

IL CONSIGLIO FEDERALE

- VISTO** che, ai sensi dell'art.15 del DM 123/2010, è istituito il Consiglio Federale, presieduto dal Presidente dell'ISPRA e composto dal Direttore Generale dell'ISPRA e dai Legali Rappresentanti delle ARPA/APPA con il fine di promuovere lo sviluppo coordinato del Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente, nonché per garantire convergenza nelle strategie operative e omogeneità nelle modalità di esercizio dei compiti istituzionali delle Agenzie e di ISPRA stesso;
- CONSIDERATO** che, ai fini di cui sopra, formula e attua programmi pluriennali delle proprie attività, articolati in piani annuali, adotta atti di indirizzo e raccomandazioni, sollecita e propone soluzioni alle criticità per un migliore funzionamento del Sistema;
- CONSIDERATO** che, ai sensi del proprio Regolamento di funzionamento, il Consiglio Federale approva i prodotti del Sistema mediante delibere e raccomandazioni per il tramite dell'organismo denominato Comitato Tecnico Permanente (CTP);
- VISTA** l'approvazione del Piano triennale delle attività interagenziali 2014-2016 nella seduta del Consiglio Federale del 30 giugno 2014, di cui fa parte l'Area 3 "Controlli Ambientali";
- CONSIDERATO** che esiste un'esigenza di verifica delle qualità e affidabilità delle misure delle emissioni in atmosfera effettuate dalle Agenzie durante i controlli e individuazione di eventuali azioni correttive ed interventi migliorativi, e pertanto nell'ambito del Programma triennale 2014-2016, il Comitato Tecnico Permanente ha istituito nell'area 3 il GdL 16 con il mandato di attuare la "SPERIMENTAZIONE DI CONFRONTI INTERLABORATORIO PER LE MISURE DI EMISSIONI IN ATMOSFERA";
- CONSIDERATO** che il GdL 16 ha completato la prima campagna, predisponendo il rapporto intermedio che ha trasmesso al CTP per approvazione;
- CONSIDERATO** che il CTP ha approvato il rapporto intermedio con procedura telematica avviata nel corso della riunione che si è tenuta il 7

6

giugno 2016;

- VISTI** il documento “SPERIMENTAZIONE DI CONFRONTI INTERLABORATORIO PER LE MISURE DI EMISSIONI IN ATMOSFERA” - Rapporto Intermedio (che si allega a questa delibera e che ne costituisce parte integrante);
- CONSIDERATO** che il CTP ha rilevato l’opportunità di rilasciare il prodotto come rapporto tecnico;
- RITENUTO** di adottare il documento come proposto dal predetto Gruppo di lavoro e approvato dal CTP;
- VISTO** l’articolo 6 del proprio Regolamento di funzionamento;

DELIBERA

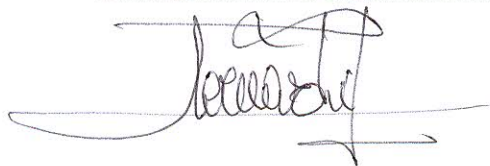
di approvare come rapporto tecnico il documento “SPERIMENTAZIONE DI CONFRONTI INTERLABORATORIO PER LE MISURE DI EMISSIONI IN ATMOSFERA” - Rapporto Intermedio, che è parte integrante della presente delibera.

La presente delibera con i relativi allegati:

- a) è pubblicata sul sito internet di ISPRA;
- b) è trasmessa al Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare a cura di ISPRA, e alle Regioni e Province di riferimento a cura delle ARPA/APPA, ai sensi dell’art. 10 del proprio regolamento di funzionamento.

Roma, 12/07/16

Il Presidente
Prof. Bernardo De Bernardinis



SPERIMENTAZIONE DI CONFRONTI INTERLABORATORIO PER LE MISURE DI EMISSIONI IN ATMOSFERA

(SNPA - Programma 2014-2016 – Area 3 Controlli AIA-AUA – Prodotto numero 16)

Rapporto Prima campagna di interconfronto sulle misure di emissioni in atmosfera presso l'impianto sperimentale LOOP



REV.1 - APRILE 2016

AUTORI

La redazione del presente documento è stata curata da:

Barbara Bellomo (ISPRA/ISP - Coordinatore Gdl)

Paolo de Zorzi (ISPRA/AMB-LAB)

Alfredo Pini (ISPRA/ISP)

Domenico Cipriano (RSE)

I contenuti del documento sono stati condivisi dai componenti del Gdl16 del SNPA

Si ringraziano Lucio Fialdini, Franco Lanini e Giovanni Quinteri di RSE per il prezioso supporto all'organizzazione delle attività sperimentali in campo. Si ringrazia altresì Sabrina Barbizzi (ISPRA/AMB-LAB) per il supporto nell'elaborazione dei risultati.

INDICE

1	INTRODUZIONE	7
2	SOGGETTI COINVOLTI	9
3	DESCRIZIONE DEL CIRCUITO SPERIMENTALE LOOP	11
4	MODALITÀ DI SVOLGIMENTO DELLA PRIMA CAMPAGNA.....	14
4.1	ASPETTI ORGANIZZATIVI	14
4.2	MODALITÀ DI ESECUZIONE DI UNA SESSIONE TIPO	15
4.3	MODALITÀ DI RESTITUZIONE DEI RISULTATI.....	19
5	DEFINIZIONE DEI VALORI DI RIFERIMENTO.....	21
5.1	VALORI DI RIFERIMENTO	23
6	MODALITÀ DI ELABORAZIONE STATISTICA DEI DATI E CRITERI DI ACCETTABILITA' DEI RISULTATI	41
7	RISULTATI DELLA PRIMA CAMPAGNA.....	43
7.1	PARAMETRI MISURATI.....	43
7.2	METODI ANALITICI.....	43
7.2.1	Velocità	44
7.2.2	Temperatura.....	46
7.2.3	Vapore acqueo.....	47
7.2.4	Ossigeno	49
7.2.5	Anidride Carbonica.....	50
7.2.6	Monossido di Carbonio	52
7.2.7	Ossidi di Azoto	53
7.2.8	Biossido di Zolfo.....	55
7.3	RISULTATI DELLE MISURE ED ELABORAZIONI STATISTICHE.....	56
7.3.1	Velocità	57
7.3.2	Temperatura.....	61
7.3.3	Vapore acqueo.....	64
7.3.4	Ossigeno	66
7.3.5	Anidride carbonica	68
7.3.6	Monossido di Carbonio	71
7.3.7	Ossidi di Azoto	75
7.3.8	Biossido di Zolfo.....	79
7.4	INCERTEZZA DI MISURA.....	83
7.5	ANALISI DELLE ALTRE INFORMAZIONI FORNITE.....	84
8	ATTIVITÀ DI FORMAZIONE ED ADDESTRAMENTO.....	85
9	CONCLUSIONI	87

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1- Elenco referenti GDL16 – SNPA (Triennio 2014-2016)	10
Tabella 2- Elenco Agenzie partecipanti alla prima campagna di interconfronto	10
Tabella 3 – Distribuzione dei valori per i composti/parametri realizzabili dall'impianto LOOP	13
Tabella 4 – Calendario della Prima Campagna di Interconfronto	14
Tabella 5 Elenco degli analizzatori utilizzati	21
Tabella 6 Elenco dei materiali di riferimento utilizzati	22
Tabella 7 Valori di riferimento ottenuti durante la Sessione n. 1.....	24
Tabella 8 Valori di riferimento ottenuti durante la Sessione n. 2.....	24
Tabella 9 Valori di riferimento ottenuti durante la Sessione n. 3.....	25
Tabella 10 Valori di riferimento ottenuti durante la Sessione n. 4.....	25
Tabella 11 – Numero di misure eseguite per i vari parametri	43
Tabella 12 – Elenco metodi utilizzati durante la prima campagna di interconfronto	44
Tabella 13 – VELOCITA' - Elenco metodi utilizzati dai laboratori	46
Tabella 14 – TEMPERATURA - Elenco metodi utilizzati dai laboratori	47
Tabella 15 – VAPORE ACQUEO - Elenco metodi utilizzati dai laboratori	49
Tabella 16 – O ₂ - Elenco metodi utilizzati dai laboratori.....	50
Tabella 17 – CO ₂ - Elenco metodi utilizzati dai laboratori	52
Tabella 18 – CO - Elenco metodi utilizzati dai laboratori	53
Tabella 19 – NO _x - Elenco metodi utilizzati dai laboratori	55
Tabella 20 – SO ₂ - Elenco metodi utilizzati dai laboratori	56
Tabella 21 – Risultati delle misure di VELOCITÀ (Migliori stime) – ASSETTO 1	58
Tabella 22 – Risultati delle misure di VELOCITÀ (Migliori stime) – ASSETTO 2	58
Tabella 23 – VELOCITA' – ASSETTO 1- 2 – Riepilogo z-score	60
Tabella 24 – Risultati delle misure di TEMPERATURA (Migliori stime) – ASSETTO 1.....	61
Tabella 25 – Risultati delle misure di TEMPERATURA (Migliori stime) – ASSETTO 2.....	62
Tabella 26 – TEMPERATURA – ASSETTO 1- 2 – Riepilogo z-score	64
Tabella 27 – Risultati delle misure di VAPORE ACQUEO (Migliori stime)	65
Tabella 28 – VAPORE ACQUEO – Riepilogo z-score	66
Tabella 29 – Risultati delle misure di OSSIGENO (Migliori stime).....	67
Tabella 30 – OSSIGENO – Riepilogo z-score.....	67
Tabella 31 – Risultati delle misure di CO ₂ (Migliori stime) – ASSETTO 1	68
Tabella 32 – Risultati delle misure di CO ₂ (Migliori stime) – ASSETTO 2	69
Tabella 33 – CO ₂ – ASSETTO 1-2 – Riepilogo z-score	71
Tabella 34 – Risultati delle misure di CO (Migliori stime) – ASSETTO 1.....	72
Tabella 35 – Risultati delle misure di CO (Migliori stime) – ASSETTO 2.....	72
Tabella 36 – CO – ASSETTO 1-2 – Riepilogo z-score	74
Tabella 37 – Risultati delle misure di NO _x (Migliori stime) – ASSETTO 1	76

Tabella 38 – Risultati delle misure di NO _x (Migliori stime) – ASSETTO 2	76
Tabella 39 – NO _x – ASSETTO 1-2 – Riepilogo z-score.....	78
Tabella 40 – Risultati delle misure di SO ₂ (Migliori stime) – ASSETTO 1.....	80
Tabella 41 – Risultati delle misure di SO ₂ (Migliori stime) – ASSETTO 2.....	80
Tabella 42 – SO ₂ – ASSETTO 1-2 – Riepilogo z-score	82

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1 – Schema dell'impianto LOOP	11
Figura 2 – Impianto LOOP: la sezione predisposta per il campionamento.....	12
Figura 3 – Impianto LOOP: l'interno del box di controllo e generazione miscele campione.....	12
Figura 4 – Postazioni di lavoro dell'impianto LOOP	16
Figura 5 –Zona antistante le postazioni di lavoro con alloggio dei laboratori mobili.....	17
Figura 6 –Dettagli dell'allestimento dei bocchelli di prova.....	17
Figura 7 –Esempi di strumenti e attrezzature utilizzati durante la prima campagna di interconfronto..	18
Figura 8 –Dettagli operativi della prima campagna di interconfronto.....	19
Figura 9 – Schema dei flussi all'interno del circuito LOOP	21
Figura 10 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di O ₂ - Sessione 1	26
Figura 11 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di CO - Sessione 1	26
Figura 12 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di CO ₂ - Sessione 1.....	27
Figura 13 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO - Sessione 1	27
Figura 14 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO ₂ - Sessione 1.....	28
Figura 15 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO _x - Sessione 1.....	28
Figura 16 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di SO ₂ - Sessione 1.....	29
Figura 17 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di O ₂ - Sessione 2	29
Figura 18 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di CO - Sessione 2.....	30
Figura 19 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di CO ₂ - Sessione 2.....	30
Figura 20 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO - Sessione 2.....	31
Figura 21 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO ₂ - Sessione 2.....	31
Figura 22 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO _x - Sessione 2.....	32
Figura 23 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di SO ₂ - Sessione 2.....	32
Figura 24 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di O ₂ - Sessione 3	33
Figura 25 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di CO - Sessione 3.....	33
Figura 26 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di CO ₂ - Sessione 3.....	34
Figura 27 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO - Sessione 3.....	34
Figura 28 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO ₂ - Sessione 3.....	35
Figura 29 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO _x - Sessione 3	35
Figura 30 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di SO ₂ - Sessione 3.....	36
Figura 31 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di O ₂ - Sessione 4	36

Figura 32 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di CO - Sessione 4.....	37
Figura 33 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di CO ₂ - Sessione 4.....	37
Figura 34 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO - Sessione 4.....	38
Figura 35 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO ₂ - Sessione 4.....	38
Figura 36 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO _x - Sessione 4.....	39
Figura 37 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di SO ₂ - Sessione 4.....	39
Figura 38 – Percentuale di squadre che hanno misurato i parametri di interesse.....	43
Figura 39 – VELOCITA – Distribuzione percentuale dei metodi utilizzati.....	45
Figura 40 - TEMPERATURA – Distribuzione percentuale dei metodi utilizzati.....	46
Figura 41 - VAPORE ACQUEO – Distribuzione percentuale dei metodi utilizzati.....	48
Figura 42 – OSSIGENO – Distribuzione percentuale dei metodi utilizzati.....	49
Figura 43 - CO ₂ – Distribuzione percentuale dei metodi utilizzati.....	51
Figura 44 – CO – Distribuzione percentuale dei metodi utilizzati.....	52
Figura 45 - NO _x – Distribuzione percentuale dei metodi utilizzati.....	54
Figura 46 - SO ₂ – Distribuzione percentuale dei metodi utilizzati.....	55
Figura 47 – VELOCITA' – ASSETTO 1 – Risultati delle misure e incertezze estese.....	59
Figura 48 – VELOCITA' – ASSETTO 2 – Risultati delle misure e incertezze estese.....	59
Figura 49 – VELOCITA' – ASSETTO 1 – Punteggi z-score 5%.....	59
Figura 50 – VELOCITA' – ASSETTO 2 – Punteggi z-score 5%.....	60
Figura 51 – TEMPERATURA – ASSETTO 1 – Risultati delle misure e incertezze estese.....	62
Figura 52 – TEMPERATURA – ASSETTO 2 – Risultati delle misure e incertezze estese.....	62
Figura 53 – TEMPERATURA – ASSETTO 1 – Punteggi z-score 5%.....	63
Figura 54 – TEMPERATURA – ASSETTO 2 – Punteggi z-score 5%.....	63
Figura 55 – VAPORE ACQUEO – Risultati delle misure e incertezze estese.....	65
Figura 56 – VAPORE ACQUEO – Punteggi z-score 5%.....	65
Figura 57 – OSSIGENO – Risultati delle misure e incertezze estese.....	67
Figura 58 – OSSIGENO – Punteggi z-score 5%.....	67
Figura 59 – CO ₂ – ASSETTO 1 – Risultati delle misure e incertezze estese.....	69
Figura 60 – CO ₂ – ASSETTO 2 – Risultati delle misure e incertezze estese.....	69
Figura 61 – CO ₂ – ASSETTO 1 – Punteggi z-score 5%.....	70
Figura 62 – CO ₂ – ASSETTO 2 – Punteggi z-score 5%.....	70
Figura 63 – CO – ASSETTO 1 – Risultati delle misure e incertezze estese.....	73
Figura 64 – CO – ASSETTO 2 – Risultati delle misure e incertezze estese.....	73
Figura 65 – CO – ASSETTO 1 – Punteggi z-score 5%.....	73
Figura 66 – CO – ASSETTO 2 – Punteggi z-score 5%.....	74
Figura 67 – NO _x – ASSETTO 1 – Risultati delle misure e incertezze estese.....	77
Figura 68 – NO _x – ASSETTO 2 – Risultati delle misure e incertezze estese.....	77
Figura 69 – NO _x – ASSETTO 1 – Punteggi z-score 10%.....	77
Figura 70 – NO _x – ASSETTO 2 – Punteggi z-score 10%.....	78

Figura 71 – SO ₂ – ASSETTO 1 – Risultati delle misure e incertezze estese	81
Figura 72 – SO ₂ – ASSETTO 2 – Risultati delle misure e incertezze estese	81
Figura 73 – SO ₂ – ASSETTO 1 – Punteggi z-score 10%.....	81
Figura 74 – SO ₂ – ASSETTO 2 – Punteggi z-score 10%.....	82
Figura 75 – Numero di squadre che ha calcolato l'incertezza di misura.....	83

ALLEGATI

ALLEGATO 1 Elenco dei partecipanti alla prima campagna di interconfronto

ALLEGATO 2 Protocollo Tecnico per lo svolgimento delle campagne di interconfronto e per le attività di addestramento e formazione del personale – Rev.1”

ALLEGATO 3 Scheda di Richiesta di Adesione alle campagne di interconfronto ed alle attività di formazione ed addestramento del personale”

ALLEGATO 4 Scheda dei Risultati – Rev 2

1 INTRODUZIONE

Nell'ambito delle attività del Programma Triennale (PT) 2014-2016 del Sistema Nazionale per la Protezione Ambientale (SNPA) è stato approvato il Prodotto n. 16 *“Metodologie e progetto pilota di campagne di interconfronto tra le strutture tecniche adibite ai controlli in atmosfera. Messa a punto di protocolli operativi e di programmi mirati di addestramento per il controllo delle emissioni in atmosfera”*.

Tale prodotto, denominato sinteticamente *“Sperimentazione di confronti interlaboratorio per le misure di emissioni in atmosfera”*, consiste nella progettazione, sperimentazione ed esecuzione di un programma di confronti interlaboratorio (CI) sulle procedure di controllo delle emissioni in atmosfera attraverso cui valutare le prestazioni delle strutture tecniche del Sistema Agenziale.

L'attività è coordinata da ISPRA e coinvolge le Agenzie Regionali e Provinciali per la Protezione Ambientale (ARPA/APPA), attraverso la partecipazione diretta al Gruppo di Lavoro (GdL) o alla Rete dei Riferimenti Tecnici (RRT). Alle attività partecipa, in qualità di partner esterno al Sistema Agenziale, RSE S.p.A (Ricerche sul Sistema Energetico), società a totale partecipazione pubblica (socio unico Gestore dei Servizi Energetici GSE S.p.A.) che opera da tempo nel campo del controllo e monitoraggio delle emissioni di inquinanti in atmosfera da impianti fissi.

In particolare sono coinvolte nel progetto le strutture tecniche delle Agenzie Ambientali che svolgono attività di controllo delle emissioni in atmosfera presso gli impianti industriali soggetti ad autorizzazione ai sensi del D.Lgs. 152/06.

Tali strutture, durante le visite ispettive presso le aziende, effettuano misure discontinue di vari parametri per verificare il rispetto dei valori limite di emissione fissati in autorizzazione e la qualità delle misure rilevate dai sistemi di monitoraggio in continuo (SME) installati dai Gestori sui camini.

Gli obiettivi dell'attività sono i seguenti:

- confronto tra le prestazioni dei metodi analitici, degli strumenti e delle procedure operative utilizzate per le misure delle emissioni in atmosfera nel Sistema Agenziale;
- verifica delle qualità e affidabilità delle misure delle emissioni in atmosfera effettuate dalle Agenzie durante i controlli e individuazione di eventuali azioni correttive ed interventi migliorativi;
- addestramento e formazione del personale.

Le attività sperimentali si svolgono utilizzando l'impianto LOOP messo a disposizione da RSE, situato presso la sede di Milano.

Nella UE ci sono solo altri due impianti simili all'impianto LOOP, uno in Germania, (Dessel), dove è operativo un circuito di simulazione gestito dal HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie – Agenzia Statale per l'ambiente e la Geologia) ed uno in Francia (Verneuil-en Halatte (Parigi), gestito dall'INERIS (Institut National de l'Environnement et des Risques Industriel – Istituto Nazionale per l'Ambiente e i Rischi Industriali).

Tale impianto consente la simulazione delle emissioni da processi di combustione da sorgenti fisse, attraverso la produzione di miscele campione contenenti i principali macroinquinanti di interesse.

L'attività sperimentale consiste nell'esecuzione, da parte delle Agenzie, di misure al camino artificiale dei principali parametri normalmente rilevati durante i controlli delle emissioni in atmosfera effettuati presso le Aziende, utilizzando i metodi analitici, gli strumenti e le procedure operative abituali. I risultati delle misure vengono confrontati con i valori noti della miscela campione prodotta nell'impianto LOOP.

Le procedure operative utilizzate durante la sperimentazione e i risultati analitici ottenuti vengono elaborati e valutati al fine di ottenere indicazioni comparative sulle prestazioni delle strutture tecniche partecipanti all'attività e di individuare eventuali interventi migliorativi finalizzati a favorire omogeneità ed efficacia delle attività di controllo svolte dal Sistema Agenziale.

Il progetto prevede anche l'addestramento e la formazione del personale, sia durante l'esecuzione delle prove sperimentali, sia attraverso incontri precedenti e successivi alle misurazioni in campo.

In Italia questa attività costituisce, per il Sistema Agenziale, la prima iniziativa di interconfronto e addestramento specificatamente mirata alle misure di inquinanti in atmosfera emessi da sorgenti industriali.

Il POD relativo al Prodotto n. 16 del PT 2014-2016 del SNPA prevede lo svolgimento di due campagne di interconfronto, la prima nel secondo semestre 2015, la seconda nel primo semestre 2016.

La prima campagna si è svolta nei mesi di settembre e ottobre 2015, ed è stata articolata in 4 sessioni, a cui hanno partecipato 19 squadre costituite da personale appartenente al Sistema Agenziale e da personale ISPRA in affiancamento, per svolgere attività di addestramento.

Per lo svolgimento di tale campagna è stato utilizzato un finanziamento ISPRA, per la copertura dei costi relativi al rimborso spese a RSE per l'acquisto dei materiali di consumo necessari alla sperimentazione.

L'Obiettivo del presente Rapporto intermedio è la rendicontazione delle attività svolte durante la prima campagna di interconfronto e la presentazione preliminare dei risultati conseguiti dalle attività in campo.

La descrizione completa di tutte le attività svolte dal Gdl16 e la valutazione critica dei risultati complessivamente ottenuti sarà oggetto del Rapporto completo di interconfronto, che sarà predisposto al termine della seconda campagna di misure, prevista nel secondo semestre 2016.

2 SOGGETTI COINVOLTI

Le attività del Gdl 16 sono svolte dai soggetti di seguito indicati, con le relative funzioni.

- **ISPRA** (Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale).

ISPRA effettua il coordinamento delle attività e predispone la documentazione tecnica ed amministrativa relativa al progetto, di concerto con i componenti del GdL.

ISPRA partecipa con il proprio personale alla supervisione delle campagne di interconfronto ed alle attività di addestramento e formazione.

- **ARPA/APPa** (Agenzie Regionali e Provinciali per la Protezione Ambientale).

Tutte le Agenzie interessate partecipano alle campagne di interconfronto ed alle attività di addestramento e formazione, sia con i referenti del GdL e della Rete Riferimenti Tecnici, sia con il personale tecnico adibito alle misure di emissioni in atmosfera.

Le Agenzie inserite nel GdL partecipano alla predisposizione della documentazione relativa al progetto.

- **RSE S.p.A.** (Ricerca sul Sistema Energetico).

RSE partecipa alle campagne di interconfronto ed alle attività di addestramento e formazione in qualità di partner esterno al Sistema Agenziale, proprietario dell'impianto sperimentale LOOP, realizzato grazie al Fondo di Ricerca sul Sistema Elettrico.

RSE partecipa alla predisposizione della documentazione di progetto per le parti di propria competenza.

In Tabella 1 è riportato l'elenco dei referenti del GdL16 del SNPA – PT 2014-2016.

Ente di appartenenza	Nominativo	Ruolo
ISPRA	Barbara Bellomo	Coordinatore Gdl
ISPRA	Alfredo Pini	Coordinatore Area 3 – Controlli SNPA PT2014-2016 Referente Gdl
ISPRA	Paolo de Zorzi	Referente Gdl
ARTA Abruzzo	Roberto Civitareale	Referente Gdl
ARPA Emilia Romagna	Stefano Forti	Referente Gdl
ARPA Friuli Venezia Giulia	Claudio Giorgiutti	Referente Gdl
ARPA Lazio	Silvia Paci	Referente Gdl
ARPA Liguria	Lucia Bisio	Referente Gdl
ARPA Lombardia	Anna Bonura	Referente Gdl
ARPA Marche	Massimo Marcheggiani	Referente Gdl
ARPA Piemonte	Enrico Brizio	Referente Gdl
ARPA Sicilia	Halibert Scaffidi Abbate	Referente Gdl
ARPA Toscana	Sandro Bianchi	Referente Gdl
ARPA Basilicata	Rocco Marino	Rete dei Riferimenti Tecnici
APPa Bolzano	David Ratering	Rete dei Riferimenti Tecnici
ARPA Calabria	Domenico Curcio	Rete dei Riferimenti Tecnici
ARPA Campania	Maria Teresa Filazzola	Rete dei Riferimenti Tecnici

ARPA Puglia	Salvatore Ficocelli	Rete dei Riferimenti Tecnici
ARPA Sardegna	Amin Kahnemoei	Rete dei Riferimenti Tecnici
ARPA Trento	Maurizio Tava	Rete dei Riferimenti Tecnici
ARPA Umbria	Giuseppe De Luca	Rete dei Riferimenti Tecnici
ARPA Valle d'Aosta	Devis Panont	Rete dei Riferimenti Tecnici
ARPA Veneto	Ivano Pigato	Rete dei Riferimenti Tecnici
RSE	Domenico Cipriano	Partner esterno al SNPA

Tabella 1- Elenco referenti GDL16 – SNPA (Triennio 2014-2016)

Alla prima campagna di interconfronto hanno partecipato 16 Agenzie, con 19 squadre.

In Tabella 2 è riportato l'elenco delle Agenzie che hanno eseguito le misure delle emissioni durante la prima campagna, con il relativo numero di squadre partecipanti.

AGENZIA	NUMERO DI SQUADRE
ARTA Abruzzo	2
ARPA Bolzano	1
ARPA Campania	1
ARPA Emilia Romagna	2
ARPA Friuli Venezia Giulia	1
ARPA Lazio	1
ARPA Liguria	1
ARPA Lombardia	1
ARPA Piemonte	1
ARPA Puglia	1
ARPA Sardegna	1
ARPA Toscana	2
ARPA Trento	1
ARPA Umbria	1
ARPA Valle D'Aosta	1
ARPA Veneto	1
TOTALE 16	TOTALE 19

Tabella 2- Elenco Agenzie partecipanti alla prima campagna di interconfronto

In ALLEGATO 1 è riportato l'elenco completo delle squadre partecipanti alla prima campagna di interconfronto, con i relativi componenti.



Figura 2 – Impianto LOOP: la sezione predisposta per il campionamento



Figura 3 – Impianto LOOP: l'interno del box di controllo e generazione miscela campione

I gas che compongono la miscela sono certificati da Centri LAT, accreditati da ACCREDIA, oppure da Centri metrologici europei equivalenti.

Il LOOP è in grado di generare e mantenere, con accuratezza e precisione “metrologica”, in equilibrio dinamico, una miscela campione, contenente i principali inquinanti di interesse, oltre che ossigeno e vapore acqueo, con intervalli di concentrazioni variabili per tutti i componenti come indicato in Tabella 3.

