat e Oxymat 6   | 8 pagg. |
| – | Certificato mCERTS analizzatore Sick Maihak RM 210            | 5 pagg. |
| – | Certificato di accreditamento ACCREDIA                        | 1 pag.  |
| – | Elenco delle prove in accreditamento ACCREDIA – CESI Piacenza | 3 pagg. |