Parametro	Unità di misura	Intervallo di variazione	
		MIN.	MAX.
Temperatura	°C	40	180
Velocità effluenti	m/s	10	28
Monossido di Azoto NO	ppm _{vol}	10	500
Biossido di Azoto NO ₂	ppm _{vol}	5	500
Monossido di carbonio CO	ppm _{vol}	10	500
Biossido di carbonio CO ₂	% vol	3	15
Biossido di Zolfo SO ₂	ppm _{vol}	5	500
Vapore acqueo H ₂ O	% vol	3	15
Ossigeno O ₂	% vol	3	15

Tabella 3 – Distribuzione dei valori per i composti/parametri realizzabili dall'impianto LOOP

I valori di riferimento dei singoli parametri di interesse degli effluenti gassosi del circuito LOOP sono stati ottenuti con incertezza estesa (al 95 % dell'intervallo di fiducia) non superiore al 4% del valore. I valori obiettivo possono essere raggiunti con uno scarto non superiore all' 2%.

La miscelazione dei diversi componenti gassosi è realizzata mediante diluizione dinamica di miscele di gas contenute nelle bombole di riferimento ad alta concentrazione, impiegando un banco di controllori di flusso massico, dotati di campi di misura compresi tra 0,1 e 50 l/min. E' così possibile raggiungere fattori di diluizione variabili da 1/10 a 1/1000, con un'incertezza estesa (al 95% dell'intervallo di fiducia) non superiore all'1%.

La misura dei livelli di concentrazione degli effluenti gassosi viene controllata in continuo mediante analizzatori estrattivi di tipo NDIR, sottoposti a taratura periodica per verificarne le caratteristiche (come ad esempio la linearità di risposta) e compensati per ridurre l'interferenza sulla misura indotta dagli altri composti presenti in matrice.

L'incertezza estesa (al 95% dell'intervallo di fiducia) sulle misure degli analizzatori specifici è compresa tra l'1% ed il 2% ed è applicabile anche alla misura di concentrazione del vapor d'acqua; questo viene generato iniettando e vaporizzando acqua il cui rateo di alimentazione nella miscela viene mantenuto costante a mezzo di una pompa peristaltica tarata per via gravimetrica.

Congiuntamente all'analisi in continuo sugli effluenti gassosi presenti in matrice viene misurata la velocità del flusso gassoso veicolato nel LOOP, impiegando un tubo di Pitot (di tipo S), connesso a un apparato di trasduttori di pressione assoluta e differenziale e a una doppia linea termometrica, tarati da Centri LAT ACCREDIA con un'incertezza estesa (al 95% dell'intervallo di fiducia) pari allo 0,5%.

L'impianto offre bocchelli standard DN100 e può accogliere fino a 5 squadre contemporaneamente, garantendo la possibilità di aspirazione di un flusso gassoso totale di campionamento ad una portata costante e massima di 50 l/min.

4 MODALITÀ DI SVOLGIMENTO DELLA PRIMA CAMPAGNA

4.1 ASPETTI ORGANIZZATIVI

La prima campagna di interconfronto si è svolta secondo le modalità indicate nel Documento *“Protocollo Tecnico per lo svolgimento delle campagne di interconfronto e per le attività di addestramento e formazione del personale – Rev.1”*, discusso e condiviso dai referenti del Gdl16 (ALLEGATO 2).

Le Agenzie partecipanti hanno compilato e trasmesso ad ISPRA la *“Scheda di Richiesta di Adesione alle campagne di interconfronto ed alle attività di formazione ed addestramento del personale”* (ALLEGATO 3), indicando i riferimenti di ciascuna squadra partecipante, i parametri che intendevano misurare, con i relativi metodi analitici, e il periodo prescelto per l'esecuzione delle misure.

Sulla base delle richieste di adesione pervenute, la Prima Campagna di Interconfronto è stata suddivisa in 4 sessioni, secondo il Calendario riportato in Tabella 4.

AGENZIE PARTECIPANTI	STRUTTURA TERRITORIALE
PRIMA SESSIONE	15 -18 settembre 2015
SECONDA SESSIONE	29 settembre - 2 ottobre 2015
TERZA SESSIONE	13-16 ottobre 2015
QUARTA SESSIONE	27-30 ottobre 2015

Tabella 4 – Calendario della Prima Campagna di Interconfronto

Il suddetto calendario prevedeva inizialmente la partecipazione di 5 squadre per ciascuna sessione di prove, per un totale di 20 squadre.

Successivamente, in seguito all'indisponibilità a partecipare manifestata da un'Agenzia, il numero complessivo di squadre coinvolte nella prima campagna si è ridotto a 19, con 4 squadre presenti nella seconda sessione.

Ciascuna squadra è stata composta da un numero variabile di componenti, compreso tra due e quattro persone. In totale hanno partecipato all'esecuzione delle misure durante la prima campagna 66 operatori tecnici delle agenzie.

A ciascuna squadra è stato assegnato da ISPRA un Codice Identificativo riservato, comunicato solo al referente della squadra e al referente dell'Agenzia di appartenenza.

Il codice è stato utilizzato per identificare la squadra nell'elaborazione dei risultati dell'interconfronto e nei relativi rapporti tecnici.

Tutte le attività sono state svolte sotto la supervisione del personale RSE, addetto alla Gestione dell'impianto LOOP.

Le riunioni di apertura di ciascuna sessione sono state coordinate da referenti ISPRA del Gdl 16, che hanno in parte presenziato anche allo svolgimento delle misure.

Durante la seconda, terza e quarta sessione sono stato presenti, oltre a referenti ISPRA del Gdl 16, anche ispettori ambientali del servizio ISP (Servizio interdipartimentale per l'indirizzo, il coordinamento ed il controllo delle attività ispettive) di ISPRA, per svolgere attività di addestramento in campo.

4.2 MODALITÀ DI ESECUZIONE DI UNA SESSIONE TIPO

L'organizzazione di una sessione tipo, secondo quanto previsto dal Protocollo Tecnico, è stata la seguente.

- **Giorno 1 (martedì)**
 - 10:00 – 11:00: arrivo presso l'impianto e registrazione
 - 11:00 – 13:00: attività propedeutiche all'esecuzione delle misure
 - 13.00 – 14.00: pausa
 - 14;00 – 18:30: montaggi e verifiche strumentali
- **Giorno 2 (mercoledì)**
 - 08.00 – 10.00: avvio strumentazione e tarature
 - 10.00 – 13.00: assetto impiantistico per velocità e temperatura (tipicamente da 3 a 6 repliche di almeno 30 minuti ciascuna)
 - 13.00 – 14.00: pausa
 - 14.00 – 15.00: tarature
 - 15.00 – 18.00: assetto impiantistico per O₂ e H₂O (tipicamente da 3 a 6 repliche di almeno 30 minuti ciascuna)
 - 18.00 – 18.30: tarature
- **Giorno 3 (giovedì)**
 - 08.00 – 10.00: avvio strumentazione e tarature
 - 10.00 – 13.00: primo assetto impiantistico per CO₂, CO, NO, NO₂, SO₂ (tipicamente da 3 a 6 repliche di almeno 30 minuti ciascuna)
 - 13.00 – 14.00: pausa
 - 14.00 – 15.00: tarature
 - 15.00 – 18.00: secondo assetto impiantistico per CO₂, CO, NO, NO₂, SO₂ (tipicamente da 3 a 6 repliche di almeno 30 minuti ciascuna)
 - 18.00 – 18.30: tarature
- **Giorno 4 (08.00 – 13.00) (venerdì)**
 - Consegna Rapporto di Prova
 - Prima analisi dell'attività sperimentale
 - Smontaggi e partenza

Durante la prima giornata di ciascuna sessione le squadre hanno effettuato i montaggi e le verifiche strumentali e si è tenuta una riunione di apertura, dedicata all'espletamento degli adempimenti in materia di sicurezza e alla discussione circa le modalità operative per lo svolgimento delle attività previste per i giorni successivi e le relative modalità di restituzione dei risultati.

Nel corso della prima sessione di prove sono state concordate alcune lievi variazioni all'organizzazione delle misure relative alla giornata di mercoledì, rispetto a quanto riportato nel protocollo tecnico, che sono state applicate anche nelle sessioni successive.

Le modifiche apportate sono le seguenti.

Misure di velocità e temperatura.

Il protocollo prevedeva misure dalle 10:00 alle 13:00, in un unico assetto impiantistico per 3 ore. E' stato ritenuto preferibile effettuare le misure in due diversi assetti impiantistici della durata di circa 1:30 ciascuno.

Misure di H₂O e O₂

Il protocollo prevedeva genericamente misure di H₂O e O₂ dalle 15:00 alle 18:00.

Poiché l'aspirazione dei flussi necessaria per eseguire in contemporanea le misure dei due parametri con due strumenti avrebbe determinato un eccesso di portata di aspirazione (superiore agli 8 l/minuto previsti dal protocollo come portata massima consentita), è stato deciso di effettuare misure alternate di H₂O e O₂ ogni 30 minuti, in modo tale che le tre misure eseguite fossero comunque rappresentative della concentrazione della miscela gassosa nell'intervallo di riferimento delle 3 ore.

In merito alle misure dei gas (CO₂, CO, NO, NO₂, SO₂) eseguite nella giornata di giovedì nei due assetti impiantistici, ciascuno della durata di tre ore, è stato richiesto alle squadre di scegliere in autonomia il numero di repliche da eseguire e i relativi intervalli di tempo, al fine di fornire un risultato che fosse rappresentativo della concentrazione di gas nella miscela campione di riferimento nelle tre ore indicate.

Come definito nel Protocollo Tecnico, è stato concordato che ciascuna squadra operasse usando i metodi di misura, gli strumenti e le procedure operative che abitualmente utilizza nelle attività di controllo delle emissioni in atmosfera ed utilizzasse i propri standard di taratura per tutti i parametri. Questo al fine di ottenere indicazioni sulle modalità operative normalmente usate dalle Agenzie e sulle relative prestazioni, senza l'applicazione di protocolli di misura omogenei prestabiliti.

Di conseguenza si è assistito ad una certa variabilità nelle modalità operative utilizzate dalle varie squadre, sia in fase di sigillatura dei bocchelli di prova, che di montaggio e taratura della strumentazione, in alcuni casi collocata in corrispondenza delle postazioni di prova, in altri casi alloggiata su laboratori mobili, nonché durante l'esecuzione stessa delle misure.

Nelle figure successive sono rappresentati alcuni dettagli dello svolgimento della prima campagna di interconfronto.



Figura 4 – Postazioni di lavoro dell'impianto LOOP



Figura 5 –Zona antistante le postazioni di lavoro con alloggio dei laboratori mobili



Figura 6 –Dettagli dell'allestimento dei bocchelli di prova



Figura 7 –Esempi di strumenti e attrezzature utilizzati durante la prima campagna di interconfronto



Figura 8 –Dettagli operativi della prima campagna di interconfronto

4.3 MODALITÀ DI RESTITUZIONE DEI RISULTATI

Durante la riunione di apertura, come previsto nel protocollo tecnico, è stato richiesto alle squadre di presentare, durante l'ultimo giorno di ciascuna sessione, un documento con la registrazione delle attività svolte, secondo le modalità di redazione utilizzate abitualmente durante lo svolgimento delle attività di controllo, contenente i primi risultati, anche non elaborati, delle misure effettuate.

E' stato inoltre presentato alle squadre un modello di *Scheda dei Risultati* (ALLEGATO 4), necessario per ottenere da tutti i partecipanti all'interconfronto informazioni e dati confrontabili.

Tale modello, completo del codice riservato con cui ciascuna squadra è stata identificata nel corso delle successive elaborazioni, è stato inviato via mail da ISPRA al referente di ciascuna squadra.

A ciascun laboratorio è stato richiesto di esprimere, per i parametri misurati e per ciascuna prova, i valori delle singole misure e il valore medio (miglior stima), comprensivi delle relative incertezze.

I valori sono stati forniti normalizzati per temperatura e pressione ($T\ 273,15^{\circ}\text{K}$, $P\ 101,3\ \text{KPa}$), previa detrazione del tenore di vapore acqueo.

Le misure relative al vapore acqueo sono state espresse alle condizioni del campionamento.

Per i composti CO₂, CO, NO, NO₂, SO₂ le concentrazioni misurate sono state riferite anche ad un ossigeno di riferimento pari al 10%.

Relativamente agli Ossidi di Azoto è stato richiesto ai laboratori di esprimere i risultati come NO_x e, se consentito dai propri metodi di misura, anche come NO e NO₂.

La Scheda dei Risultati, con i dati delle misure eseguite, sia in campo che eventualmente in laboratorio, con le informazioni richieste circa le procedure di misura adottate e con ulteriori annotazioni, è stata compilata da ciascuna squadra e restituita ad ISPRA per le successive elaborazioni.

5 DEFINIZIONE DEI VALORI DI RIFERIMENTO

Il calcolo dei valori di riferimento e le modalità di stima delle incertezze associate differiscono in funzione della tipologia di grandezza considerata (fisica o chimica). In entrambi i casi, tuttavia, si basano primariamente sulle misure eseguite direttamente dal gestore dell'impianto LOOP, responsabile della definizione dei parametri di processo (generazione della miscela di gas inquinanti, flussi, livello di concentrazione, condizioni di temperatura e pressione, etc.) e del loro controllo durante tutto il periodo di esercizio.

La tipologia di strumentazione più significativa utilizzata per la misura delle concentrazioni dei gas generati è esplicitata in Tabella 5.

PARAMETRO	COSTRUTTORE	MODELLO	MATRICOLA
Ossigeno	Siemens	Oximat 6e	303420
Monossido di Carbonio	Siemens	Ultramat 6E	303804
Monossido di Azoto	Siemens	Ultramat 6E	303804
Biossido di Zolfo	Siemens	Ultramat 6E	303802
Multiparametrico ¹	Sick Maihak	MCS 100E	320608

Tabella 5 Elenco degli analizzatori utilizzati

In Figura 9 è riportato lo schema di alimentazione e delle misure di controllo dei parametri d'interesse dell'impianto LOOP.

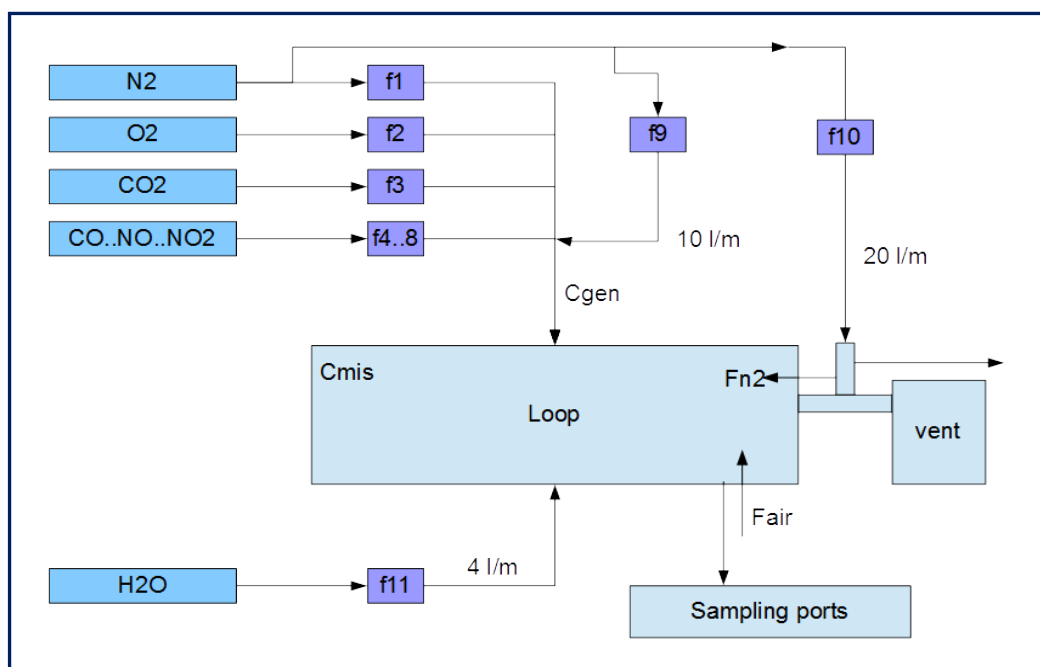


Figura 9 – Schema dei flussi all'interno del circuito LOOP

¹ Lo strumento misura H₂O, CO₂, CO, NO, NO₂, SO₂

Per quanto riguarda velocità e temperatura i valori di riferimento sono determinati mediante misure condotte da RSE in corrispondenza di idonei punti di lavoro dell'impianto LOOP. Le misure sono sistematicamente verificate tramite strumentazione dedicata di controllo.

Per ciascun gas, invece, i valori di riferimento sono determinati sulla base di misure eseguite da RSE sulla miscela di gas generata all'interno dell'impianto LOOP e definita in base:

- alle concentrazioni note dei gas contenuti in bombole certificate (materiali di riferimento);
- ai flussi misurati dei gas immessi.

In Tabella 6 sono elencate le caratteristiche dei materiali di riferimento utilizzati per generare la miscela di gas circolante nell'impianto LOOP.

	COMPOSIZIONE	CONCENTRAZIONE	INCERTEZZA	N. CERTIFICATO
Azoto	N₂	100%	0.01%	n.a.
Ossigeno	O₂	100%	0.01%	n.a.
Anidride Carbonica	CO₂	100%	0.01%	n.a.
Monossido di Carbonio	CO+N₂	1.35%	2.0%	201501211
Biossido di Zolfo	SO₂+N₂	5015 ppm	2.0%	201501545
Biossido di Azoto	NO₂+N₂	1508 ppm	2.0%	201500804
Ossido di Azoto	NO+N₂	6485 ppm	2.0%	201503164
Acqua	H₂O	99.9990%	0.0001%	n.a.

Tabella 6 Elenco dei materiali di riferimento utilizzati

La normale gestione operativa del LOOP determina effetti indesiderati non controllabili, quali ad esempio rientri di aria in corrispondenza dei bocchelli di prova, che impongono una correzione per la determinazione dei valori di riferimento. A tal fine si ricorre a misure tramite analizzatori in continuo che raccolgono il campione subito a valle dei bocchelli di prova.

Le misure eseguite da RSE per la determinazione del valore di riferimento coprono un arco temporale, che include il periodo della prova, variabile a secondo dei parametri. Pertanto il valore di riferimento di ciascuna proprietà d'interesse è espresso come valore medio dei risultati delle misure, opportunamente corrette, eseguite nel rispettivo intervallo di prova al cui interno la proprietà assume approssimativamente la condizione di equilibrio.

Il valore relativo agli ossidi di azoto (NO_x) è basato sui valori misurati di monossido e biossido di azoto. Tutti i gas sono espressi con riferimento ad una concentrazione di O₂ del 10%.

Per la velocità il valore di riferimento v_r è calcolato a partire dai valori di dP (differenziale di pressione al tubo di Pitot), P_a e T_a (pressione e temperatura assoluti del gas al punto di misura), misurati a valle della zona di prova. Il valore di riferimento della temperatura (T_m) ai singoli bocchelli è espresso attraverso la relazione:

$$T_m = \frac{(T_a + T_b)}{2} \quad (1)$$

dove T_a e T_b sono rispettivamente la temperatura a fine zona di prova (minore) e ad inizio zona di prova (maggiore).

L'incertezza associata ai singoli valori di riferimento, espressa in forma estesa (fattore di copertura k pari a 2, pari al 95% dell'intervallo di fiducia) e riferita alla stessa base temporale, tiene conto, ove applicabili, dei contributi derivanti da:

- incertezza di misura;
- incertezza associata ai materiali di riferimento;
- incertezza associata a fenomeni di ingresso di aria indebita dai bocchelli di prova

Su tale base, per ciascun composto gassoso l'incertezza relativa vale quindi:

$$\frac{dU_{CR}^x}{U_{CR}^x} = \sqrt{(U_{Bx})^2 + (U_{cr})^2 + \left(\frac{F_{air}}{F_{tf}}\right)^2} \quad (2)$$

dove U_{Bx} è relativa all'incertezza del valore certificato del materiale di riferimento x (bombola), U_{cr} è l'incertezza associata alla misura, mentre il termine F_{air}/F_{tf} tiene conto dell'incertezza derivante dalla diluizione che occorre lungo i 5 bocchelli di prova e viene implementato solo qualora F_{air} risulti positivo (ovvero ci sia aria ambiente che entra nel LOOP.)

L'incertezza relativa alla velocità è invece stimata come segue:

$$\frac{dU_v}{U_v} = \sqrt{\left(\frac{\partial K}{K}\right)^2 + \frac{1}{4}\left(\frac{\partial dP}{dP}\right)^2 + \frac{1}{4}\left(\frac{\partial \rho}{\rho}\right)^2} \quad (3)$$

L'incertezza relativa sulla misure della pressione differenziale e quella sulla densità sono stimate come valori fissi pari a 1% e 5% rispettivamente.

L'incertezza assoluta sulla misura di temperatura deriva invece esclusivamente dalle misure T_a e T_b e vale:

$$U_{ASS}^t = \sqrt{(UT_a)^2 + (UT_b)^2 + \left(\frac{T_a - T_b}{2}\right)^2} \quad (4)$$

5.1 VALORI DI RIFERIMENTO

Nelle tabelle seguenti sono riportati i valori di riferimento determinati per ciascun parametro di interesse per le quattro sessioni della prima campagna di misura. Per i gas tali valori sono espressi con riferimento ad una concentrazione di ossigeno del 10%.

SESSIONE 1				
Grandezza	Unità di misura	Assetto	Valore	Incertezza estesa <i>U</i>
Velocità	m/s	1	16,03	0,45
		2	22,00	0,80
Temperatura	°C	1	131,34	1,59
		2	132,54	1,34
Vapore acqueo	% Vol	1	9,69	0,28
O ₂	% Vol	1	11,17	0,25
CO ₂	% Vol	1	10,78	0,33
		2	4,54	0,24
CO	mg/Nm ³	1	153,04	3,71
		2	44,56	2,08
NO _x	mg/Nm ³	1	243,35	6,41
		2	78,93	3,93
SO ₂	mg/Nm ³	1	266,75	6,04
		2	62,92	2,74

Tabella 7 Valori di riferimento ottenuti durante la Sessione n. 1

SESSIONE 2				
Grandezza	Unità di misura	Assetto	Valore	Incertezza estesa <i>U</i>
Velocità	m/s	1	16,88	0,76
		2	23,24	0,85
Temperatura	°C	1	131,21	1,85
		2	132,57	1,51
Vapore acqueo	% Vol	1	10,02	0,28
O ₂	% Vol	1	10,72	0,25
CO ₂	% Vol	1	11,06	0,34
		2	4,33	0,25
CO	mg/Nm ³	1	148,22	3,82
		2	41,81	2,21
NO _x	mg/Nm ³	1	247,49	6,73
		2	71,59	4,02
SO ₂	mg/Nm ³	1	253,78	6,21
		2	72,49	3,56

Tabella 8 Valori di riferimento ottenuti durante la Sessione n. 2

SESSIONE 3				
Grandezza	Unità di misura	Assetto	Valore	Incertezza estesa <i>U</i>
Velocità	m/s	1	16,28	0,61
		2	23,16	0,87
Temperatura	°C	1	131,31	1,60
		2	132,62	1,29
Vapore acqueo	% Vol	1	9,80	0,28
O ₂	% Vol	1	11,14	0,25
CO ₂	% Vol	1	9,58	0,31
		2	3,63	0,22
CO	mg/Nm ³	1	130,22	3,57
		2	40,83	2,09
NO _x	mg/Nm ³	1	215,14	6,25
		2	68,50	3,79
SO ₂	mg/Nm ³	1	237,39	6,15
		2	81,38	3,79

Tabella 9 Valori di riferimento ottenuti durante la Sessione n. 3

SESSIONE 4				
Grandezza	Unità di misura	Assetto	Valore	Incertezza estesa <i>U</i>
Velocità	m/s	1	16,23	0,61
		2	22,71	0,85
Temperatura	°C	1	131,51	1,61
		2	132,87	1,29
Vapore acqueo	% Vol	1	9,99	0,28
O ₂	% Vol	1	10,84	0,25
CO ₂	% Vol	1	9,08	0,32
		2	3,73	0,23
CO	mg/Nm ³	1	205,60	5,34
		2	42,32	2,23
NO _x	mg/Nm ³	1	224,40	6,47
		2	75,70	4,18
SO ₂	mg/Nm ³	1	309,36	7,86
		2	117,63	5,61

Tabella 10 Valori di riferimento ottenuti durante la Sessione n. 4

Si riportano di seguito i tracciati per O₂, CO₂, CO, NO, NO₂, NO_x ed SO₂ ottenuti nelle varie campagne condotte.

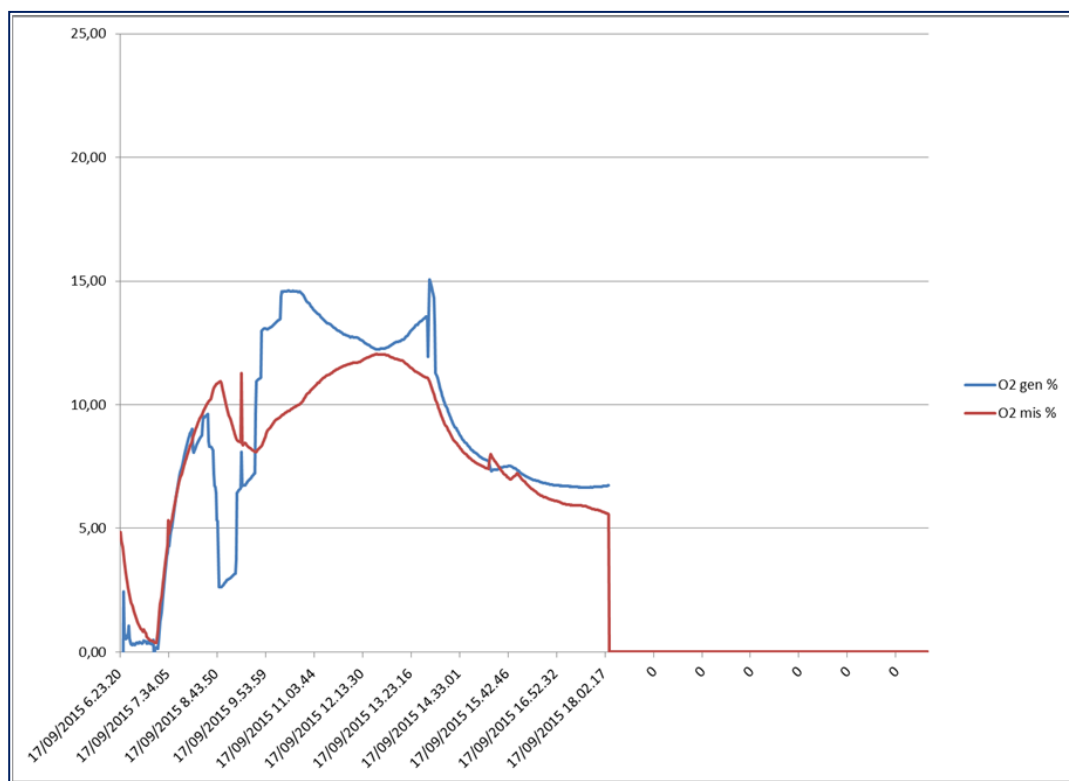


Figura 10 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di O₂ - Sessione 1

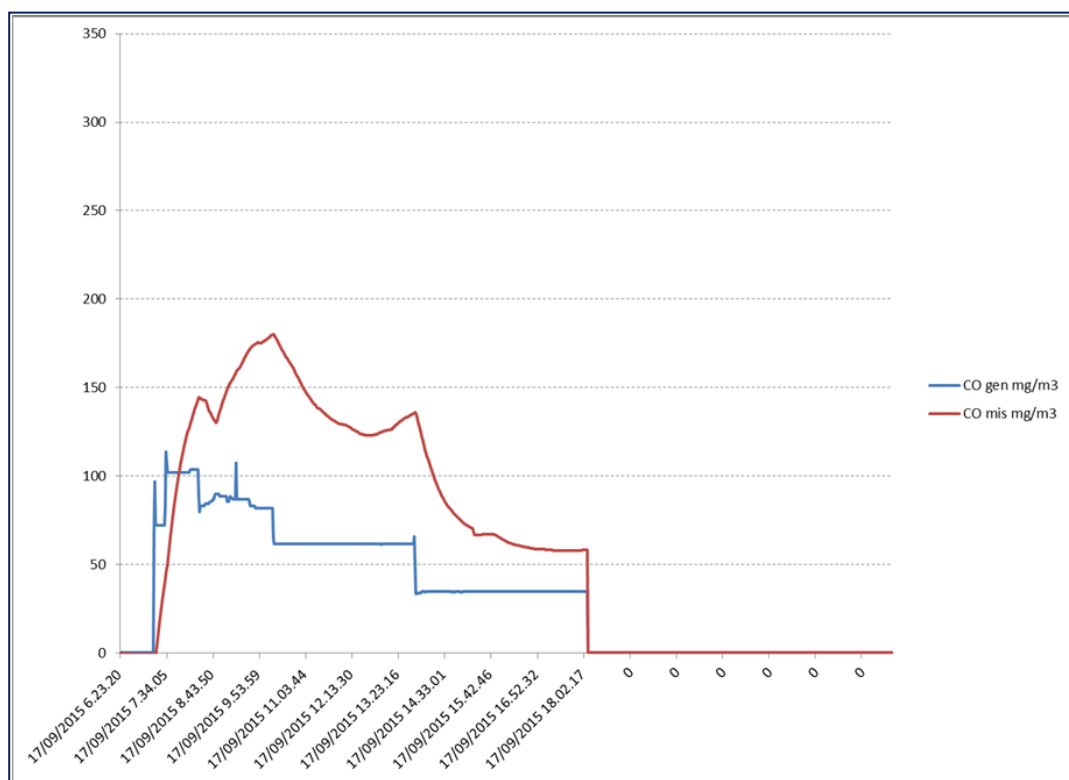


Figura 11 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di CO - Sessione 1



Figura 12 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di CO₂ - Sessione 1

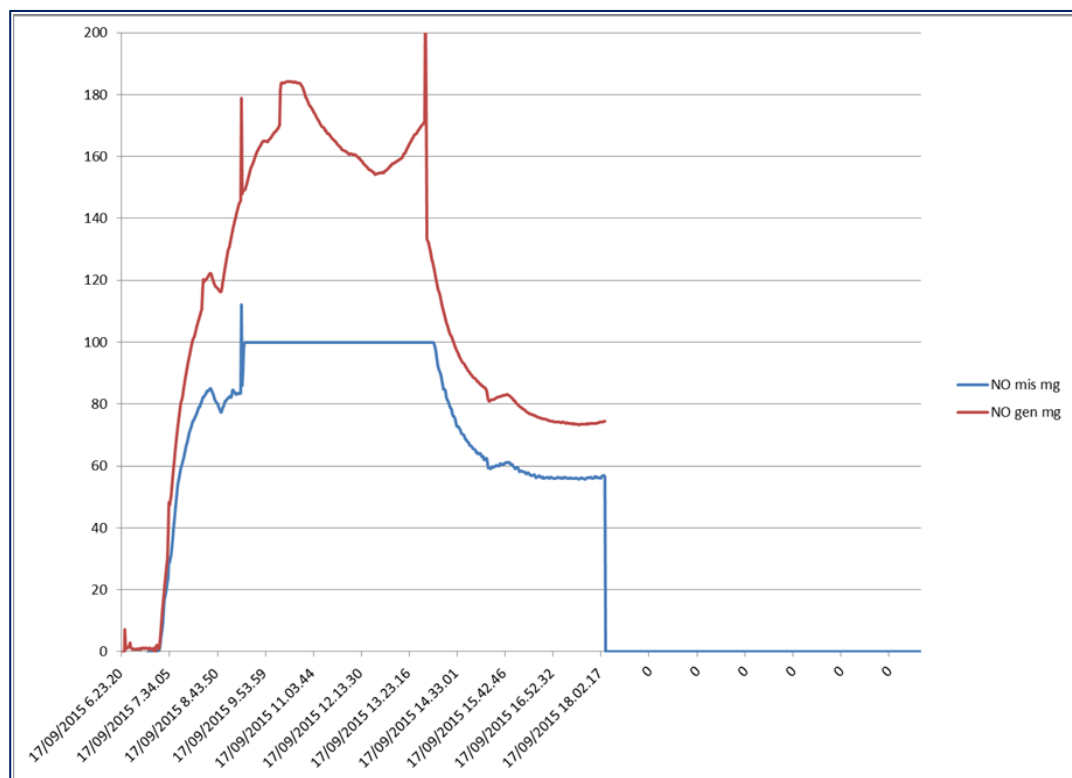


Figura 13 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO - Sessione 1

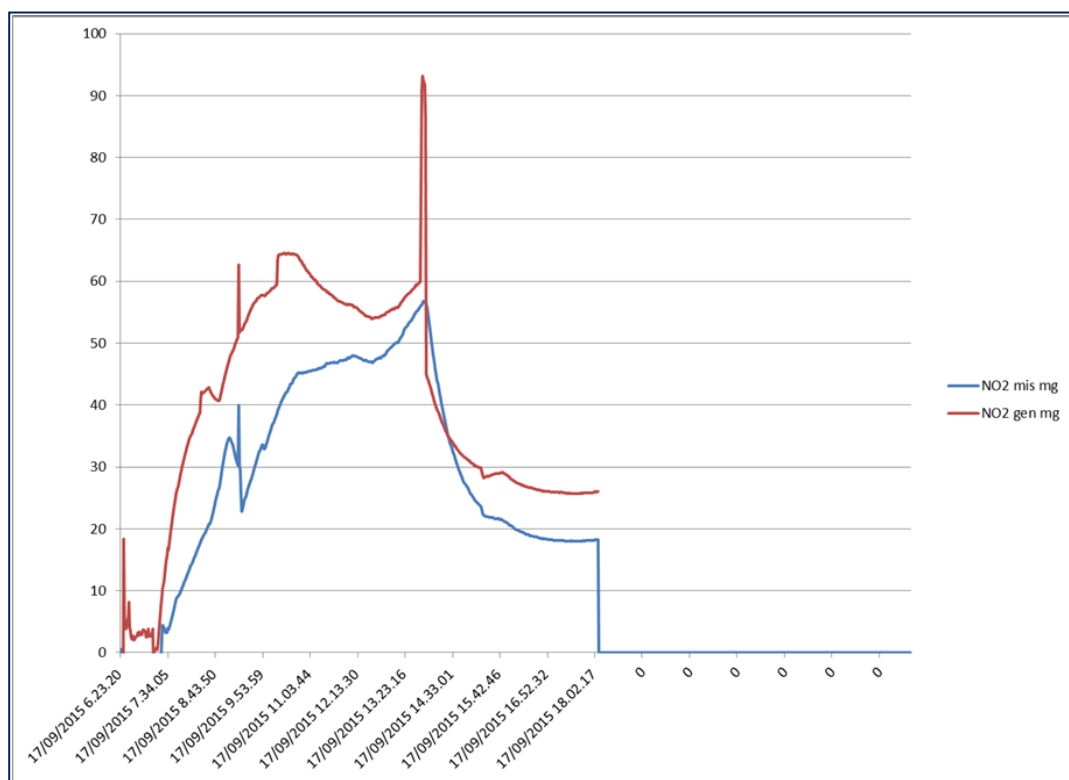


Figura 14 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO₂ - Sessione 1

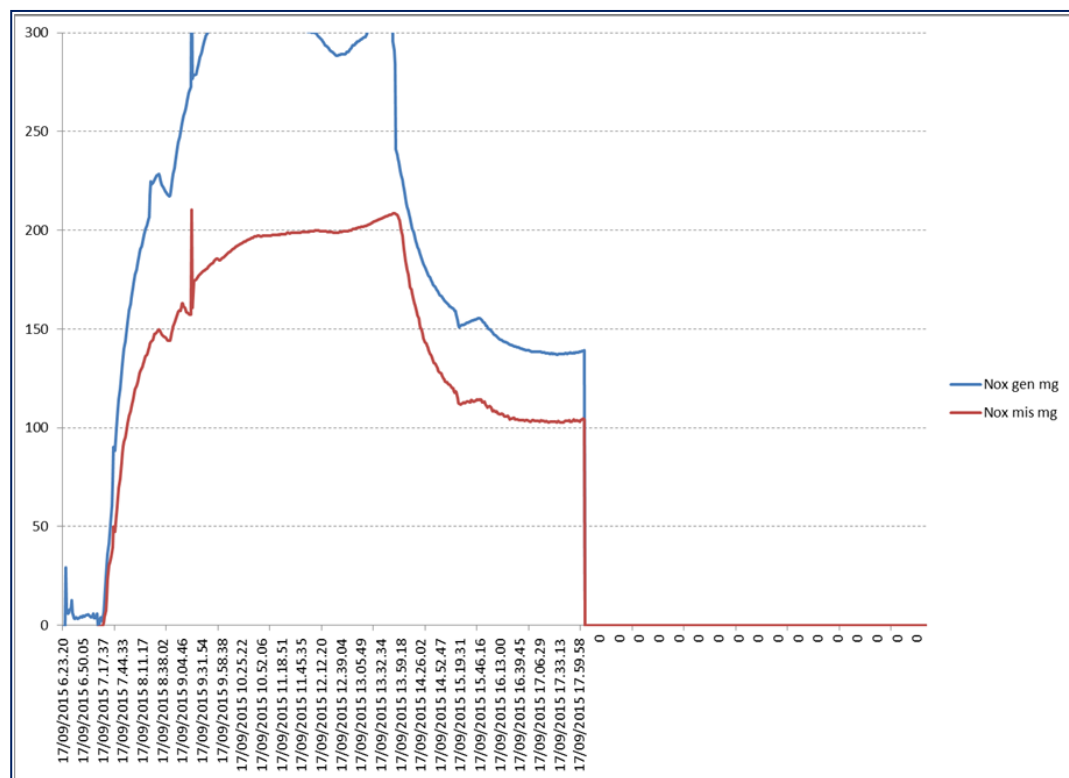


Figura 15 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO_x - Sessione 1

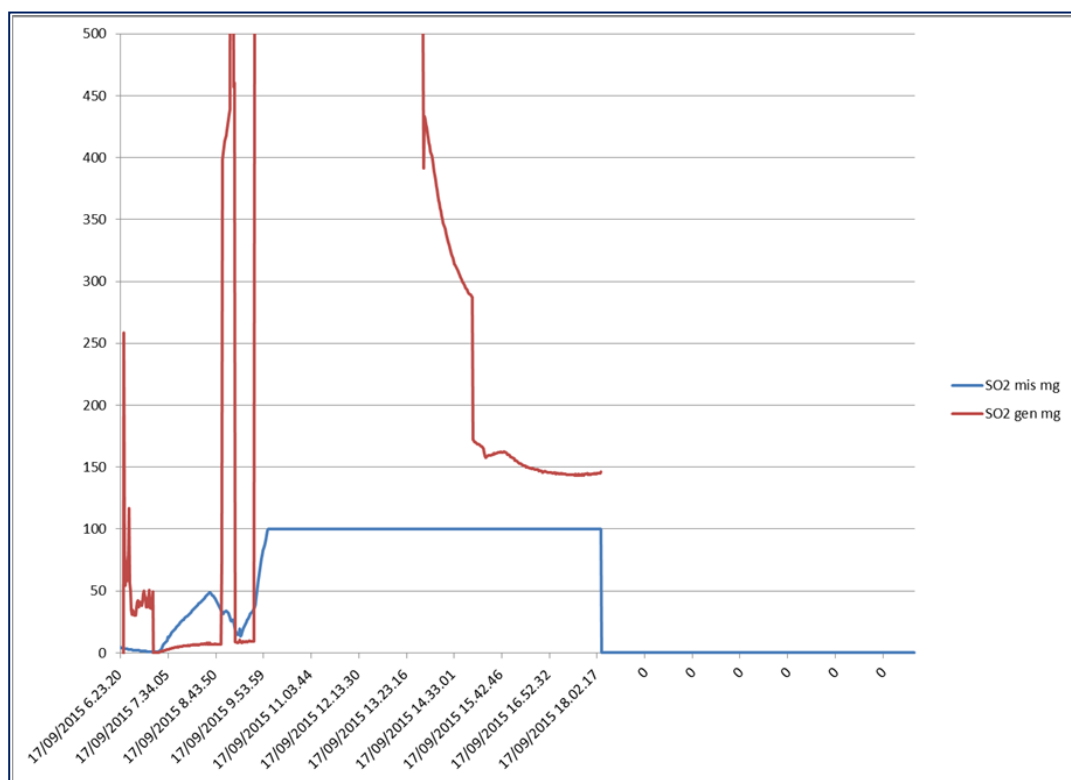


Figura 16 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di SO₂ - Sessione 1

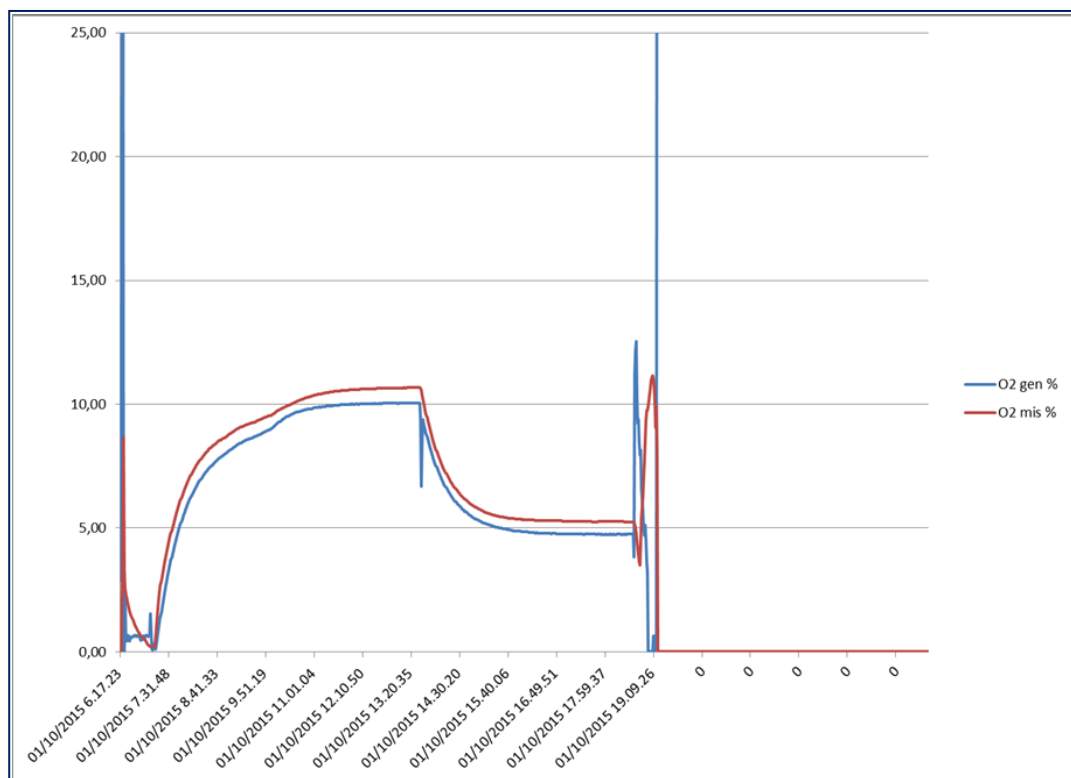


Figura 17 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di O₂ - Sessione 2

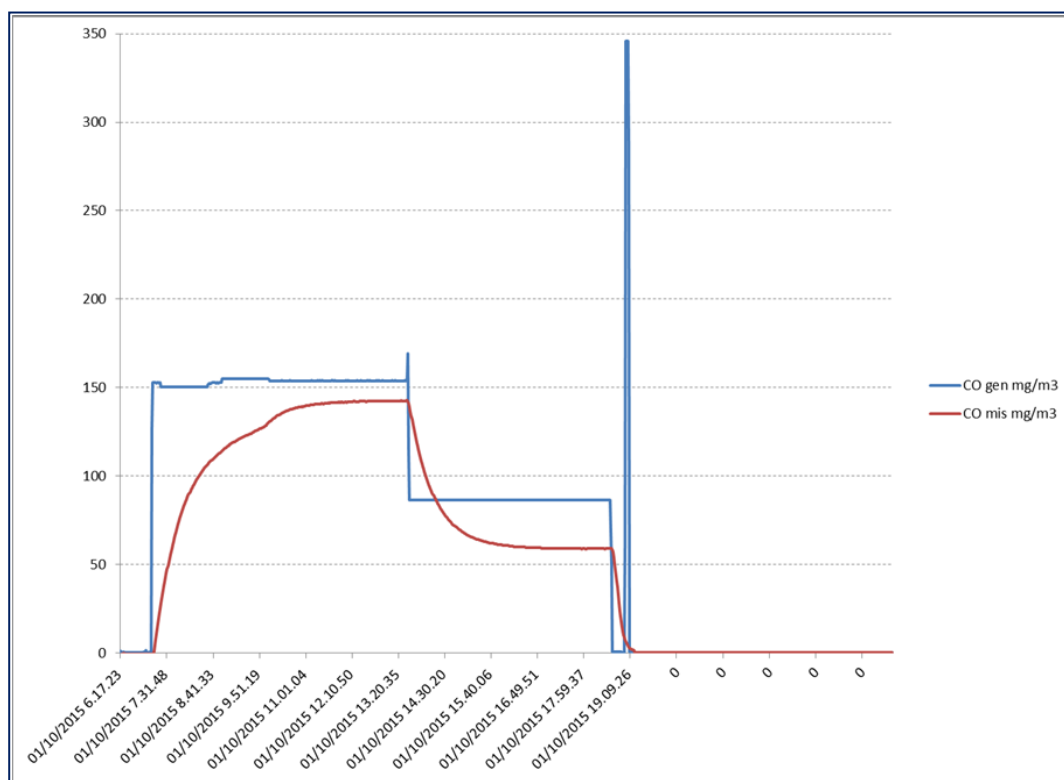


Figura 18 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di CO - Sessione 2

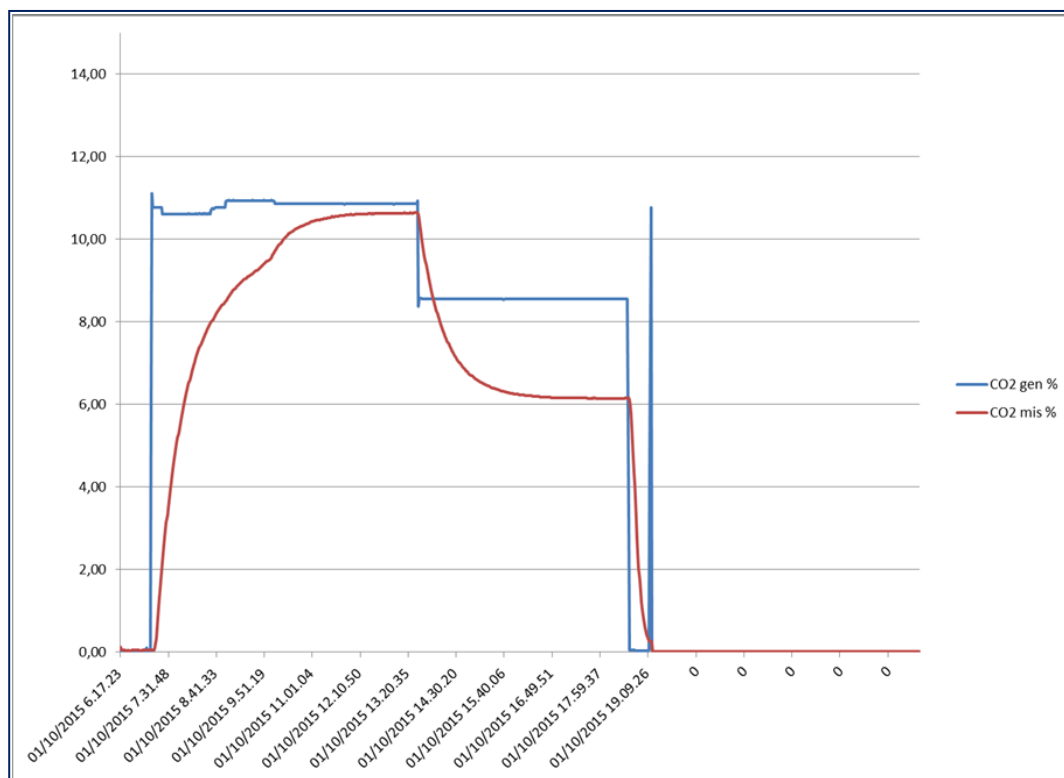


Figura 19 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di CO₂ - Sessione 2

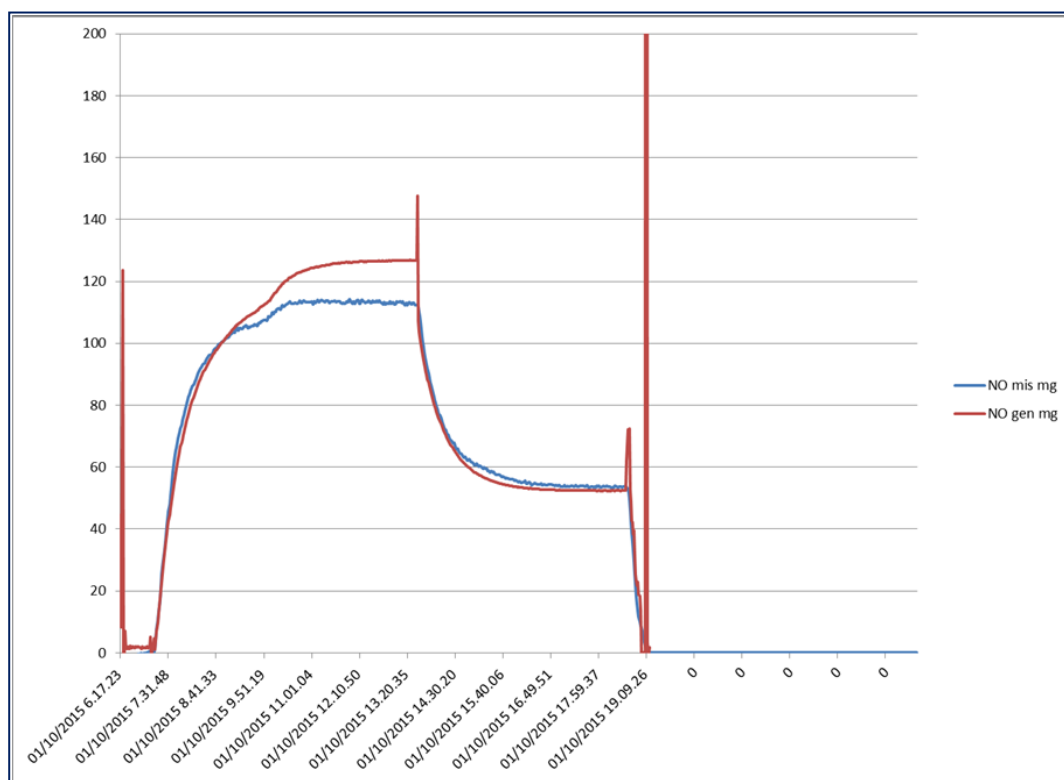


Figura 20 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO - Sessione 2

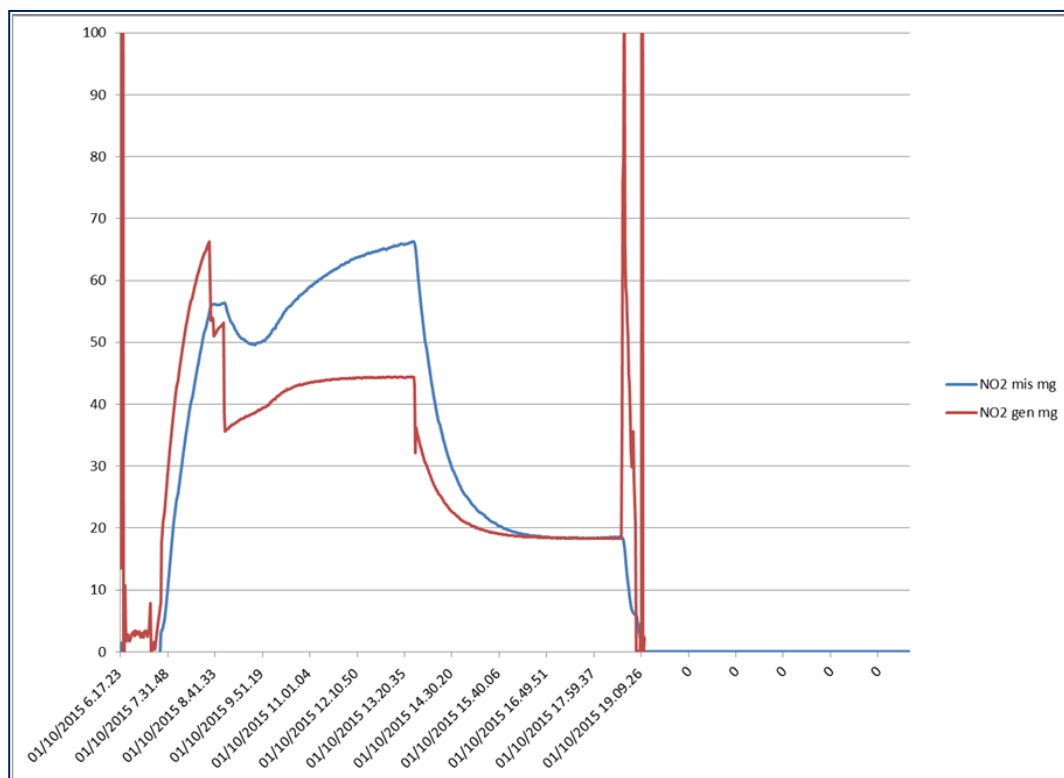


Figura 21 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO₂ - Sessione 2

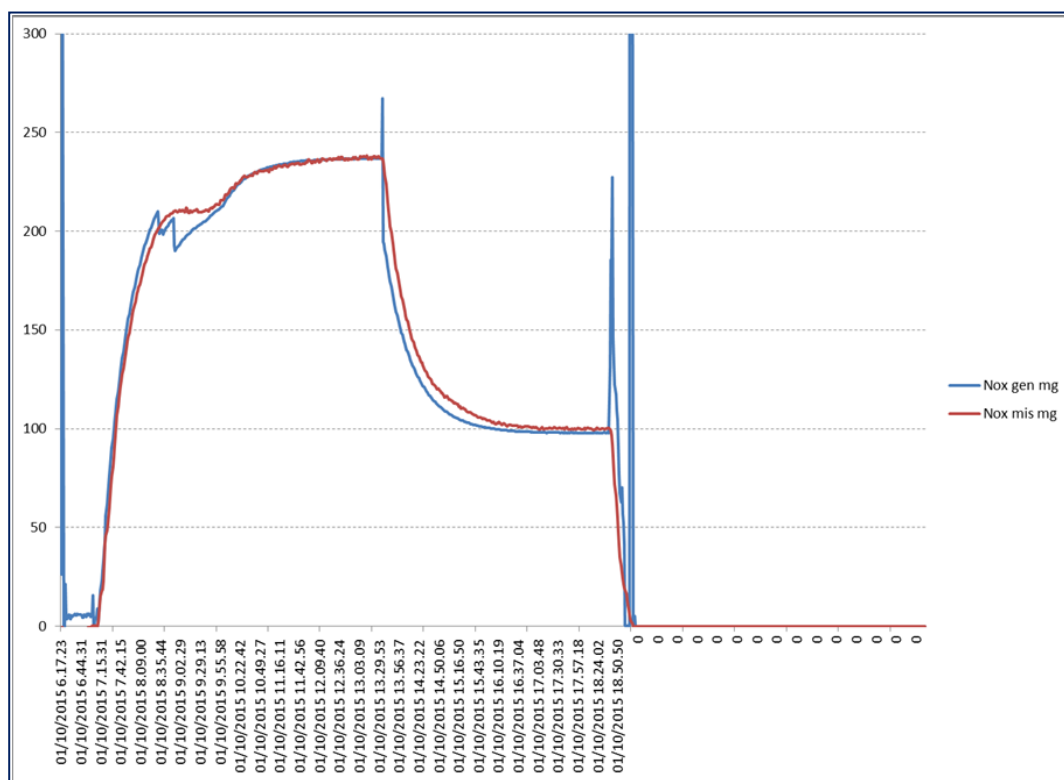


Figura 22 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO_x - Sessione 2

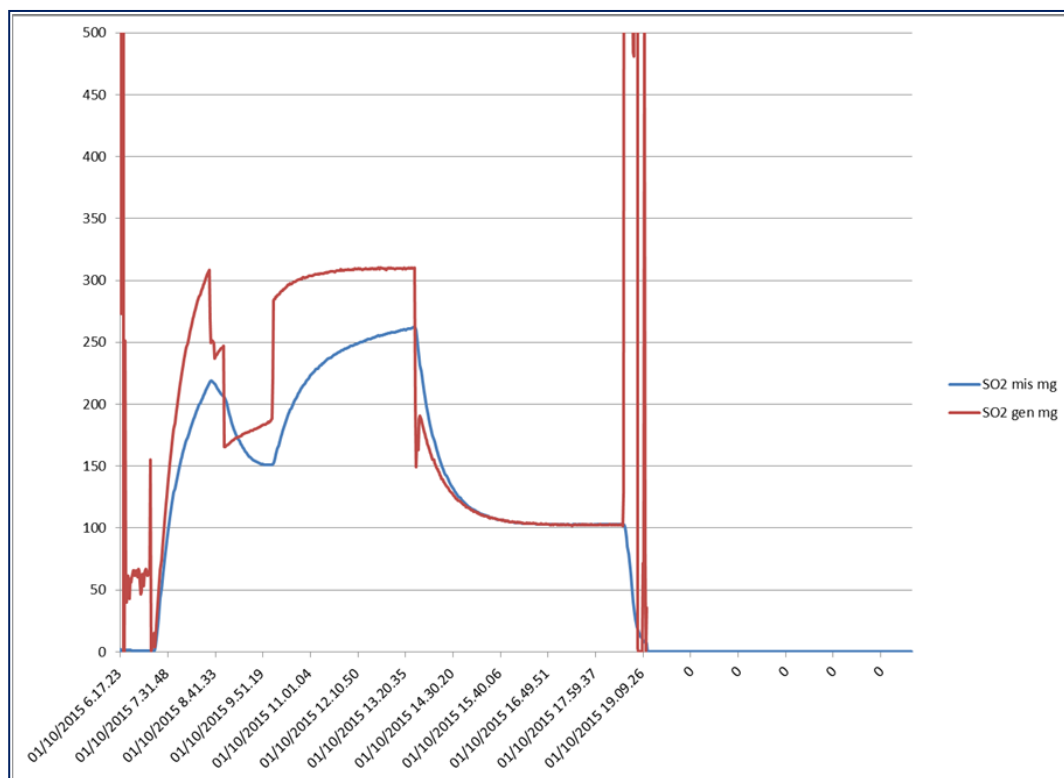


Figura 23 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di SO₂ - Sessione 2

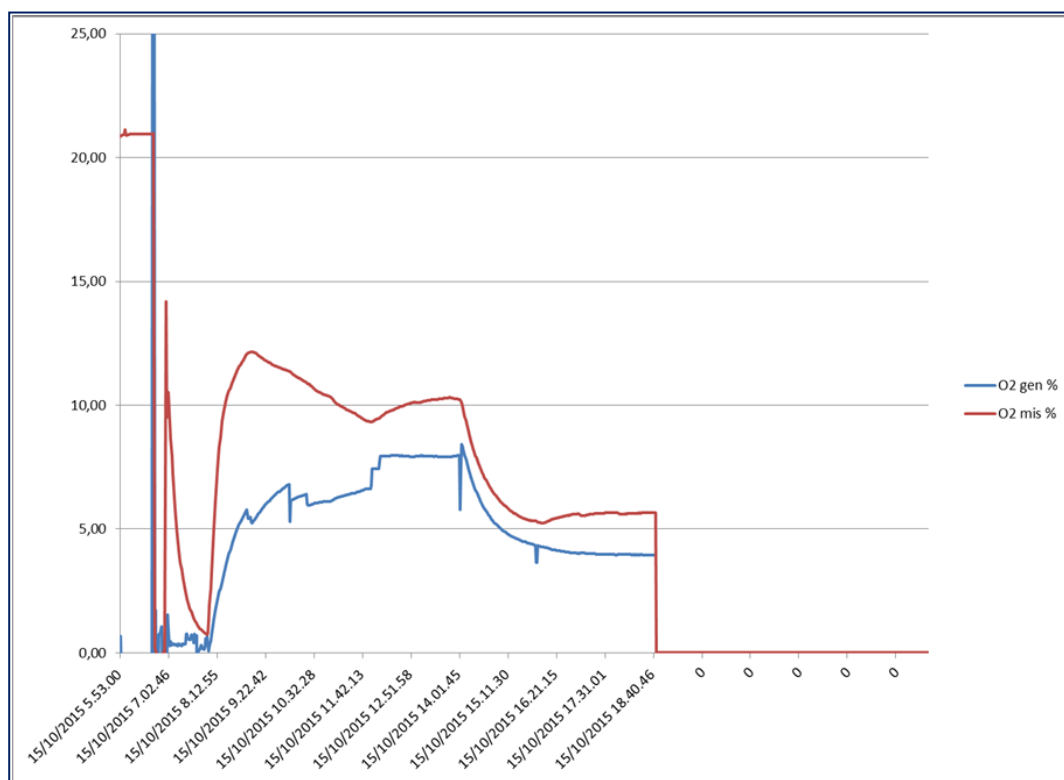


Figura 24 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di O₂ - Sessione 3

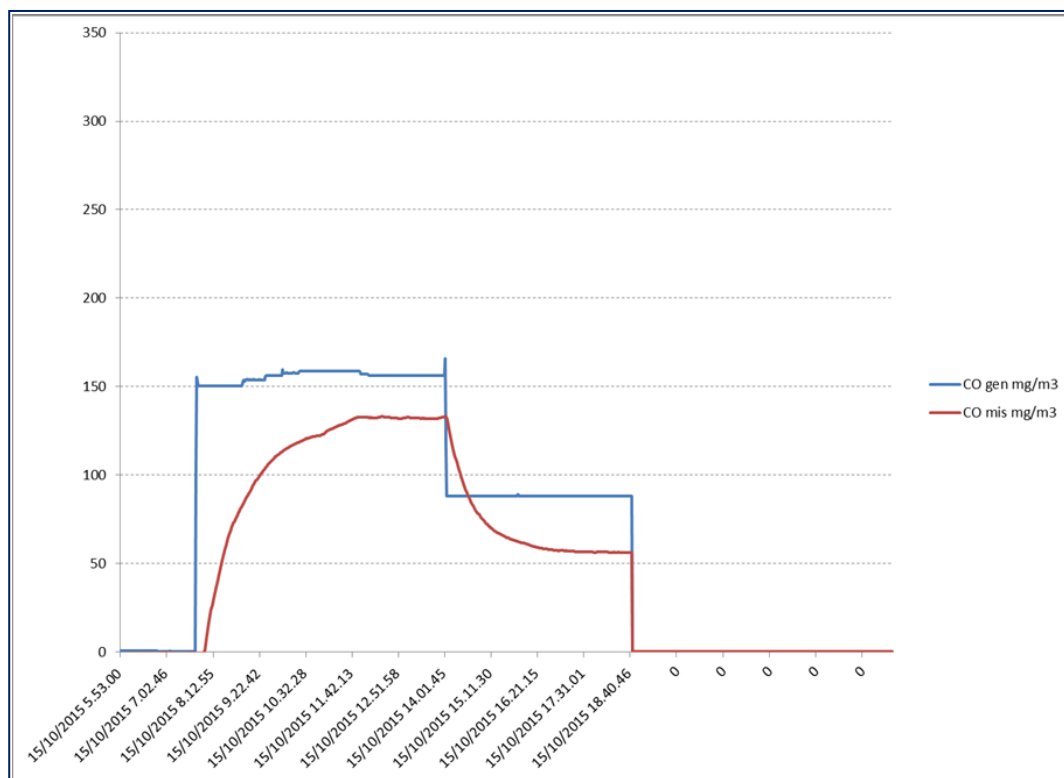


Figura 25 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di CO - Sessione 3

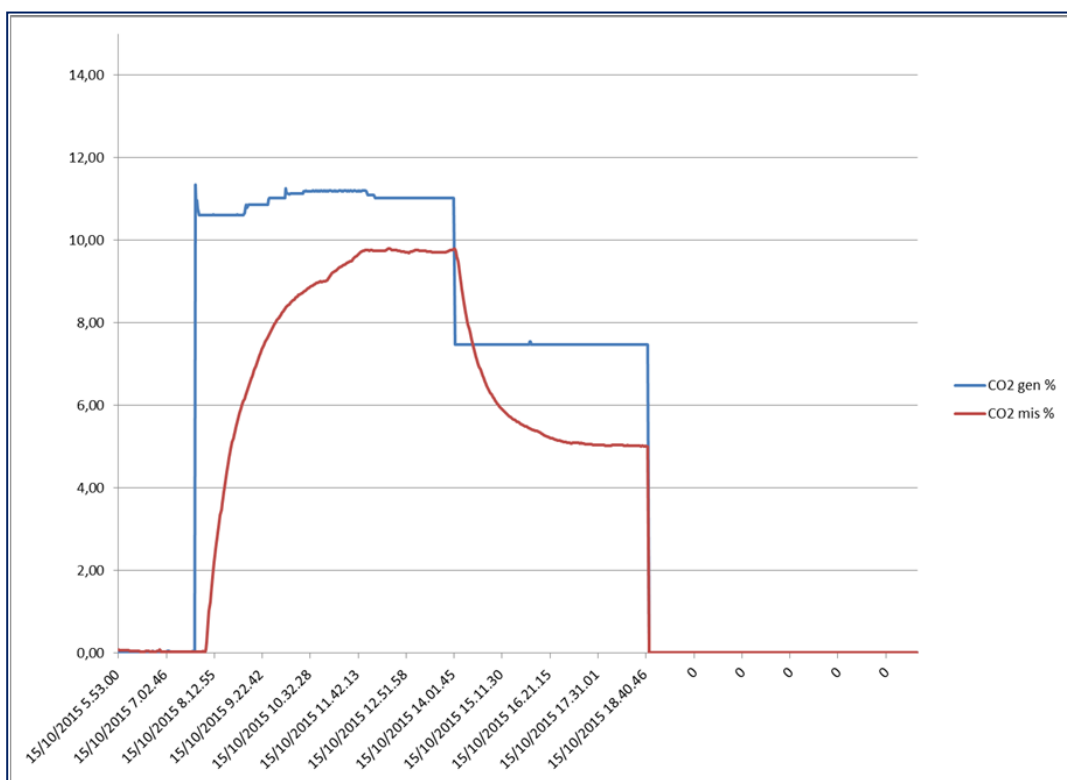


Figura 26 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di CO₂ - Sessione 3

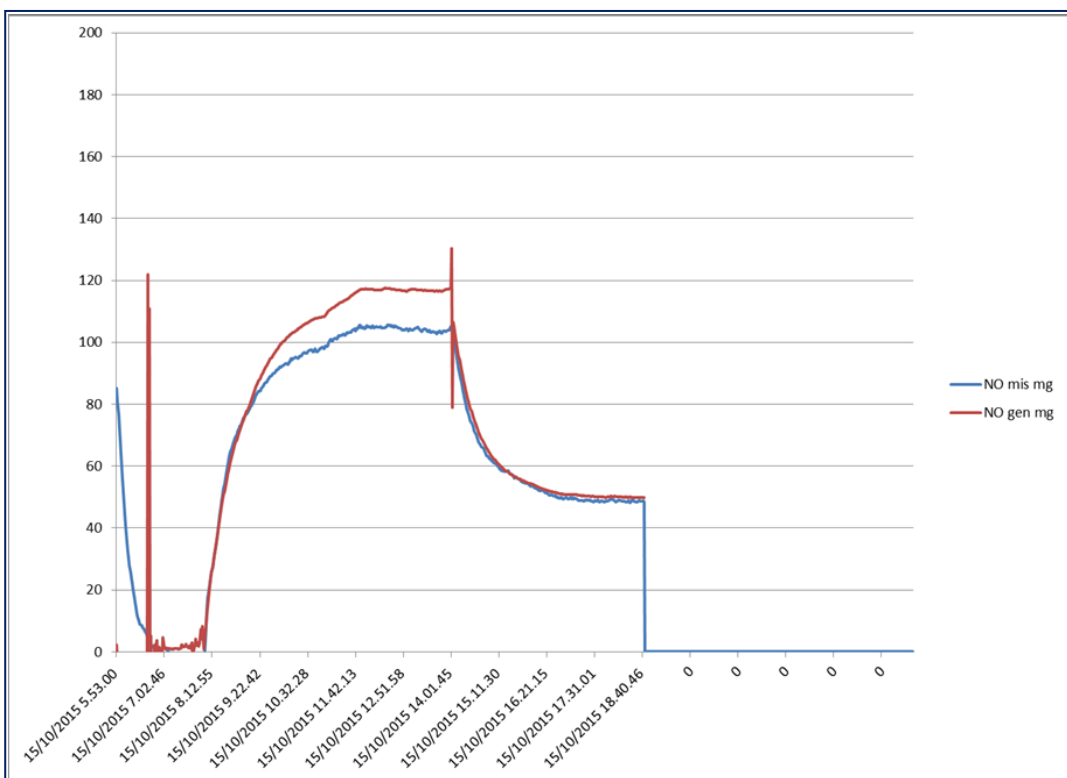


Figura 27 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO - Sessione 3

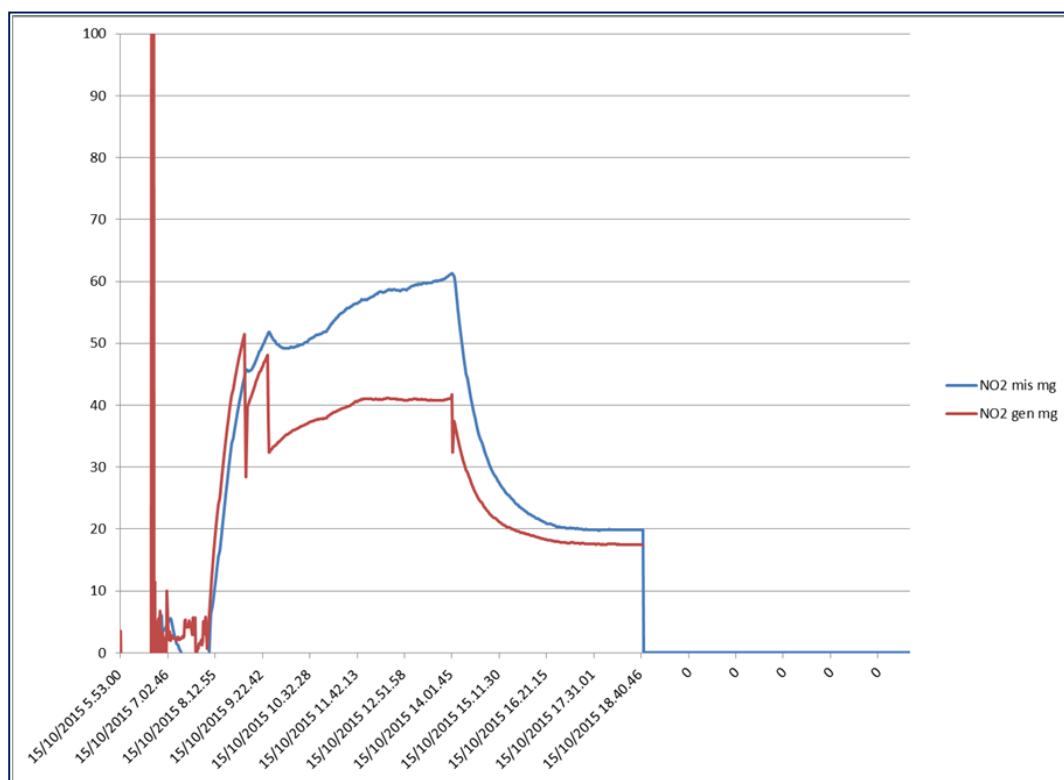


Figura 28 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO₂ - Sessione 3

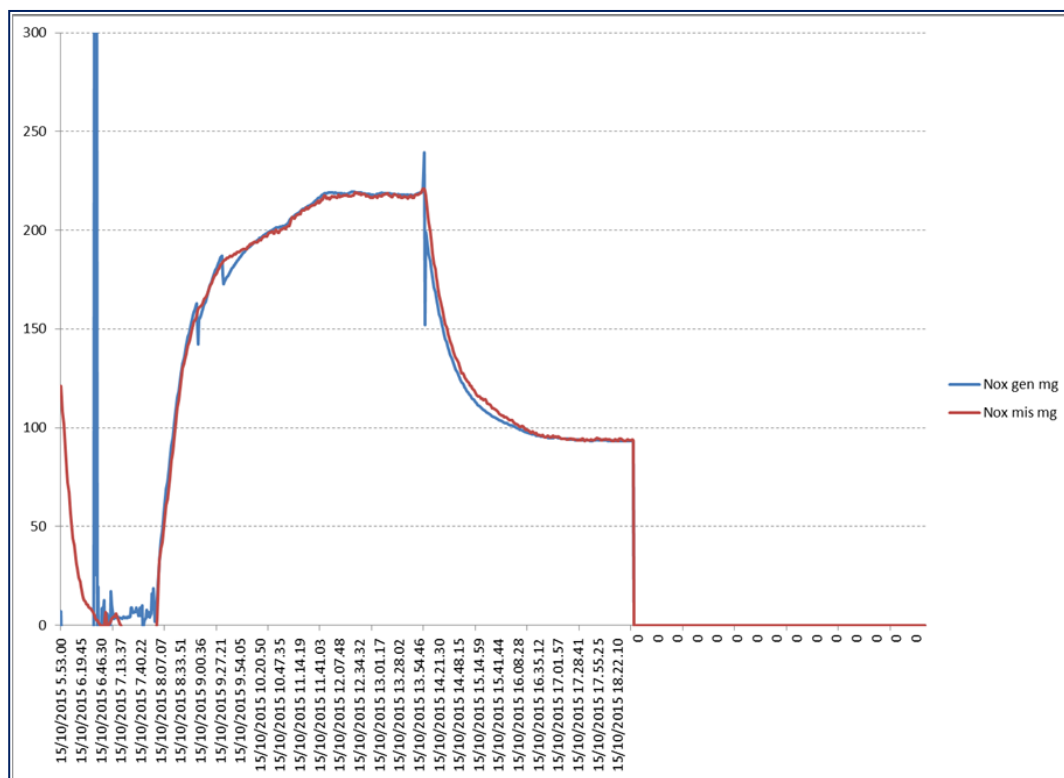


Figura 29 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO_x - Sessione 3

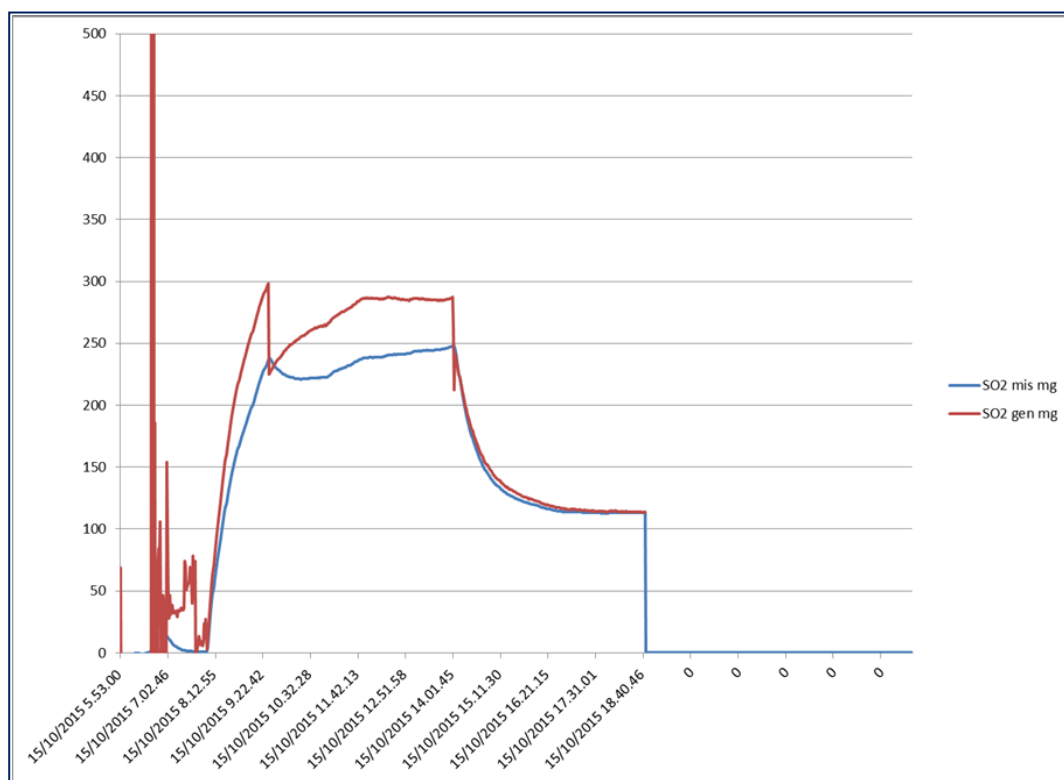


Figura 30 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di SO₂ - Sessione 3

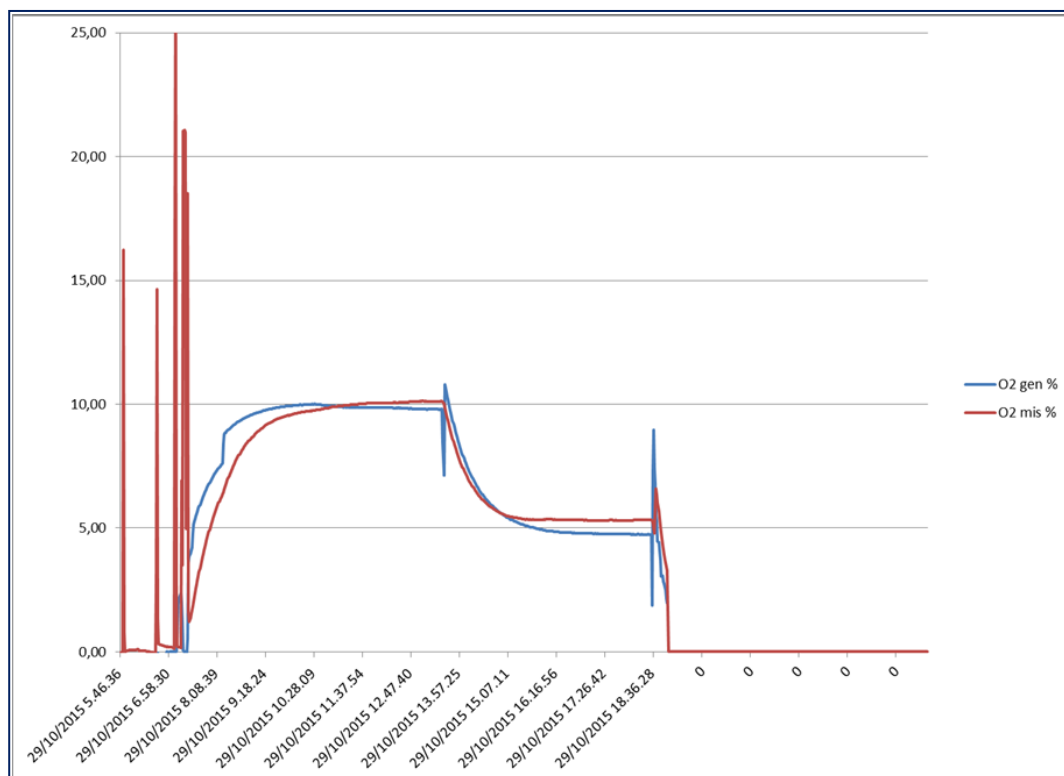


Figura 31 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di O₂ - Sessione 4

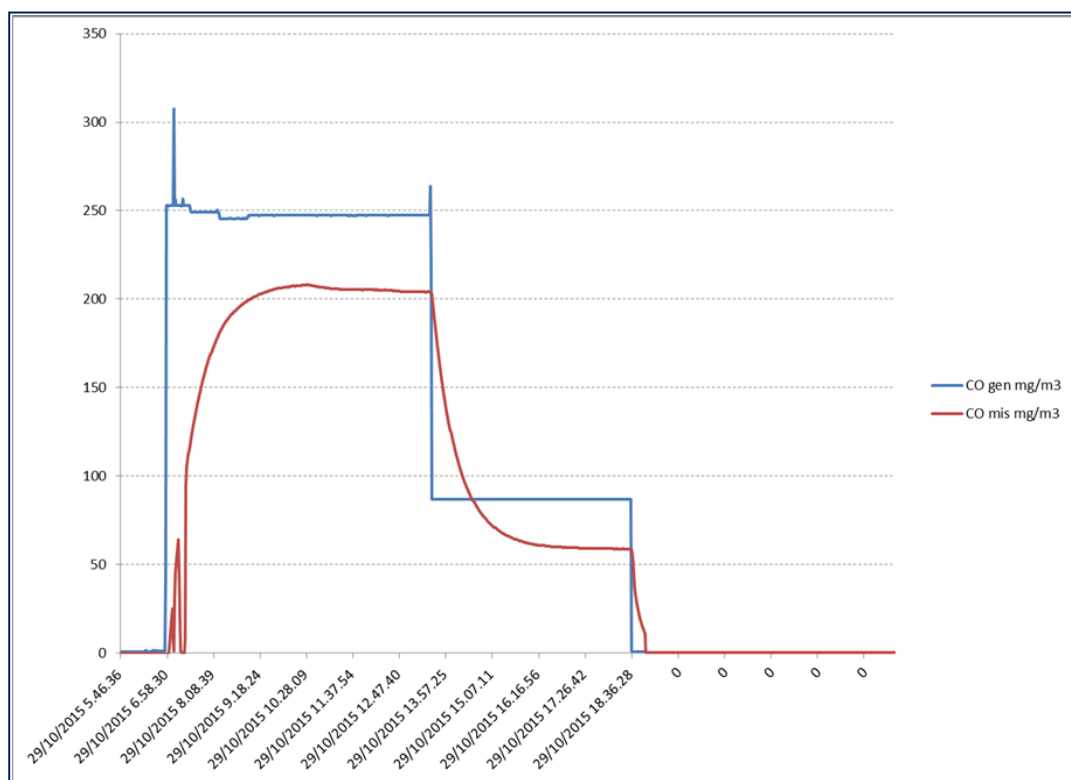


Figura 32 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di CO - Sessione 4

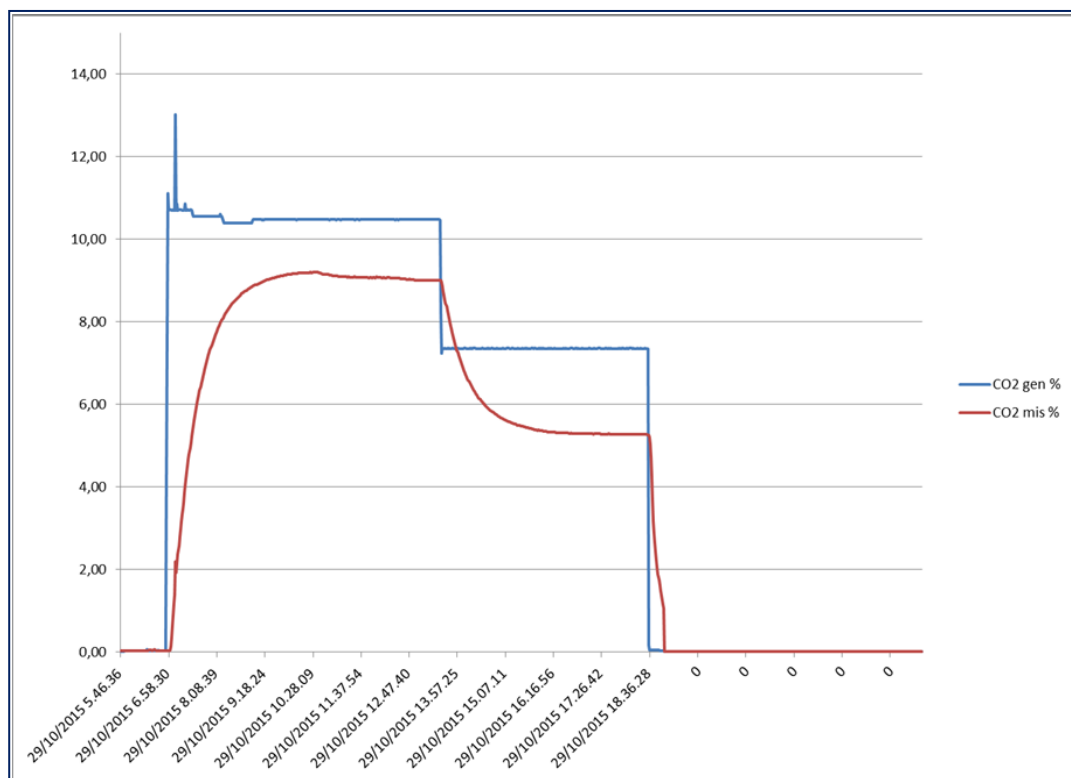


Figura 33 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di CO₂ - Sessione 4

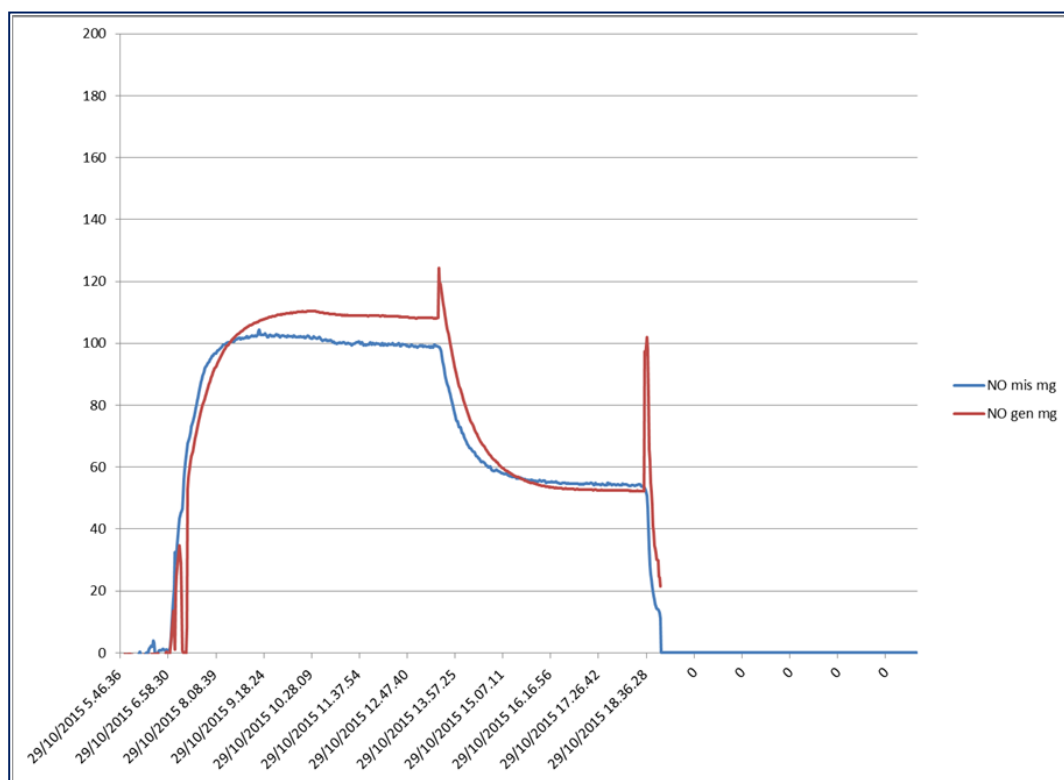


Figura 34 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO - Sessione 4

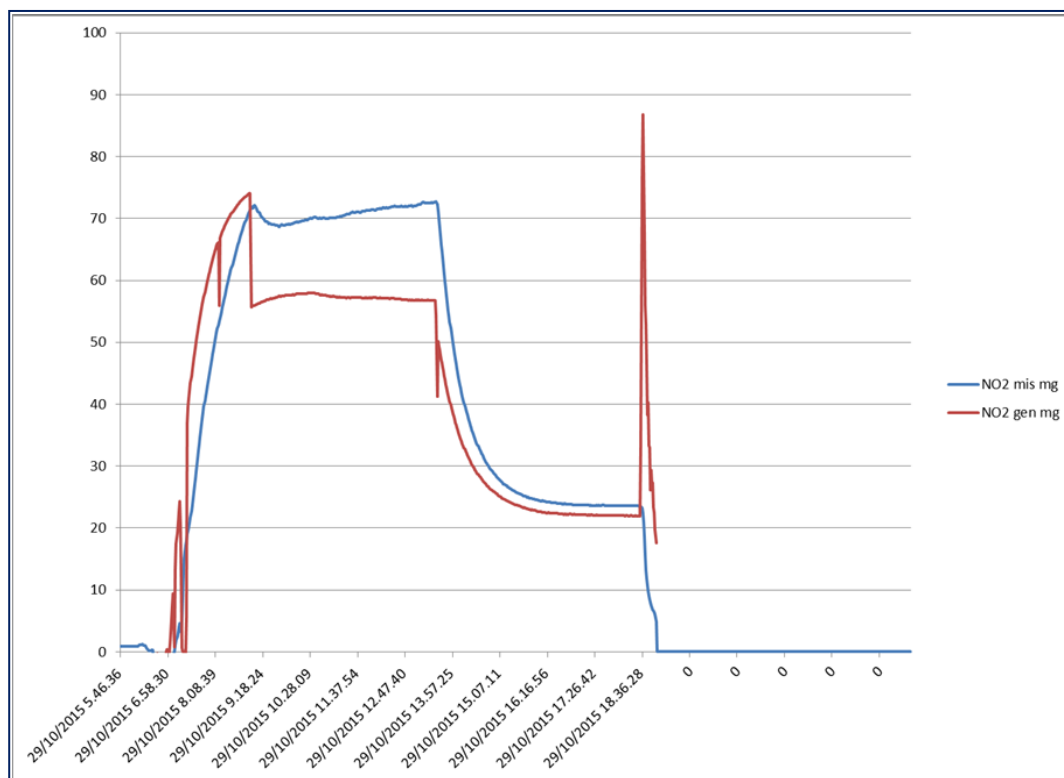


Figura 35 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO₂ - Sessione 4

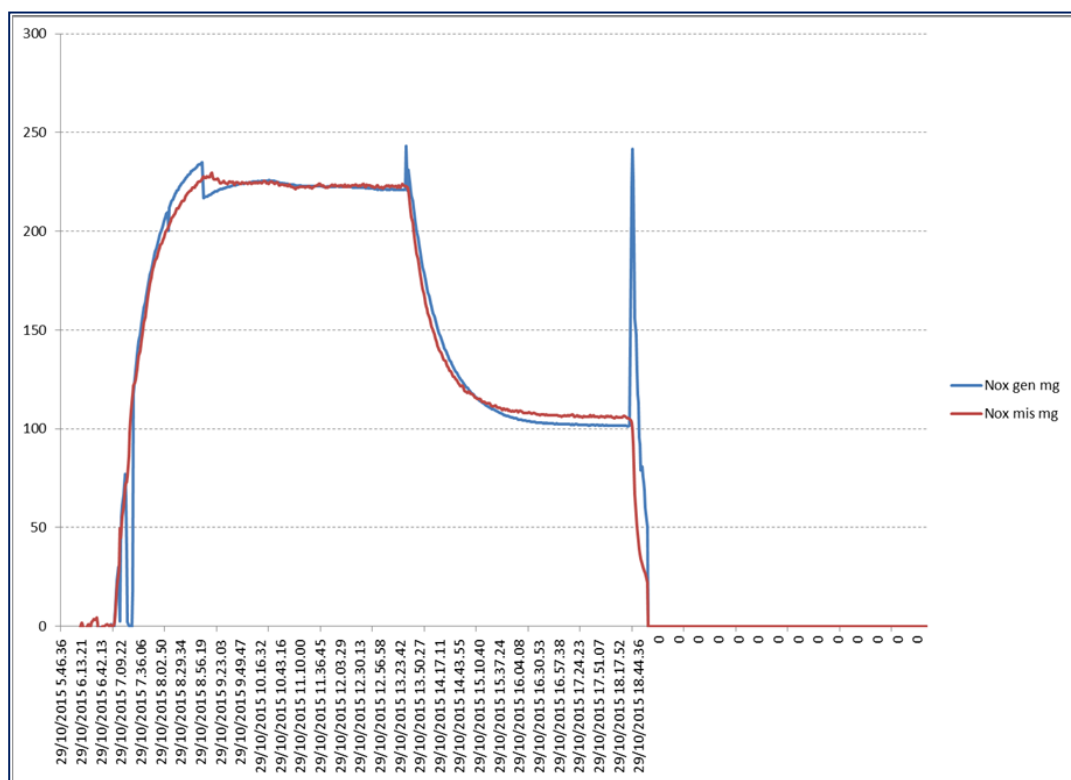


Figura 36 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di NO_x - Sessione 4

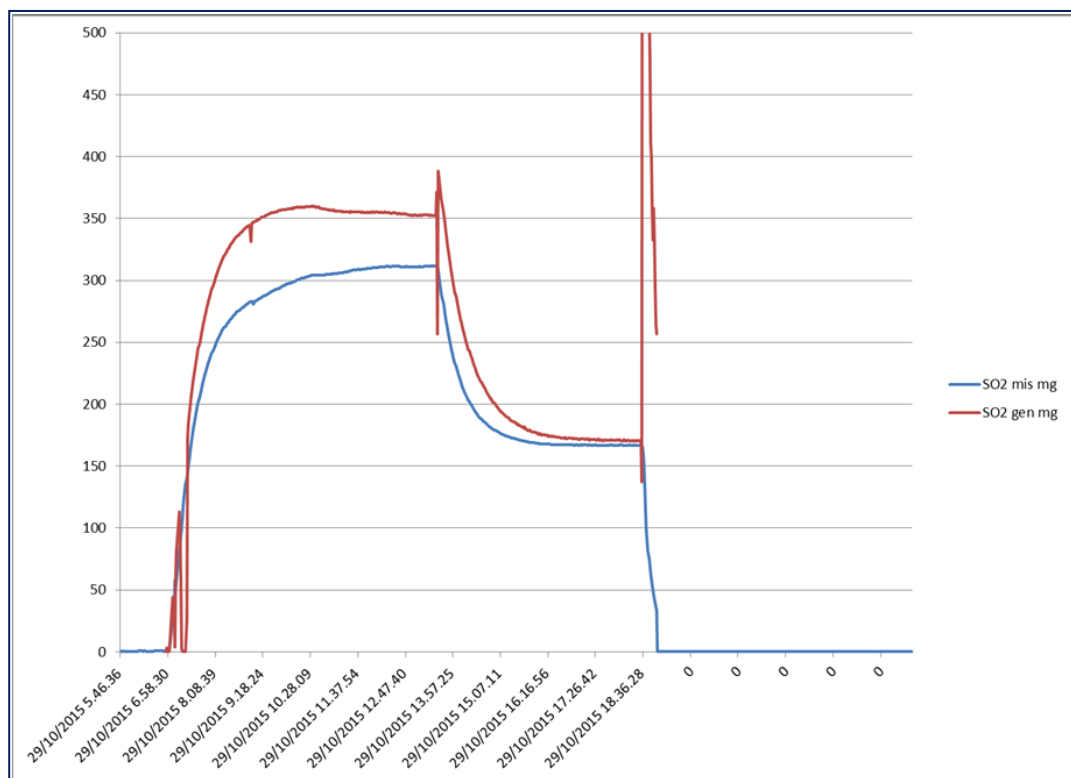


Figura 37 – Andamento orario delle concentrazioni generate e misurate di SO₂ - Sessione 4

Si può notare che le sessioni 1 e 3 sono caratterizzate da valori meno 'costanti' dei valori di riferimento nell'intervallo di tempo della prova. Ciò è presumibilmente dovuto sia al carattere sperimentale ed innovativo dell'attività e alla conseguente necessità di acquisizione di confidenza da parte del personale coinvolto, sia ad un'oggettiva complessità della gestione della prova stessa.

Ad esempio, l'osservazione diretta delle attività di campionamento svolte dai laboratori partecipanti ha evidenziato, ai fini della valutazione dei valori di riferimento, un fattore critico nella sigillatura dei singoli bocchelli. Spesso è stata osservata una significativa rientrata di aria durante le fasi di montaggio e smontaggio dei sistemi di campionamento. Tale problematica è stata affrontata, sin dalla prima sessione, sia adottando maggior cura nelle istruzioni fornite alle squadre, sia apportando alcune modifiche al protocollo tecnico.

Un'altra evidenza significativa è nel comportamento dei composti NO ed NO₂. Si è notato (si veda ad esempio Figura 34, Figura 35, Figura 36) che mentre il rapporto tra le concentrazioni generate e quelle misurate per NO era sempre maggiore di uno, per l'NO₂ tale rapporto era invertito, ovvero si è osservata una concentrazione di biossido di azoto più alta di quella attesa. Se, invece, si esprime il rapporto tra le concentrazioni generate e misurate in termini di ossidi totali di azoto (NO_x), tali valori coincidono con ottima approssimazione. Tale evidenza mostra chiaramente il fenomeno di ossidazione del monossido di azoto in biossido di azoto, anche se in termini quantitativi più alti di quanto ci si potesse aspettare.

Relativamente al biossido di zolfo (SO₂), le prove sperimentali hanno mostrato valori di riferimento inferiori rispetto a quanto atteso. Tale comportamento sembrerebbe indicare la formazione di triossido di zolfo (SO₃), la cui presenza, tuttavia, non essendo prevista attività di monitoraggio, non è stato possibile confermare.

L'adozione di un circuito sperimentale come il LOOP consente di simulare meglio, per questo tipo di campagne, condizioni dinamiche prossime a quelle che si verificano in condizioni reali ed impossibili da conseguire utilizzando solo i materiali di riferimento.

6 MODALITÀ DI ELABORAZIONE STATISTICA DEI DATI E CRITERI DI ACCETTABILITÀ DEI RISULTATI

I dati analitici restituiti dai laboratori partecipanti al confronto interlaboratorio sono stati sottoposti ad una verifica preliminare alla costituzione della base statistica, al fine di verificare la presenza di evidenti errori non imputabili alle attività di misura e di acquisire eventuali informazioni mancanti e necessarie alla completa valutazione dei risultati.

Sulla base dei risultati è stata costituita una complessa banca dati che ha consentito, introducendo comandi che legano in automatico diversi fogli di calcolo e limitano al massimo l'inserimento manuale dei dati (e quindi eventuali errori), una più rapida elaborazione statistica.

In accordo al Protocollo Tecnico, sono state elaborate statisticamente le "migliori stime" riportate dai laboratori.

Per ciascun parametro di interesse, i risultati delle misure, eventualmente nei diversi assetti impiantistici, sono stati rappresentati graficamente.

La valutazione dell'accettabilità dei dati di ciascun laboratorio è stata effettuata sulla base dei punteggi di z-score (z), calcolato secondo la Eq.1, in accordo alle norme ISO 13528:2015 e UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010.

$$z = \frac{X_{LAB} - X_{RM}}{\hat{\sigma}_{obiettivo}} \quad [Eq.1]$$

dove:

X_{LAB} = miglior stima riportata dal laboratorio, relativa alla proprietà di interesse

X_{RM} = valore di riferimento della proprietà di interesse

$\hat{\sigma}_{obiettivo}$ = scarto tipo obiettivo

Poiché i laboratori hanno partecipato a sessioni di misura diverse temporalmente e caratterizzate da valori di riferimento specifici per le proprietà di interesse (anch'essi diversi da sessione a sessione), è stato necessario procedere ad una "normalizzazione" dei risultati delle misure di ciascun laboratorio.

Conseguentemente l'Eq.1 è stata modificata come riportato in Eq.2 tenendo conto di tale normalizzazione (Eq.3).

$$z = \frac{X_{LAB-norm} - 1}{\hat{\sigma}_{obiettivo}} \quad [Eq.2]$$

dove

$$X_{LAB-norm} = \frac{X_{LAB}}{X_{RM}} \quad [Eq.3]$$

Per i laboratori che hanno misurato nella stessa sessione temporale, i valori "normalizzati" $X_{LAB-norm}$ sono stati calcolati rispetto al valore di riferimento di ciascuna proprietà d'interesse specifico della loro sessione.

Quale scarto obiettivo ($\hat{\sigma}_{obiettivo}$) sono stati utilizzati i seguenti valori:

Velocità / Temperatura	0,05 (5 %)
------------------------	------------

Vapore acqueo / Ossigeno	0,05 (5 %)
CO – CO ₂	0,05 (5 %)
NO _x – SO ₂	0,1 (10%)

Al fine di un mero confronto sono stati comunque calcolati per ogni proprietà di interesse i valori di z-score anche con riferimento a tutti i valori di scarto obiettivo ipotizzati in sede di protocollo tecnico (5, 10 e 15 %).

Sono stati adottati i seguenti criteri di accettabilità degli z-score:

$ z \leq 2$	Accettabile
$2 < z \leq 3$	Discutibile
$ z > 3$	Non Accettabile

7 RISULTATI DELLA PRIMA CAMPAGNA

7.1 PARAMETRI MISURATI

Non tutte le 19 squadre partecipanti hanno misurato l'intera serie dei parametri disponibili a concentrazione nota nella miscela gassosa generata dall'impianto LOOP. Inoltre alcune squadre hanno eseguito più misure dello stesso parametro utilizzando diversi metodi o strumenti.

In Tabella 11 è riportato, per ogni parametro di interesse, il numero di squadre che ha effettuato la prova e il numero complessivo di misure eseguite. Le relative percentuali sono illustrate in Figura 38.

PARAMETRO	SQUADRE	MISURE
V	19	19
T	19	19
H ₂ O	19	19
O ₂	19	20
CO ₂	17	17
CO	19	19
NO _x	19	21
NO	5	5
NO ₂	5	5
SO ₂	18	22

Tabella 11 – Numero di misure eseguite per i vari parametri

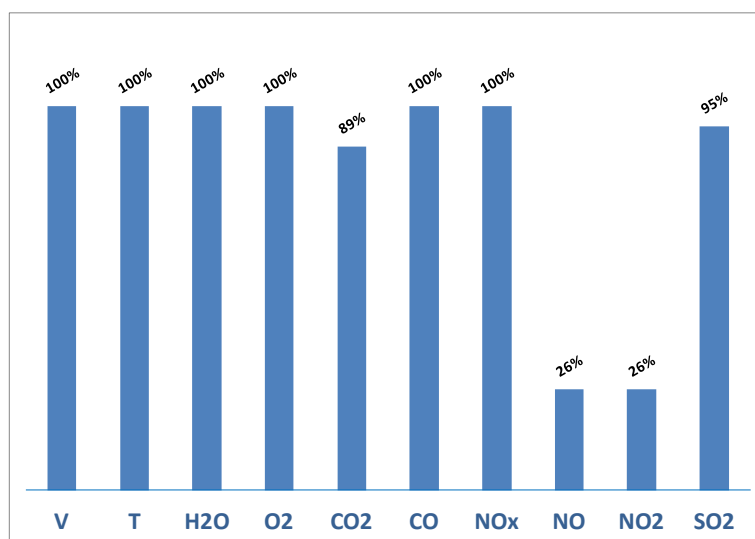


Figura 38 – Percentuale di squadre che hanno misurato i parametri di interesse

7.2 METODI ANALITICI

In Tabella 12 è riportato il riepilogo dei metodi analitici utilizzati dalle 19 squadre che hanno partecipato alla prima campagna di interconfronto per la misura dei parametri d'interesse, con le relative codifiche usate per le successive elaborazioni.

PARAMETRO	CODICE METODO	PRINCIPIO DI MISURA	NORMA DI RIFERIMENTO
VELOCITA'	V-1	Misura Delta P con tubo di Pitot	UNI EN ISO 16911-1:2013
	V-2	Misura Delta P con tubo di Pitot	UNI 10169:2001
TEMPERATURA	T-1	Termocoppia	UNI EN ISO 16911-1:2013
	T-2	Termocoppia	UNI 10169:2001
VAPORE ACQUEO	H ₂ O-1	Condensazione/ adsorbimento su gel di silice e determinazione gravimetrica	UNI EN 14790:2006
	H ₂ O-2	-	UNI 10169:2001
O ₂	O ₂ -1	Sensore paramagnetico	UNI EN 14789:2006
	O ₂ -2	Celle elettrochimiche	
CO ₂	CO ₂ -1	NDIR	ISO 12039:2001
	CO ₂ -2	NDIR	UNI EN 15058:2006
CO	CO-1	NDIR	UNI EN 15058:2006
	CO-2	NDIR	ISO 12039:2001
	CO-3	Celle elettrochimiche	
NO _x	NO _x -1	Chemiluminescenza	UNI EN 14792:2006
	NO _x -2	Chemiluminescenza	UNI 10878:2000
	NO _x -3	Celle elettrochimiche	
	NO _x -4	Assorbimento in KMnO ₄ - Cl	ISTISAN 98/2
NO	NO-1	Chemiluminescenza	UNI EN 14792:2006
	NO-2	Chemiluminescenza	UNI 10878:2000
	NO-3	Celle elettrochimiche	
NO ₂	NO ₂ -1	Chemiluminescenza	UNI EN 14792:2006
	NO ₂ -2	Chemiluminescenza	UNI 10878:2000
	NO ₂ -3	Celle elettrochimiche	
SO ₂	SO ₂ -1	NDIR	UNI 10393:1995
	SO ₂ -2	Assorbimento in H ₂ O ₂ - Cl	UNI EN 14791:2006
	SO ₂ -3	Celle elettrochimiche	
	SO ₂ -4	Assorbimento in KMnO ₄ - Cl	ISTISAN 98/2

Tabella 12 – Elenco metodi utilizzati durante la prima campagna di interconfronto

Nel caso di squadre che hanno eseguito due prove in parallelo per la misura dello stesso parametro utilizzando diversi metodi o applicando lo stesso metodo ma usando strumenti differenti, per identificare la seconda misura il codice identificativo della squadra è stato replicato con il suffisso “-bis”.

Si può osservare che la situazione è abbastanza omogenea ed i principi di misura utilizzati dai vari laboratori sono in linea generale piuttosto simili. Una maggiore variabilità si riscontra solo per la misura degli Ossidi di Zolfo.

Nei paragrafi seguenti è riportato, per ciascun parametro, il riepilogo dei metodi utilizzati dalle squadre partecipanti, con l'indicazione delle relative percentuali.

7.2.1 Velocità

Per la determinazione della velocità tutte le squadre hanno utilizzato lo stesso principio, ossia la misura del Delta P con il tubo di Pitot.

La differenza principale consiste nella norma di riferimento utilizzata.

Si evidenzia che la maggior parte dei laboratori, come rappresentato in Figura 39, ha utilizzato la norma di riferimento UNI EN ISO 16911-1:2013, mentre una parte minoritaria ha utilizzato la precedente norma UNI 10169:2001, ormai superata e sostituita dalla UNI EN ISO 16911-1:2013.

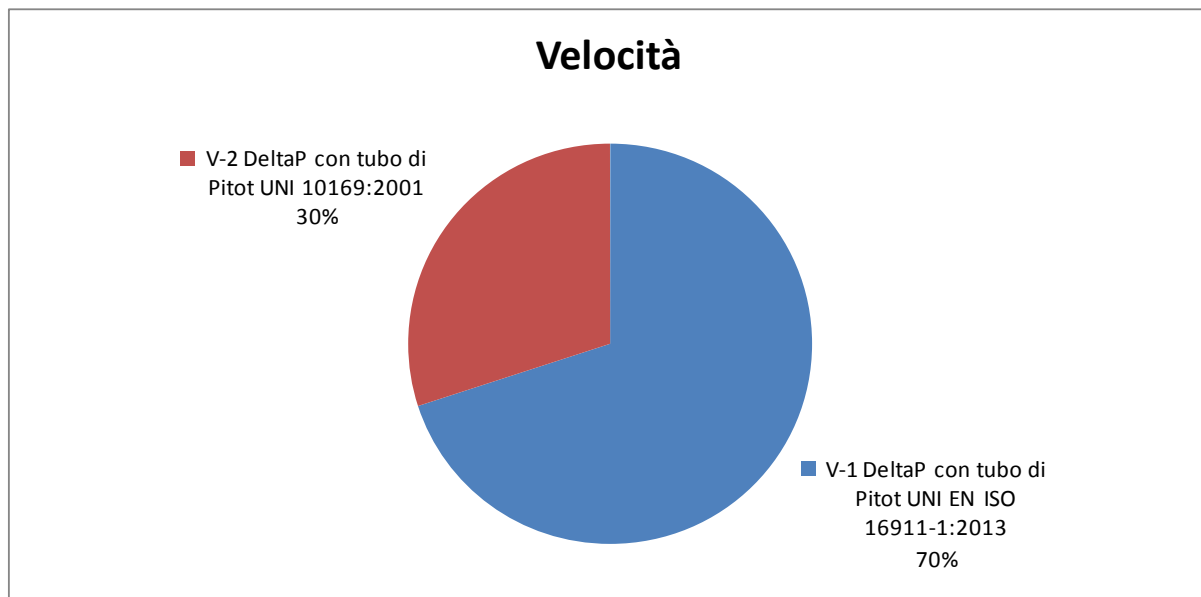


Figura 39 – VELOCITA' – Distribuzione percentuale dei metodi utilizzati

In Tabella 13 è riportato il dettaglio dei metodi utilizzati per la misura di velocità dalle varie squadre, nelle quattro sessioni.

VELOCITA'				
LABORATORIO	Sessione	Codice metodo	Principio di misura	Norma
SQ-01	3	V-1	DeltaP con tubo di Pitot	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-02	3	V-1	DeltaP con tubo di Pitot	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-03	3	V-2	DeltaP con tubo di Pitot	UNI 10169:2001 integrato con UNI EN ISO 16911-1
SQ-03 bis	3	---	---	---
SQ-04	1	V-1	DeltaP con tubo di Pitot	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-05	1	V-1	DeltaP con tubo di Pitot	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-07	4	V-1	DeltaP con tubo di Pitot	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-08	4	V-1	DeltaP con tubo di Pitot	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-09	2	V-1	DeltaP con tubo di Pitot	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-10	1	V-1	DeltaP con tubo di Pitot	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-10 bis	1	---	---	---
SQ-11	3	V-2	DeltaP con tubo di Pitot	UNI 10169:2001
SQ-12	4	V-2	DeltaP con tubo di Pitot	UNI 10169:2001
SQ-13	2	V-1	DeltaP con tubo di Pitot	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-13 bis	2	V-1	DeltaP con tubo di Pitot	UNI EN ISO 16911-1:2013

VELOCITA'				
LABORATORIO	Sessione	Codice metodo	Principio di misura	Norma
SQ-14	1	V-2	DeltaP con tubo di Pitot	UNI 10169:2001
SQ-15	3	V-2	DeltaP con tubo di Pitot	UNI 10169:2001
SQ-16	3	V-1	DeltaP con tubo di Pitot	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-17	4	V-1	DeltaP con tubo di Pitot	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-18	2	V-1	DeltaP con tubo di Pitot	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-18 bis	2	---	---	---
SQ-19	4	V-2	DeltaP con tubo di Pitot	UNI 10169:2001
SQ-19 bis	2	---	---	---
SQ-20	1	V-1	DeltaP con tubo di Pitot	UNI EN ISO 16911-1:2013

Tabella 13 – VELOCITA' - Elenco metodi utilizzati dai laboratori

Si segnala che tutte le squadre hanno eseguito le misure di velocità con un solo affondamento nel punto centrale del condotto, come indicato da RSE, ad eccezione della squadra n.13 che ha invece ripetuto la misura due volte, una con due affondamenti della sonda (SQ-13) e l'altra con un solo affondamento nel punto centrale del condotto (SQ-13 bis).

7.2.2 Temperatura

Per la determinazione della temperatura tutte le squadre hanno utilizzato lo stesso principio, ossia la misura con termocoppia.

La differenza principale consiste nella norma di riferimento utilizzata.

La maggior parte dei laboratori, come rappresentato in Figura 40, ha utilizzato la norma di riferimento UNI EN ISO 16911-1:2013, mentre una parte minoritaria ha utilizzato la precedente norma UNI 10169:2001, ormai superata e sostituita dalla UNI EN ISO 16911-1:2013.

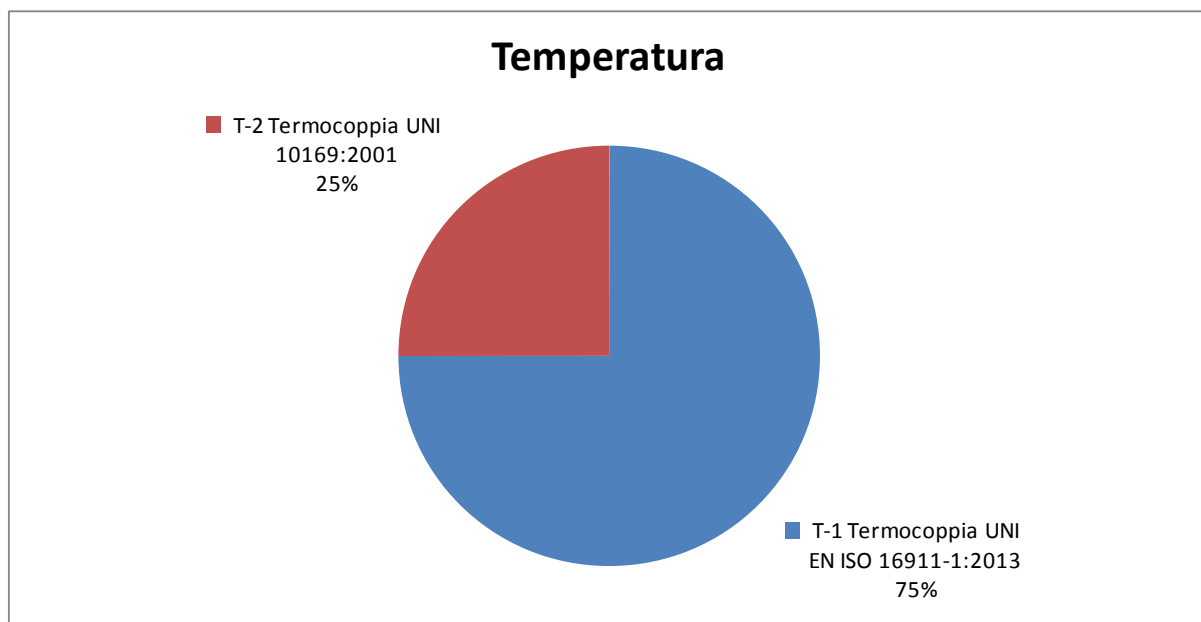


Figura 40 - TEMPERATURA – Distribuzione percentuale dei metodi utilizzati

In Tabella 14 è riportato il dettaglio dei metodi utilizzati per la misura di temperatura dalle varie squadre, nelle quattro sessioni.

TEMPERATURA				
LABORATORIO	Sessione	Codice metodo	Principio di misura	Norma
SQ-01	3	T-1	Termocoppia	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-02	3	T-1	Termocoppia	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-03	3	T-2	Termocoppia	UNI 10169:2001 integrato con UNI EN ISO 16911-1
SQ-03 bis	3	---	---	---
SQ-04	1	T-1	Termocoppia	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-05	1	T-1	Termocoppia	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-07	4	T-1	Termocoppia	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-08	4	T-1	Termocoppia	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-09	2	T-1	Termocoppia	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-10	1	T-1	Termocoppia	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-10 bis	1	---	---	---
SQ-11	3	T-2	Termocoppia	UNI 10169:2001
SQ-12	4	T-2	Termocoppia	UNI 10169:2001
SQ-13	2	T-1	Termocoppia	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-13 bis	2	T-1	Termocoppia	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-14	1	T-2	Termocoppia	UNI 10169:2001
SQ-15	3	T-1	Termocoppia	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-16	3	T-1	Termocoppia	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-17	4	T-1	Termocoppia	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-18	2	T-1	Termocoppia	UNI EN ISO 16911-1:2013
SQ-18 bis	2	---	---	---
SQ-19	4	T-2	Termocoppia	UNI 10169:2001
SQ-19 bis	2	---	---	---
SQ-20	1	T-1	Termocoppia	UNI EN ISO 16911-1:2013

Tabella 14 – TEMPERATURA - Elenco metodi utilizzati dai laboratori

7.2.3 Vapore acqueo

Per la determinazione della concentrazione di vapore acqueo nella miscela gassosa tutte le squadre hanno utilizzato il metodo manuale basato sulla tecnica di condensazione/adsorbimento su gel di silice e determinazione gravimetrica.

Il dettaglio è riportato Figura 41 e in Tabella 15.

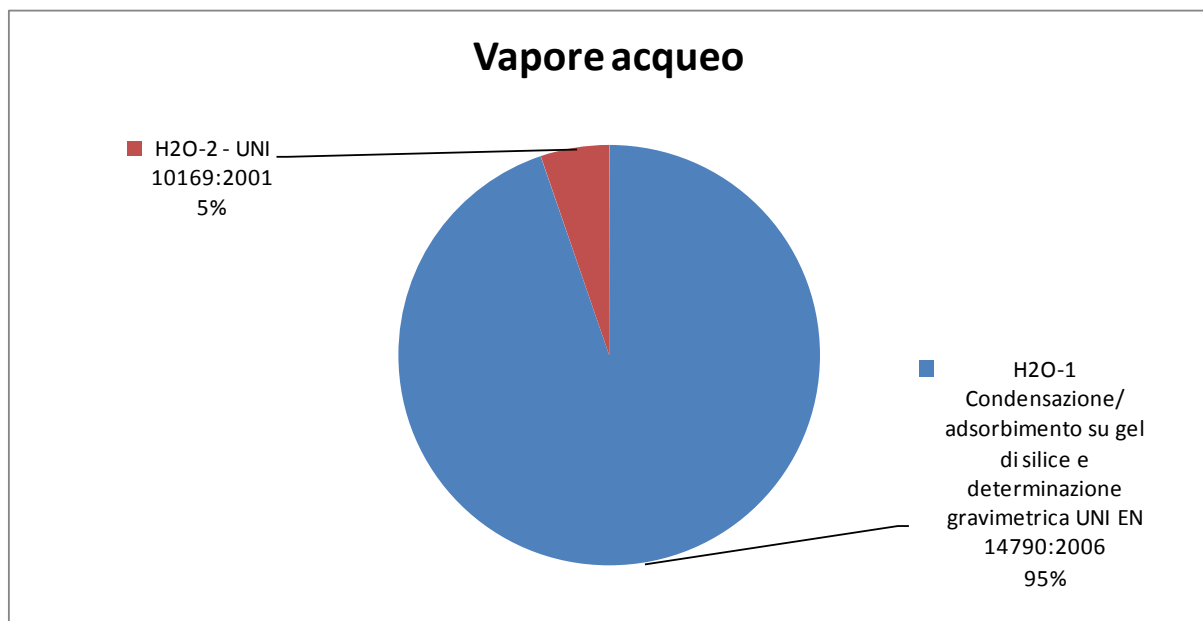


Figura 41 - VAPORE ACQUEO – Distribuzione percentuale dei metodi utilizzati

VAPORE ACQUEO				
LABORATORIO	Sessione	Codice metodo	Principio di misura	Norma
SQ-01	3	H ₂ O-1	Condensazione/ adsorbimento su gel di silice e determinazione gravimetrica	UNI EN 14790:2006
SQ-02	3	H ₂ O-1	Condensazione/ adsorbimento su gel di silice e determinazione gravimetrica	UNI EN 14790:2006
SQ-03	3	H ₂ O-1	Condensazione/ adsorbimento su gel di silice e determinazione gravimetrica	UNI EN 14790:2006
SQ-03 bis	3	---	---	---
SQ-04	1	H ₂ O-1	Condensazione/ adsorbimento su gel di silice e determinazione gravimetrica	UNI EN 14790:2006
SQ-05	1	H ₂ O-1	Condensazione/ adsorbimento su gel di silice e determinazione gravimetrica	UNI EN 14790:2006
SQ-07	4	H ₂ O-1	Condensazione/ adsorbimento su gel di silice e determinazione gravimetrica	UNI EN 14790:2006
SQ-08	4	H ₂ O-1	Condensazione/ adsorbimento su gel di silice e determinazione gravimetrica	UNI EN 14790:2006
SQ-09	2	H ₂ O-1	Condensazione/ adsorbimento su gel di silice e determinazione gravimetrica	UNI EN 14790:2006
SQ-10	1	H ₂ O-1	Condensazione/ adsorbimento su gel di silice e determinazione gravimetrica	UNI EN 14790:2006
SQ-10 bis	1	---	---	---
SQ-11	3	H ₂ O-1	Condensazione/ adsorbimento su gel di silice e determinazione gravimetrica	UNI EN 14790:2006
SQ-12	4	H ₂ O-1	Condensazione/ adsorbimento su gel di silice e determinazione gravimetrica	UNI EN 14790:2006
SQ-13	2	H ₂ O-1	Condensazione/ adsorbimento su gel di silice e determinazione gravimetrica	UNI EN 14790:2006
SQ-13 bis	2	---	---	---
SQ-14	1	H ₂ O-1	Condensazione/ adsorbimento su gel di silice e determinazione gravimetrica	UNI EN 14790:2006
SQ-15	3	H ₂ O-1	Condensazione/ adsorbimento su gel di silice e determinazione gravimetrica	UNI EN 14790:2006

VAPORE ACQUEO				
LABORATORIO	Sessione	Codice metodo	Principio di misura	Norma
SQ-16	3	H ₂ O-1	Condensazione/ adsorbimento su gel di silice e determinazione gravimetrica	UNI EN 14790:2006
SQ-17	4	H ₂ O-1	Condensazione/ adsorbimento su gel di silice e determinazione gravimetrica	UNI EN 14790:2006
SQ-18	2	H ₂ O-1	Condensazione/ adsorbimento su gel di silice e determinazione gravimetrica	UNI EN 14790:2006
SQ-18 bis	2	---	---	---
SQ-19	4	H ₂ O-2	Condensazione/ adsorbimento su gel di silice e determinazione gravimetrica	UNI 10169:2001
SQ-19 bis	2	---	---	---
SQ-20	1	H ₂ O-1	Condensazione/ adsorbimento su gel di silice e determinazione gravimetrica	UNI EN 14790:2006

Tabella 15 – VAPORE ACQUEO - Elenco metodi utilizzati dai laboratori

7.2.4 Ossigeno

Per la determinazione dell'Ossigeno il 95% delle squadre ha utilizzato un sensore paramagnetico, mentre una sola squadra ha utilizzato le celle elettrochimiche, come rappresentato in Figura 42.

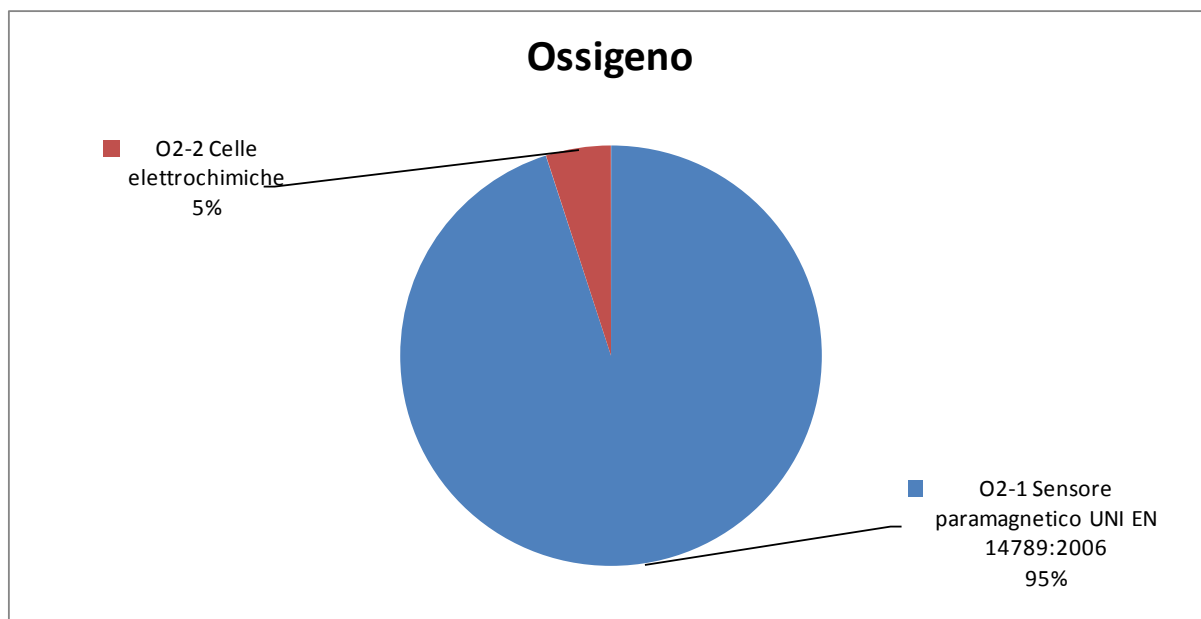


Figura 42 – OSSIGENO – Distribuzione percentuale dei metodi utilizzati

In Tabella 16 è riportato il dettaglio dei metodi utilizzati per la misura di Ossigeno dalle varie squadre, nelle quattro sessioni.

OSSIGENO				
LABORATORIO	Sessione	Codice metodo	Principio di misura	Norma
SQ-01	3	O ₂ -1	Sensore paramagnetico	UNI EN 14789:2006
SQ-02	3	O ₂ -1	Sensore paramagnetico	UNI EN 14789:2006
SQ-03	3	O ₂ -1	Sensore paramagnetico	UNI EN 14789:2006 HORIBA 250
SQ-03 bis	3	O ₂ -1	Sensore paramagnetico	UNI EN 14789:2006 HORIBA 350
SQ-04	1	O ₂ -1	Sensore paramagnetico	UNI EN 14789:2006
SQ-05	1	O ₂ -1	Sensore paramagnetico	UNI EN 14789:2006
SQ-07	4	O ₂ -1	Sensore paramagnetico	UNI EN 14789:2006
SQ-08	4	O ₂ -1	Sensore paramagnetico	UNI EN 14789:2006
SQ-09	2	O ₂ -1	Sensore paramagnetico	UNI EN 14789:2006
SQ-10	1	O ₂ -1	Sensore paramagnetico	UNI EN 14789:2006
SQ-10 bis	1	---	---	---
SQ-11	3	O ₂ -1	Sensore paramagnetico	UNI EN 14789:2006
SQ-12	4	O ₂ -1	Sensore paramagnetico	UNI EN 14789:2006
SQ-13	2	O ₂ -1	Sensore paramagnetico	UNI EN 14789:2006
SQ-13 bis	2	---	---	---
SQ-14	1	O ₂ -1	Sensore paramagnetico	UNI EN 14789:2006
SQ-15	3	O ₂ -1	Sensore paramagnetico	UNI EN 14789:2006
SQ-16	3	O ₂ -1	Sensore paramagnetico	UNI EN 14789:2006
SQ-17	4	O ₂ -1	Sensore paramagnetico	UNI EN 14789:2006
SQ-18	2	O ₂ -1	Sensore paramagnetico	UNI EN 14789:2006
SQ-18 bis	2	---	---	---
SQ-19	4	O ₂ -2	Celle elettrochimiche	Celle elettrochimiche
SQ-19 bis	2	---	---	---
SQ-20	1	O ₂ -1	Sensore paramagnetico	UNI EN 14789:2006

Tabella 16 – O₂ - Elenco metodi utilizzati dai laboratori

7.2.5 Anidride Carbonica

Per la determinazione della concentrazione di anidride carbonica nella miscela gassosa tutti i laboratori hanno utilizzato lo stesso principio di misura, ossia la tecnica analitica della spettrometria a infrarossi non dispersiva (NDIR).

La differenza principale consiste nella norma di riferimento utilizzata, come rappresentato in Figura 43.

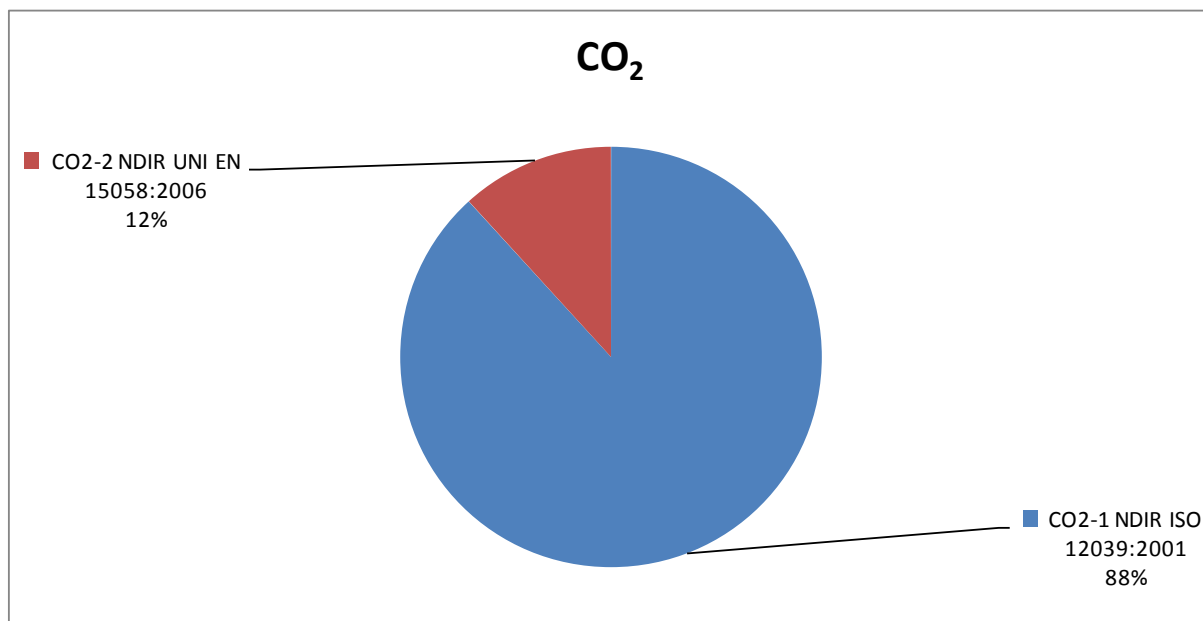


Figura 43 - CO₂ – Distribuzione percentuale dei metodi utilizzati

In Tabella 17 è riportato il dettaglio dei metodi utilizzati per la misura di CO₂ dalle varie squadre, nelle quattro sessioni.

CO ₂				
LABORATORIO	Sessione	Codice metodo	Principio di misura	Norma
SQ-01	3	CO ₂ -1	NDIR	ISO 12039:2001
SQ-02	3	CO ₂ -1	NDIR	ISO 12039:2001
SQ-03	3	CO ₂ -1	NDIR	ISO 12039:2001
SQ-03 bis	3	---	---	---
SQ-04	1	CO ₂ -1	NDIR	ISO 12039:2001
SQ-05	1	CO ₂ -1	NDIR	ISO 12039:2001
SQ-07	4	CO ₂ -1	NDIR	ISO 12039:2001
SQ-08	4	---	---	---
SQ-09	2	CO ₂ -1	NDIR	ISO 12039:2001
SQ-10	1	CO ₂ -1	NDIR	ISO 12039:2001
SQ-10 bis	1	---	---	---
SQ-11	3	CO ₂ -1	NDIR	ISO 12039:2001
SQ-12	4	CO ₂ -1	NDIR	ISO 12039:2001
SQ-13	2	CO ₂ -1	NDIR	ISO 12039:2001
SQ-13 bis	2	---	---	---
SQ-14	1	CO ₂ -1	NDIR	ISO 12039:2001
SQ-15	3	CO ₂ -2	NDIR	UNI EN 15058:2006

CO ₂				
LABORATORIO	Sessione	Codice metodo	Principio di misura	Norma
SQ-16	3	CO ₂ -2	NDIR	UNI EN 15058:2006
SQ-17	4	CO ₂ -1	NDIR	ISO 12039:2001
SQ-18	2	CO ₂ -1	NDIR	ISO 12039:2001
SQ-18 bis	2	---	---	---
SQ-19	4	---	---	---
SQ-19 bis	2	---	---	---
SQ-20	1	CO ₂ -1	NDIR	ISO 12039:2001

Tabella 17 – CO₂ - Elenco metodi utilizzati dai laboratori

7.2.6 Monossido di Carbonio

Per la determinazione della concentrazione di monossido di carbonio nella miscela gassosa la maggior parte dei laboratori ha utilizzato lo stesso principio di misura, ossia la tecnica analitica della spettrometria a infrarossi non dispersiva (NDIR), mentre un laboratorio ha usato le celle elettrochimiche.

La differenza principale consiste nella norma di riferimento utilizzata, come rappresentato in Figura 44.

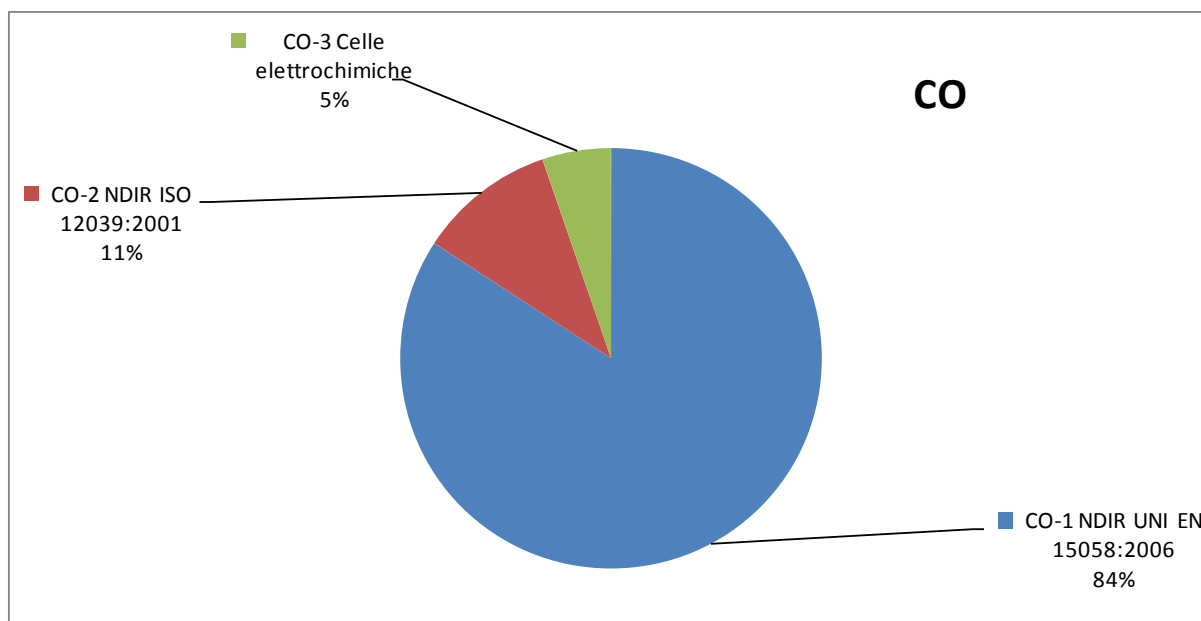


Figura 44 – CO – Distribuzione percentuale dei metodi utilizzati

In Tabella 18 è riportato il dettaglio dei metodi utilizzati per la misura di CO dalle varie squadre, nelle quattro sessioni.

CO				
LABORATORIO	Sessione	Codice metodo	Principio di misura	Norma
SQ-01	3	CO-1	NDIR	UNI EN 15058:2006
SQ-02	3	CO-2	NDIR	ISO 12039:2001
SQ-03	3	CO-1	NDIR	UNI EN 15058:2006
SQ-03 bis	3	---	---	---
SQ-04	1	CO-1	NDIR	UNI EN 15058:2006
SQ-05	1	CO-1	NDIR	UNI EN 15058:2006
SQ-07	4	CO-1	NDIR	UNI EN 15058:2006
SQ-08	4	CO-1	NDIR	UNI EN 15058:2006
SQ-09	2	CO-1	NDIR	UNI EN 15058:2006
SQ-10	1	CO-1	NDIR	UNI EN 15058:2006
SQ-10 bis	1	---	---	---
SQ-11	3	CO-1	NDIR	UNI EN 15058:2006
SQ-12	4	CO-1	NDIR	UNI EN 15058:2006
SQ-13	2	CO-2	NDIR	ISO 12039 2001
SQ-13 bis	2	---	---	---
SQ-14	1	CO-1	NDIR	UNI EN 15058:2006
SQ-15	3	CO-1	NDIR	UNI EN 15058:2006
SQ-16	3	CO-1	NDIR	UNI EN 15058:2006
SQ-17	4	CO-1	NDIR	UNI EN 15058:2006
SQ-18	2	CO-1	NDIR	UNI EN 15058:2006
SQ-18 bis	2	---	---	---
SQ-19	4	CO-3	Celle elettrochimiche	celle elettrochimiche
SQ-19 bis	2	---	---	---
SQ-20	1	CO-1	NDIR	UNI EN 15058:2006

Tabella 18 – CO - Elenco metodi utilizzati dai laboratori

7.2.7 Ossidi di Azoto

Per la determinazione della concentrazione di Ossidi di Azoto nella miscela gassosa la maggior parte dei laboratori ha utilizzato il principio di misura della chemiluminescenza. Tale scelta è spiegata con l'adozione quasi generale dello strumento Horiba PG250/350, caratterizzato da elevata praticità e costo limitato.

Due squadre, che hanno eseguito la prova in parallelo con due metodi di misura, hanno utilizzato anche il metodo manuale basato sull'assorbimento degli Ossidi di Azoto per gorgogliamento del flusso gassoso in soluzione di permanganato di potassio e successiva determinazione analitica, per cromatografia ionica, dei prodotti di ossidazione.

Un solo laboratorio ha utilizzato le celle elettrochimiche.

La ripartizione percentuale e il dettaglio dei metodi utilizzati per la misura degli NO_x dalle varie squadre, nelle quattro sessioni, sono riportati in Figura 45 e in Tabella 19.

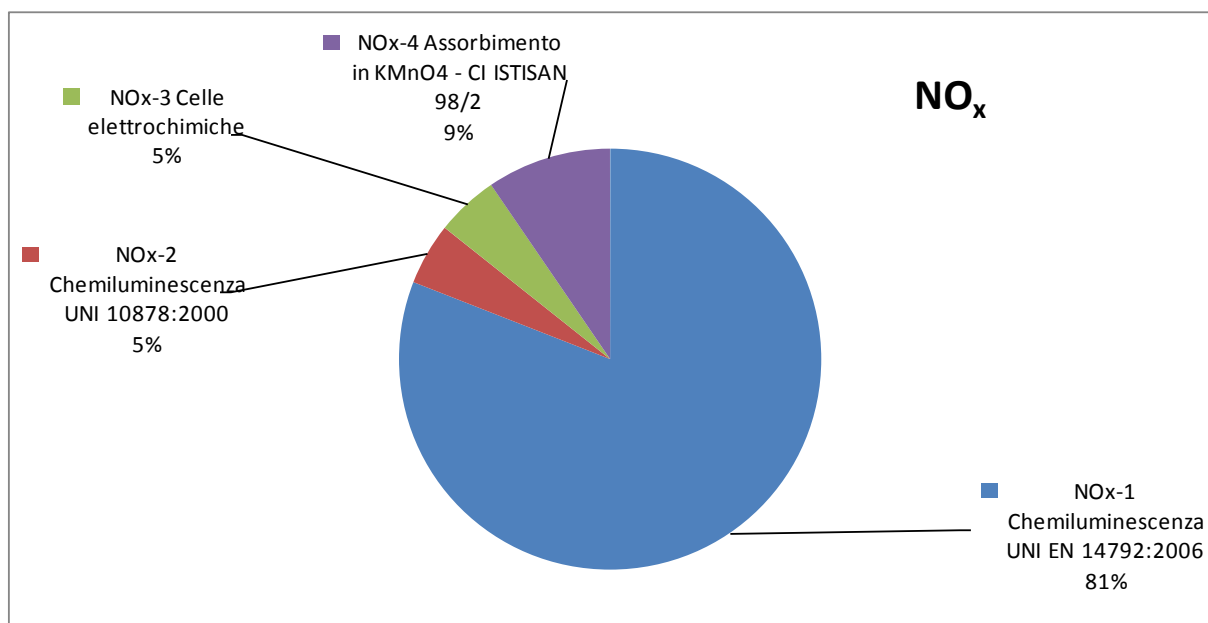


Figura 45 - NO_x – Distribuzione percentuale dei metodi utilizzati

NOX				
LABORATORIO	Sessione	Codice metodo	Principio di misura	Norma
SQ-01	3	NOx-1	Chemiluminescenza	UNI EN 14792:2006
SQ-02	3	NOx-1	Chemiluminescenza	UNI EN 14792:2006
SQ-03	3	NOx-1	Chemiluminescenza	UNI EN 14792:2006
SQ-03 bis	3	---	---	---
SQ-04	1	NOx-1	Chemiluminescenza	UNI EN 14792:2006
SQ-05	1	NOx-1	Chemiluminescenza	UNI EN 14792:2006
SQ-07	4	NOx-1	Chemiluminescenza	UNI EN 14792:2006
SQ-08	4	NOx-1	Chemiluminescenza	UNI EN 14792:2006
SQ-09	2	NOx-1	Chemiluminescenza	UNI EN 14792:2006
SQ-10	1	NOx-1	Chemiluminescenza	UNI EN 14792:2006
SQ-10 bis	1	---	---	---
SQ-11	3	NOx-1	Chemiluminescenza	UNI EN 14792:2006
SQ-12	4	NOx-1	Chemiluminescenza	UNI EN 14792:2006
SQ-13	2	NOx-1	Chemiluminescenza	UNI EN 14792:2006
SQ-13 bis	2	---	---	---
SQ-14	1	NOx-1	Chemiluminescenza	UNI EN 14792:2006
SQ-15	3	NOx-1	Chemiluminescenza	UNI EN 14792:2006
SQ-16	3	NOx-1	Chemiluminescenza	UNI EN 14792:2006
SQ-17	4	NOx-2	Chemiluminescenza	UNI 10878:2000

NOX				
LABORATORIO	Sessione	Codice metodo	Principio di misura	Norma
SQ-18	2	NOx-1	Chemiluminescenza	UNI EN 14792:2006
SQ-18 bis	2	NOx-4	Assorbimento in KMnO_4 - Cl	ISTISAN 98/2
SQ-19	4	NOx-3	Celle elettrochimiche	Celle elettrochimiche
SQ-19 bis	2	NOx-4	Assorbimento in KMnO_4 - Cl	ISTISAN 98/2
SQ-20	1	NOx-1	Chemiluminescenza	UNI EN 14792:2006

Tabella 19 – NO_x - Elenco metodi utilizzati dai laboratori

7.2.8 Biossido di Zolfo

Per la determinazione della concentrazione di Biossido di Zolfo nella miscela gassosa si osserva una certa varietà dei metodi di misura utilizzati dai laboratori.

Il metodo di riferimento manuale per la misura di tale parametro, basato sull'assorbimento in soluzione di acqua ossigenata e misura di SO_4^{2-} tramite cromatografia ionica, è stato utilizzato solo nel 41% delle prove. Nel 45% dei casi è stata invece usata la tecnica strumentale ad infrarosso non dispersivo (NDIR), in misura residuale è stato utilizzato l'assorbimento in permanganato di potassio con analisi tramite cromatografia ionica e in un solo caso sono state usate celle elettrochimiche.

La ripartizione percentuale e il dettaglio dei metodi utilizzati per la misura di SO₂ dalle varie squadre, nelle quattro sessioni, sono riportati in Figura 45 Figura 46 e in Tabella 19.

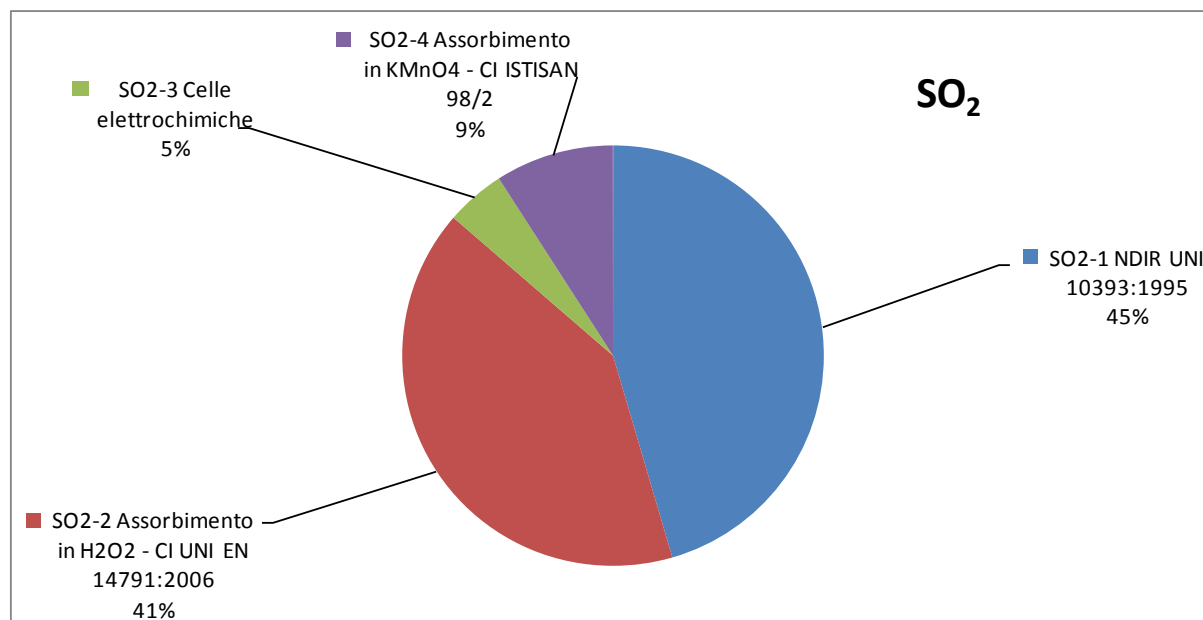


Figura 46 - SO₂ – Distribuzione percentuale dei metodi utilizzati

SO ₂				
LABORATORIO	Sessione	Codice metodo	Descrizione metodo	Metodo di misura
SQ-01	3	SO ₂ -2	Assorbimento in H ₂ O ₂ - Cl	UNI EN 14791:2006
SQ-02	3	SO ₂ -2	Assorbimento in H ₂ O ₂ - Cl	UNI EN 14791:2006
SQ-03	3	SO ₂ -1	NDIR	UNI 10393:95
SQ-03 bis	3	SO ₂ -2	Assorbimento in H ₂ O ₂ - Cl	UNI EN 14791:2006
SQ-04	1	---	---	---
SQ-05	1	SO ₂ -2	Assorbimento in H ₂ O ₂ - Cl	UNI EN 14791:2006
SQ-07	4	SO ₂ -2	Assorbimento in H ₂ O ₂ - Cl	UNI EN 14791:2006
SQ-08	4	SO ₂ -2	Assorbimento in H ₂ O ₂ - Cl	UNI EN 14791:2006
SQ-09	2	SO ₂ -1	NDIR	UNI 10393:95
SQ-10	1	SO ₂ -1	NDIR	UNI 10393:95
SQ-10 bis	1	SO ₂ -2	Assorbimento in H ₂ O ₂ - Cl	UNI EN 14791:2006
SQ-11	3	SO ₂ -2	Assorbimento in H ₂ O ₂ - Cl	UNI EN 14791:2006
SQ-12	4	SO ₂ -1	NDIR	UNI 10393:95
SQ-13	2	SO ₂ -1	NDIR	UNI 10393:95
SQ-13 bis	2	---	---	---
SQ-14	1	SO ₂ -1	NDIR	UNI 10393:95
SQ-15	3	SO ₂ -1	NDIR	UNI 10393:95
SQ-16	3	SO ₂ -2	Assorbimento in H ₂ O ₂ - Cl	UNI EN 14791:2006
SQ-17	4	SO ₂ -1	NDIR	UNI 10393:95
SQ-18	2	SO ₂ -1	NDIR	UNI 10393:95
SQ-18 bis	2	SO ₂ -4	Assorbimento in KMnO ₄ - Cl	ISTISAN 98/2
SQ-19	4	SO ₂ -3	Celle elettrochimiche	Celle elettrochimiche
SQ-19 bis	2	SO ₂ -4	Assorbimento in KMnO ₄ - Cl	ISTISAN 98/2
SQ-20	1	SO ₂ -1	NDIR	UNI 10393:95

Tabella 20 – SO₂ - Elenco metodi utilizzati dai laboratori

7.3 RISULTATI DELLE MISURE ED ELABORAZIONI STATISTICHE

Nei paragrafi successivi sono riportati in forma tabellare, per i vari parametri e per i diversi assetti, i valori delle misure ottenuti dalle squadre che hanno partecipato alla prima campagna di interconfronto, con la relativa incertezza estesa dichiarata.

I risultati riportati sono le migliori stime del valore del parametro misurato, riportate nel caso dei gas all'ossigeno di riferimento del 10 %.

Si segnala che i singoli laboratori, per la determinazione della miglior stima del valore del parametro d'interesse nell'intervallo di tempo a disposizione per l'esecuzione della prova, hanno scelto in autonomia il numero di repliche di misure da effettuare e la relativa durata, senza l'imposizione di un protocollo prestabilito.

Le migliori stime e le relative incertezze estese, così come fornite dai laboratori, sono state riportate anche in forma grafica. In tali grafici sono state indicate in rosso le linee che individuano, per ogni sessione, la fascia di riferimento corrispondente all'incertezza estesa (U) del relativo valore di riferimento.

Sono stati inoltre elaborati i grafici dei valori di z-score conseguiti dai laboratori per ogni parametro determinato, ordinati per valore crescente e distinti per tecnica di analisi strumentale utilizzata. In tali grafici sono stati indicati in verde e in rosso i limiti di accettabilità dei valori di z-score.

Per ciascun parametro sono state riportate alcune statistiche riepilogative, relative alla frequenza dei valori di z-score ricadenti nelle varie fasce di accettabilità e alla percentuale di valori sovrastimati o sottostimati rispetto ai valori di riferimento.

I risultati forniti dai laboratori partecipanti ed elaborati con le modalità sopra descritte sono stati preliminarmente discussi con le Agenzie nell'ambito di una riunione del Gdl16 che si è tenuta a Roma il 27 gennaio 2016.

Sulla base degli esiti della riunione e dell'analisi critica delle prestazioni ottenute, alcune Agenzie hanno inviato delle osservazioni relative alle possibili interpretazioni di eventuali scostamenti tra i valori misurati durante la prima campagna di interconfronto ed i relativi valori di riferimento.

In alcuni casi tali scostamenti non sono stati ritenuti imputabili a difetti di misura, quanto piuttosto a cause di altra natura, come ad esempio refusi nella trascrizione dei dati, sviste nell'applicazione di fattori correttivi per la normalizzazione o nell'utilizzo delle unità di misura, ecc. In tali casi alcune agenzie hanno presentato una revisione della scheda dei risultati.

In questa fase non si è ritenuto opportuno procedere ad una sistematica rielaborazione dei risultati sulla base delle revisioni delle schede, quanto piuttosto evidenziare, nell'analisi dei risultati ottenuti, le motivazioni di eventuali scostamenti tra i valori misurati e i valori di riferimento, mettendo in rilievo sia quelle relative a difetti nella restituzione del dato che quelle relative a problemi strumentali.

Questo approccio consente, nello spirito del progetto di carattere sperimentale, di far emergere problemi non solo di tipo strettamente analitico, ma anche procedurali, che possono manifestarsi nel corso di un confronto interlaboratorio di tale natura e che possono risultare significativi per la qualità della restituzione delle misure da parte dei laboratori del Sistema Agenziale.

7.3.1 Velocità

In Tabella 21 e in Tabella 22 sono riportati, rispettivamente per l'assetto 1 e per l'assetto 2, i risultati delle misure di velocità, con le incertezze estese dichiarate dai laboratori, ed il relativo punteggio z-score al 5%.

VELOCITÀ – Assetto 1 (m/s)					
LABORATORIO	SESSIONE	METODO	VALORE	INCERTEZZA ESTESA	z-score 5 %
1	3	V-1	16,4	0,8	0,14
2	2	V-1	17,48	0,45	0,71
3	3	V-2	17,33	0,67	1,29
3 bis	3	---	---	---	---
4	1	---	---	---	---
5	1	V-1	16,5	0,6	0,58
7	4	V-1	16,9	1,7	0,83
8	4	V-1	16,19	---	-0,05
9	2	V-1	16,7	0,2	-0,17
10	1	V-1	16,1	---	0,12
10 bis	1	---	---	---	---
11	3	V-2	16,4	---	0,14
12	4	V-2	16,7	0,80	0,58
13	2	V-1	14,8	4,4	-2,51

VELOCITÀ – Assetto 1 (m/s)					
LABORATORIO	SESSIONE	METODO	VALORE	INCERTEZZA ESTESA	z-score 5 %
13bis	2	V-1	17,4	5,2	0,65
14	1	V-2	16,1	0,8	0,08
15	3	V-2	14,505	0,282	-2,18
16	3	V-1	17,4	0,1	1,37
17	4	V-1	15,01	0,46	-1,50
18	2	V-1	16,027	0,801	-1,01
18 bis	2	---	---	---	---
19	4	V-2	15,145	---	-1,34
19 bis	4	---	---	---	---
20	1	V-1	17,36	0,4	1,65

Tabella 21 – Risultati delle misure di VELOCITÀ (Migliori stime) – ASSETTO 1

VELOCITÀ – Assetto 2 (m/s)					
LABORATORIO	SESSIONE	METODO	VALORE	INCERTEZZA ESTESA	z-score 5 %
1	3	V-1	23,0	0,9	-0,14
2	2	V-1	24,14	0,63	0,77
3	3	V-2	23,41	0,67	0,22
3 bis	3	---	---	---	---
4	1	V-1	23,1	---	1,03
5	1	V-1	22,9	0,7	0,82
7	4	V-1	23,3	2,3	0,55
8	4	V-1	22,5	---	-0,18
9	2	V-1	23,1	0,2	-0,16
10	1	V-1	22,2	---	0,21
10 bis	1	---	---	---	---
11	3	V-2	22,9	0	-0,22
12	4	V-2	22,7	1,1	-0,04
13	2	V-1	20,5	6,2	-2,36
13 bis	2	V-1	23,9	7,18	0,59
14	1	V-2	22,2	1,1	0,22
15	3	V-2	20,583	0,282	-2,22
16	3	V-1	24,7	0,1	1,33
17	4	V-1	21,03	0,42	-1,48
18	2	V-1	22,005	1,100	-1,07
18 bis	2	---	---	---	---
19	4	V-2	20,725	---	-1,75
19 bis	4	---	---	---	---
20	1	V-1	24,175	0,5	1,98

Tabella 22 – Risultati delle misure di VELOCITÀ (Migliori stime) – ASSETTO 2

I suddetti risultati, espressi in forma grafica, sono riportati in Figura 47 e in Figura 48.

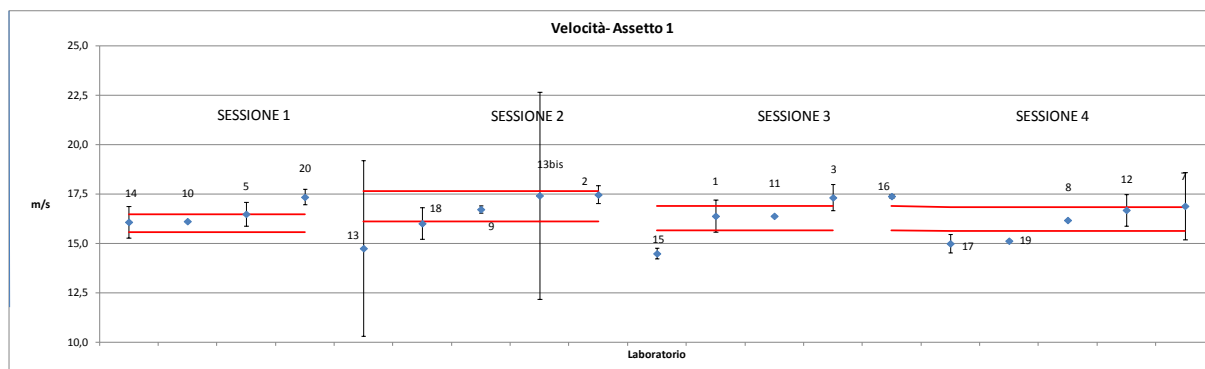


Figura 47 – VELOCITA' – ASSETTO 1 – Risultati delle misure e incertezze estese

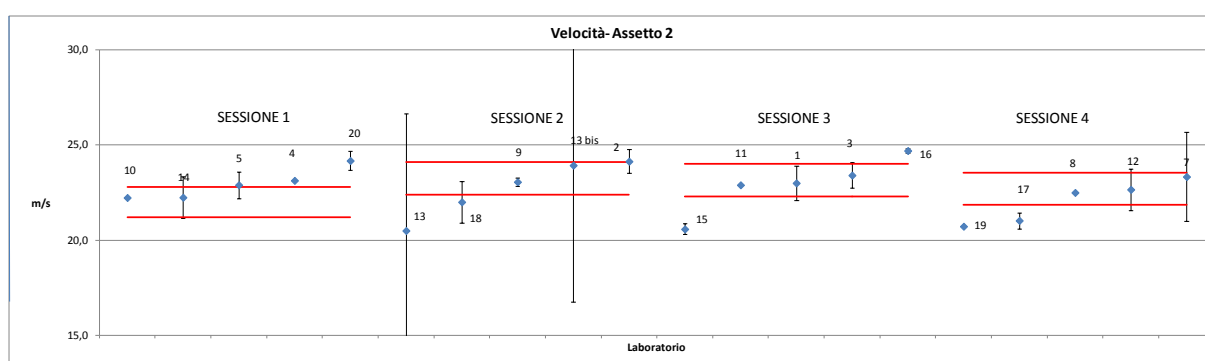


Figura 48 – VELOCITA' – ASSETTO 2 – Risultati delle misure e incertezze estese

L'andamento dei punteggi z-score al 5%, per i due assetti, è rappresentato in Figura 49 e in Figura 50.

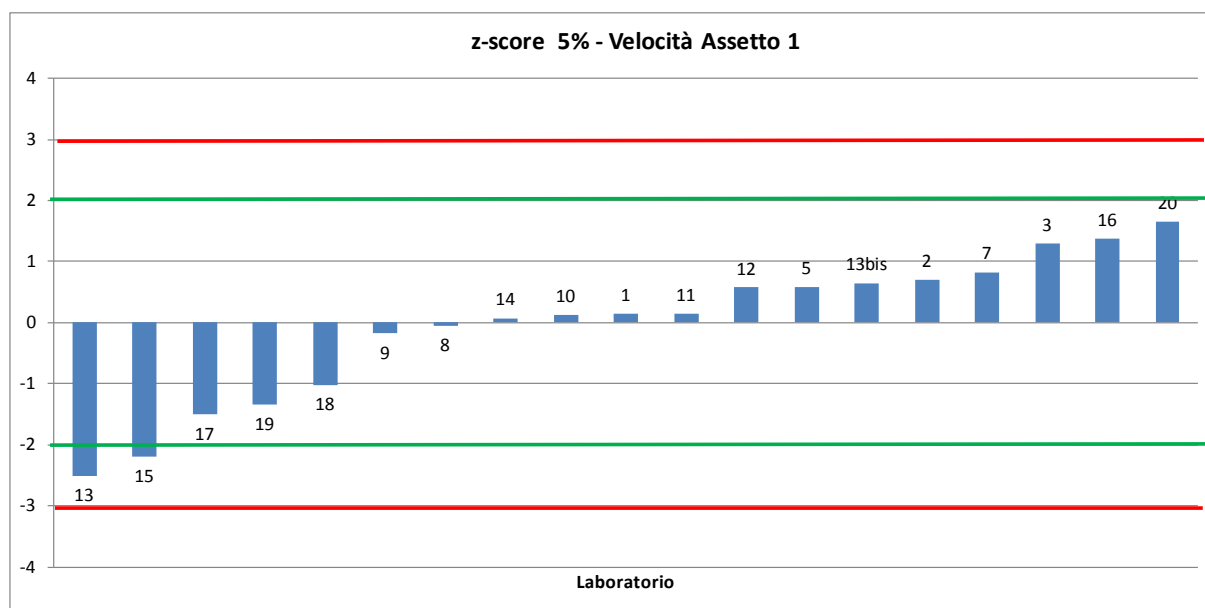


Figura 49 – VELOCITA' – ASSETTO 1 – Punteggi z-score 5%

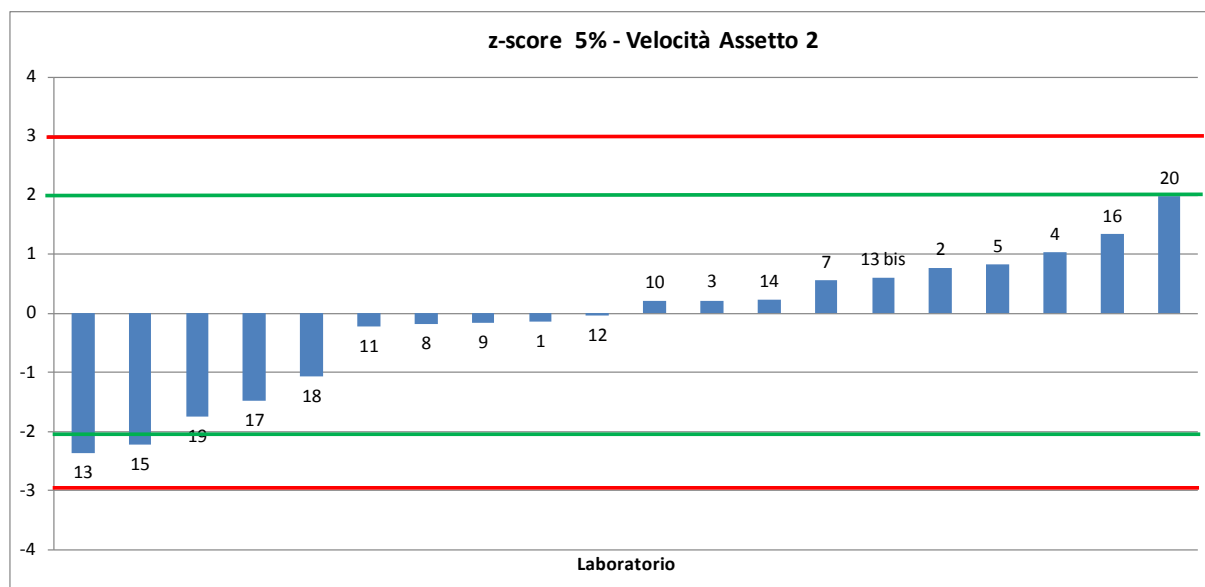


Figura 50 – VELOCITA' – ASSETTO 2 – Punteggi z-score 5%

Si segnala che il laboratorio n. 4 non ha eseguito la misura di velocità e temperatura nel primo assetto, ma solo nel secondo.

Dai dati sopra riportati si può estrarre il prospetto riepilogativo riportato in Tabella 23.

VELOCITÀ					
PRIMO ASSETTO			SECONDO ASSETTO		
Z	N. Squadre	Percentuale	Z	N. Squadre	Percentuale
>3	0	0%	>3	0	0%
>2 < 3	2	11%	>2 < 3	2	10%
<2	17	89%	<2	18	90%
z-score >0	63%		z-score >0	50%	
z-score <0	37%		z-score <0	50%	

Tabella 23 – VELOCITA' – ASSETTO 1- 2 – Riepilogo z-score

Dal suddetto prospetto si può osservare un'elevata percentuale di laboratori con punteggio z-score soddisfacente (variabile tra 89 e 90 % nei due assetti), mentre una percentuale residuale ha ottenuto valori discutibili. Non si rilevano valori non accettabili.

Pertanto si segnala che il laboratorio n. 13, che ha ottenuto il punteggio z-score più elevato, nella fascia discutibile, aveva eseguito la misura con più affondamenti della sonda. Si ritiene che tale misura non sia rappresentativa, in quanto il valore di riferimento della velocità è stato prodotto da RSE prendendo in considerazione un solo affondamento della sonda nel punto centrale del condotto. La stessa modalità di misura è stata adottata anche dalle altre squadre partecipanti. La stessa squadra ha restituito il risultato anche con la misura nel punto centrale nel condotto (13-bis), conseguendo risultati accettabili e in linea con gli altri laboratori.

Si evidenzia inoltre che durante il primo assetto le misure, benché accettabili, sono state tendenzialmente sovrastimate (63% dei casi), mentre nel secondo assetto sono state equamente sovrastimate e sottostimate, mostrando una evidente simmetria dei valori di z-score attorno allo zero.

In linea generale si può osservare che i laboratori che tendono a sovrastimare o a sottostimare le misure nel primo assetto lo fanno anche nel secondo, pertanto le differenze ottenute non sembrerebbero esclusivamente di natura statistica, quanto piuttosto ascrivibili a cause sistematiche.

7.3.2 Temperatura

In Tabella 24 e in Tabella 25 sono riportati, rispettivamente per l'assetto 1 e per l'assetto 2, i risultati delle misure di Temperatura, con le incertezze estese dichiarate dai laboratori, ed il relativo punteggio z-score al 5%.

TEMPERATURA – Assetto 1 (°C)					
LABORATORIO	SESSIONE	METODO	VALORE	INCERTEZZA ESTESA	z-score 5 %
1	3	T-1	132	2	0,11
2	2	T-1	134,4	3,5	0,49
3	3	T-2	132,4	0,94	0,16
3 bis	3	---	---	---	---
4	1	T-1	---	---	---
5	1	T-1	134,1	0,9	0,42
7	4	T-1	132,7	4,0	0,19
8	4	T-1	131,9	---	0,06
9	2	T-1	133,1	0,7	0,29
10	1	T-1	132,2	---	0,13
10 bis	1	---	---	---	---
11	3	T-2	135,4	---	0,62
12	4	T-2	132,5	1,3	0,15
13	2	T-1	138,5	41,6	1,12
13bis	2	T-1	139,1	41,7	1,20
14	1	T-2	134,5	1,3	0,48
15	3	T-1	131	---	-0,05
16	3	T-1	134,1	4,1	0,43
17	4	T-1	135,1	0,5	0,54
18	2	T-1	132,8	2,0	0,24
18 bis	2	---	---	---	---
19	4	T-2	131,3	---	-0,03
19 bis	4	---	---	---	---
20	1	T-1	134	1,34	0,40

Tabella 24 – Risultati delle misure di TEMPERATURA (Migliori stime) – ASSETTO 1

Temperatura – Assetto 2 (°C)					
LABORATORIO	SESSIONE	METODO	VALORE	INCERTEZZA ESTESA	z-score 5 %
1	3	T-1	133	2	0,06
2	2	T-1	135,8	3,5	0,49
3	3	T-2	133,5	0,95	0,13
3 bis	3	---	---	---	---
4	1	T-1	136,0	---	0,53

Temperatura – Assetto 2 (°C)					
LABORATORIO	SESSIONE	METODO	VALORE	INCERTEZZA ESTESA	z-score 5 %
5	1	T-1	135,1	0,7	0,39
7	4	T-1	134,0	4,0	0,16
8	4	T-1	135,7	---	0,43
9	2	T-1	134,6	0,2	0,31
10	1	T-1	133,5	---	0,15
10 bis	1	---	---	---	-20,00
11	3	T-2	136,5	---	0,59
12	4	T-2	135,7	1,4	0,43
13	2	T-1	138,1	41,4	0,83
13 bis	2	T-1	138,4	41,53	0,88
14	1	T-2	135,7	1,4	0,48
15	3	T-1	132,5	1,41	-0,02
16	3	T-1	134,7	4,1	0,31
17	4	T-1	143,0	0,5	1,53
18	2	T-1	134,1	2,0	0,23
18 bis	2	---	---	---	-20,00
19	4	T-2	132,85	---	-0,003
19 bis	4	---	---	---	-20,00
20	1	T-1	135,35	1,35	0,42

Tabella 25 – Risultati delle misure di TEMPERATURA (Migliori stime) – ASSETTO 2

I suddetti risultati, espressi in forma grafica, sono riportati in Figura 51 e in Figura 52.

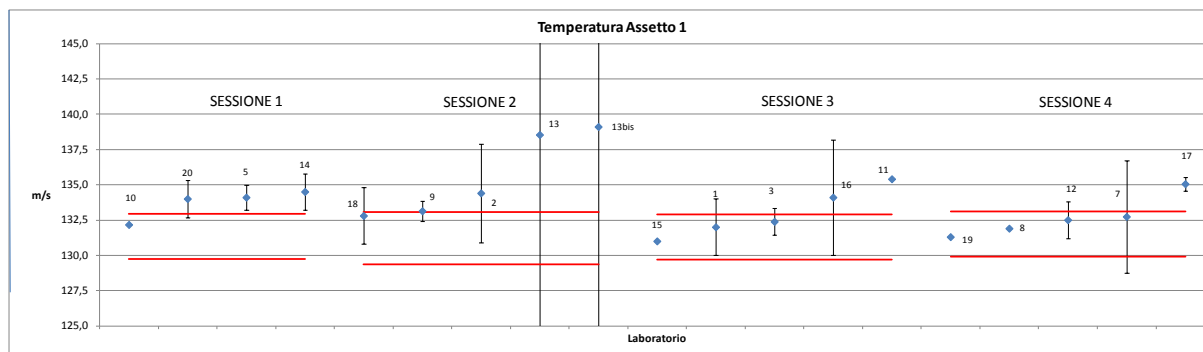


Figura 51 – TEMPERATURA – ASSETTO 1 – Risultati delle misure e incertezze estese

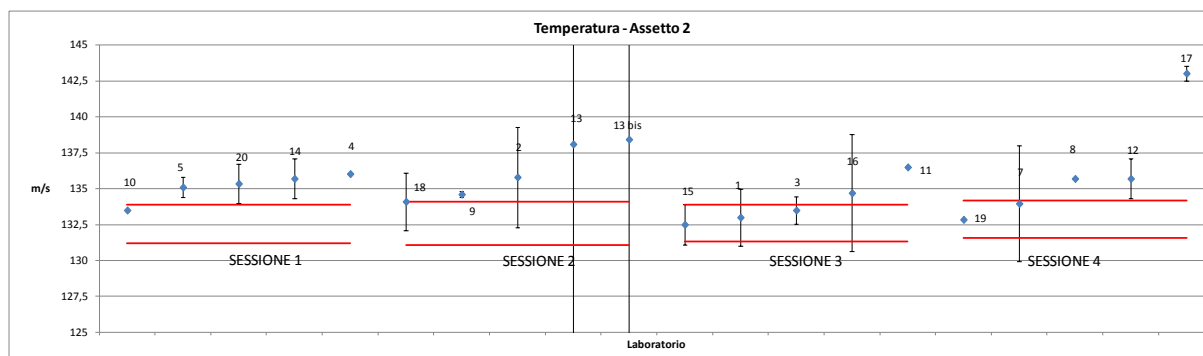


Figura 52 – TEMPERATURA – ASSETTO 2 – Risultati delle misure e incertezze estese

L'andamento dei punteggi z-score al 5%, per i due assetti, è rappresentato in Figura 53 e in Figura 54.

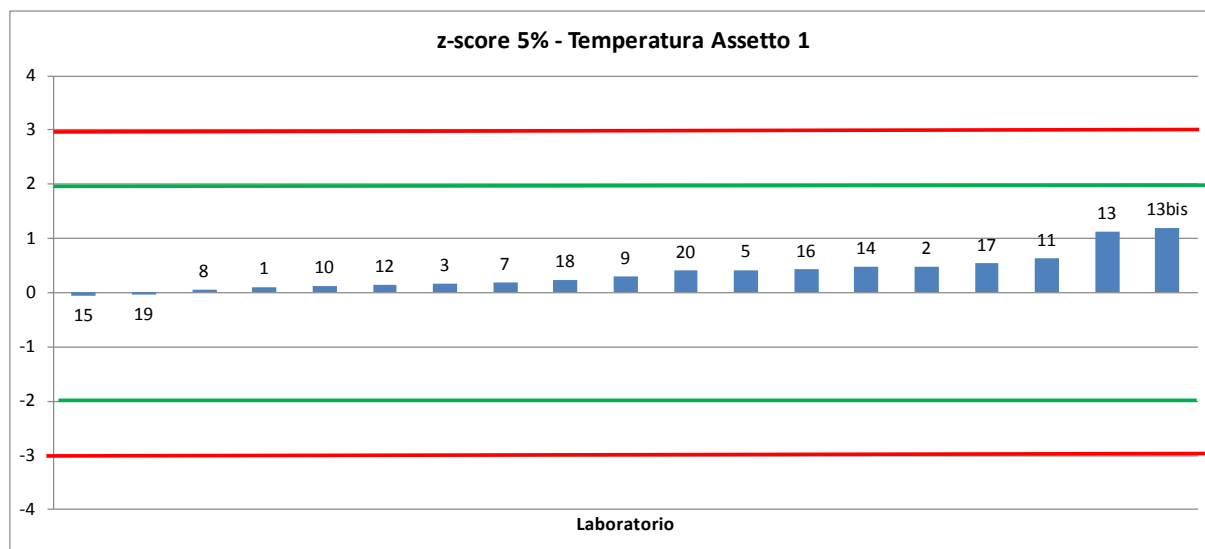


Figura 53 – TEMPERATURA – ASSETTO 1 – Punteggi z-score 5%

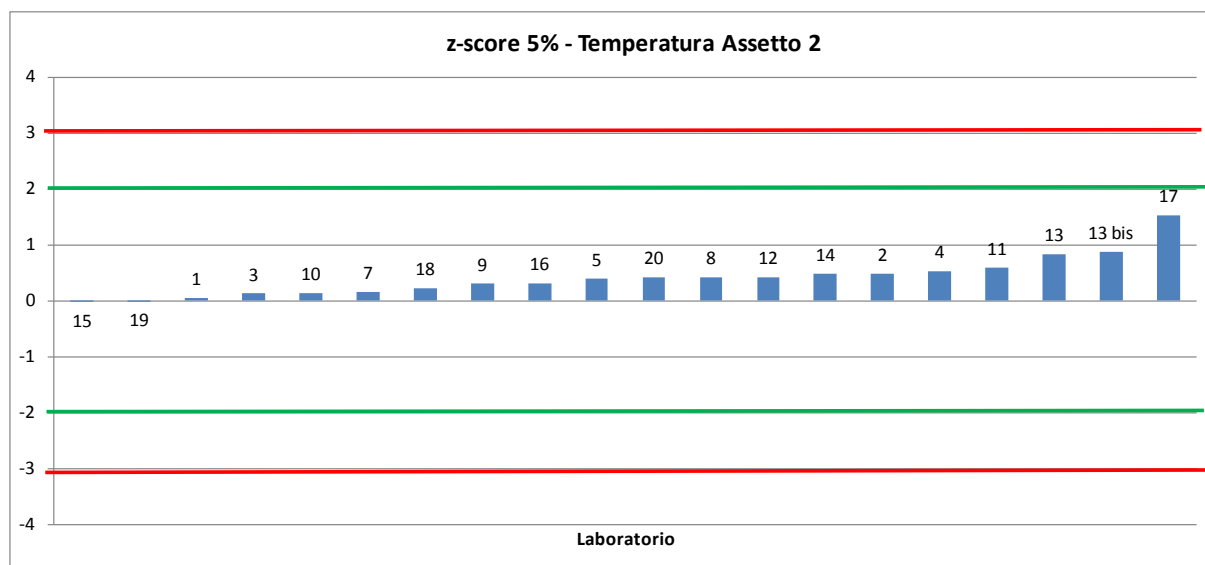


Figura 54 – TEMPERATURA – ASSETTO 2 – Punteggi z-score 5%

Dai dati sopra riportati si può estrarre il prospetto riepilogativo riportato in Tabella 26.

TEMPERATURA					
PRIMO ASSETTO			SECONDO ASSETTO		
Z	N. Squadre	Percentuale	Z	N. Squadre	Percentuale
>3	0	0%	>3	0	0%
>2 < 3	0	0%	>2 < 3	0	0%
<2	19	100%	<2	20	100%
z-score >0	89%		z-score >0	90%	
z-score <0	11%		z-score <0	10%	

Tabella 26 – TEMPERATURA – ASSETTO 1- 2 – Riepilogo z-score

Dal suddetto prospetto si può osservare che, in entrambi gli assetti, la totalità delle squadre partecipanti ha ottenuto punteggi z-score rientranti nella fascia di accettabilità.

E' interessante tuttavia rilevare che dall'analisi dei dati si osserva, in entrambi gli assetti, una tendenza sistematica alla sovrastima del risultato delle misure rispetto al valore di riferimento, anche se di lieve entità.

Tale andamento, anche se, come risulta dai dati dei laboratori, non pregiudica la qualità delle prestazioni ottenute, suggerisce un approfondimento sulle modalità di determinazione del valore di riferimento e sui possibili effetti associati alla posizione dei bocchelli di misura dei laboratori.

7.3.3 Vapore acqueo

In Tabella 27 sono riportati i risultati delle misure di vapore acqueo, con le incertezze estese dichiarate dai laboratori, ed il relativo punteggio z-score al 5%.

VAPORE ACQUEO (% vol)					
LABORATORIO	SESSIONE	METODO	VALORE	INCERTEZZA ESTESA	z-score 5 %
1	3	H ₂ O-1	9,7	0,8	-0,20
2	2	H ₂ O-1	9,81	1,17	-0,41
3	3	H ₂ O-1	10,12	0,42	0,65
3 bis	3	---	---	---	---
4	1	H ₂ O-1	9,6	---	-0,18
5	1	H ₂ O-1	9,5	0,1	-0,39
7	4	H ₂ O-1	10,0	1,0	-0,02
8	4	H ₂ O-1	10,0	---	0,03
9	2	H ₂ O-1	10	1	-0,70
10	1	H ₂ O-1	9,4	---	-0,66
10 bis	1	---	---	---	---
11	3	H ₂ O-1	9,4	---	-0,81
12	4	H ₂ O-1	10,2	0,5	0,43
13	2	H ₂ O-1	9,37	2,8	-1,29
14	1	H ₂ O-1	10,1	0,5	0,85
15	3	H ₂ O-1	7,02	1,40	-5,68
16	3	H ₂ O-1	10,07	1,11	0,56
17	4	H ₂ O-1	8,86	1,27	-2,26

VAPORE ACQUEO (% Vol)					
LABORATORIO	SESSIONE	METODO	VALORE	INCERTEZZA ESTESA	z-score 5 %
18	2	H ₂ O-1	9,3	1,9	-1,43
18 bis	2	---	---	---	---
19	4	H ₂ O-2	9,29	0,93	-1,39
19 bis	4	---	---	---	---
20	1	H ₂ O-1	9,11	2,2	-1,18

Tabella 27 – Risultati delle misure di VAPORE ACQUEO (Migliori stime)

I suddetti risultati, espressi in forma grafica, sono riportati in Figura 55.

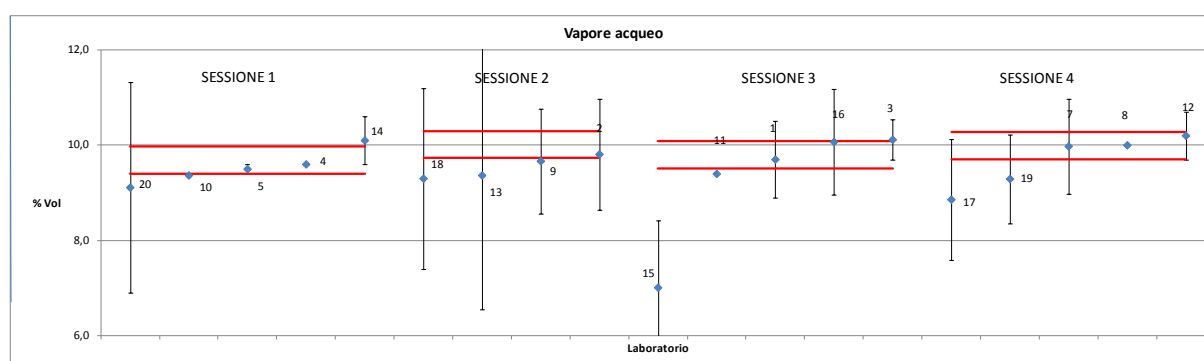


Figura 55 – VAPORE ACQUEO – Risultati delle misure e incertezze estese

L'andamento dei punteggi z-score al 5% è rappresentato in Figura 56.

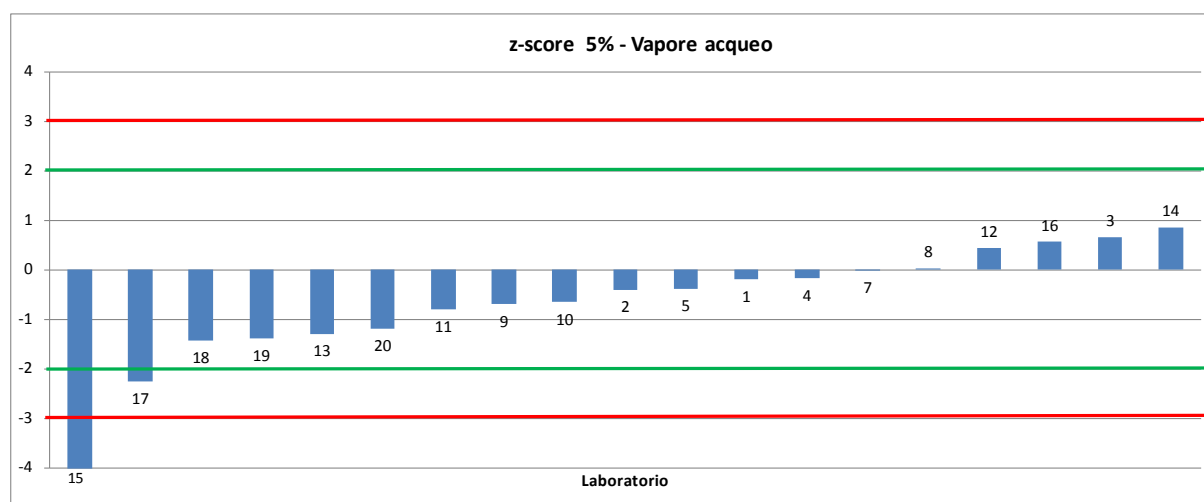


Figura 56 – VAPORE ACQUEO – Punteggi z-score 5%

Dai dati sopra riportati si può estrarre il prospetto riepilogativo riportato in Tabella 28.

Vapore acqueo		
Z	N. Squadre	Percentuale
>3	1	5%
>2 < 3	1	5%
<2	17	89%
z-score >0	26%	
z-score <0	74%	

Tabella 28 – VAPORE ACQUEO – Riepilogo z-score

Dal suddetto prospetto si può osservare che 17 squadre, pari all'89% dei laboratori, hanno ottenuto punteggi di z-score nella fascia di accettabilità, mentre un solo laboratorio è rientrato nella fascia discutibile e uno nella fascia non accettabile.

Inoltre si evidenzia una leggera tendenza alla sottostima delle misura, con un punteggio z-score negativo nel 74% dei casi.

7.3.4 Ossigeno

In Tabella 29 sono riportati i risultati delle misure di Ossigeno, con le incertezze estese dichiarate dai laboratori, ed il relativo punteggio z-score al 5%.

OSSIGENO (% vol)					
LABORATORIO	SESSIONE	METODO	VALORE	INCERTEZZA ESTESA	z-score 5 %
1	3	O ₂ -1	10,9	0,4	-0,43
2	2	O ₂ -1	10,78	0,44	0,12
3	3	O ₂ -1	10,88	0,27	-0,46
3 bis	3	O ₂ -1	10,79	0,27	-0,62
4	1	O ₂ -1	11,2	---	0,05
5	1	O ₂ -1	11,34	0,27	0,30
7	4	O ₂ -1	10,9	0,5	0,03
8	4	O ₂ -1	10,67	---	-0,31
9	2	O ₂ -1	10,9	0,1	0,41
10	1	O ₂ -1	11,9	---	1,24
10 bis	1	---	---	---	---
11	3	O ₂ -1	10,91	---	-0,41
12	4	O ₂ -1	11,5	0,7	1,22
13	2	O ₂ -1	10,61	1,1	-0,21
14	1	O ₂ -1	11,4	0,7	0,37
15	3	O ₂ -1	10,984	0,42	-0,28
16	3	O ₂ -1	11,01	0,66	-0,24
17	4	O ₂ -1	10,83	1,39	-0,01
18	2	O ₂ -1	10,545	0,021	-0,32
18 bis	2	---	---	---	---
19	4	O ₂ -2	10,62	1,06	-0,41
19 bis	4	---	---	---	---
20	1	O ₂ -1	11,19	0,03	0,04

Tabella 29 – Risultati delle misure di OSSIGENO (Migliori stime)

I suddetti risultati, espressi in forma grafica, sono riportati in Figura 57.

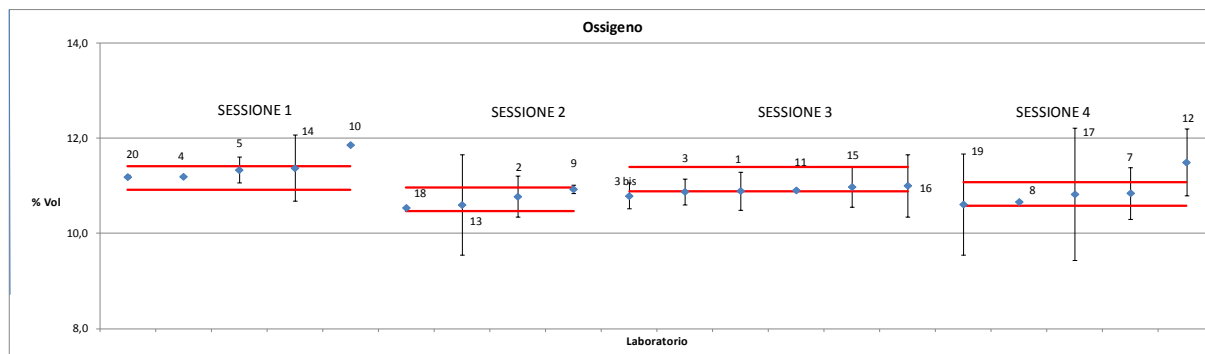


Figura 57 – OSSIGENO – Risultati delle misure e incertezze estese

L'andamento dei punteggi z-score al 5% è rappresentato in Figura 58.

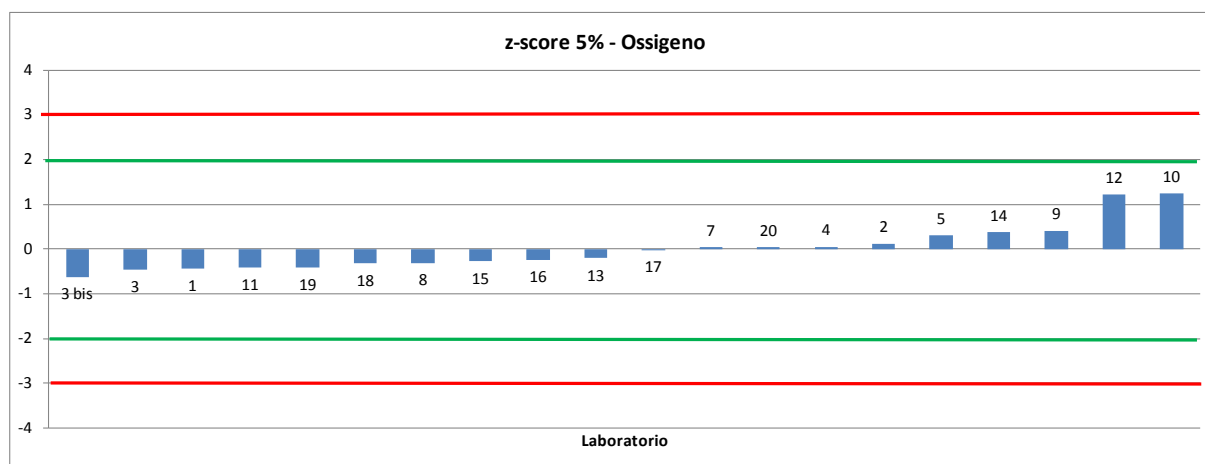


Figura 58 – OSSIGENO – Punteggi z-score 5%

Dai dati sopra riportati si può estrarre il prospetto riepilogativo riportato in Tabella 30.

Ossigeno		
Z	N. Squadre	Percentuale
>3	0	0%
>2 < 3	0	0%
<2	20	100%
z-score >0	45%	
z-score <0	55%	

Tabella 30 – OSSIGENO – Riepilogo z-score

Dal suddetto prospetto si può osservare che la totalità dei laboratori ha ottenuto un punteggio z-score nella fascia di accettabilità, con valori assoluti quasi sempre inferiori a 1, a dimostrazione del fatto che il metodo utilizzato (paramagnetico) è estremamente selettivo e tecnologicamente molto affidabile.

Si evidenzia inoltre che le misure sono state sovrastimate e sottostimate in percentuale simile, mostrando una significativa simmetria dei valori di z-score attorno allo zero.

7.3.5 Anidride carbonica

In Tabella 31 e in Tabella 32 sono riportati, rispettivamente per l'assetto 1 e per l'assetto 2, i risultati delle misure di CO₂, riferite all'ossigeno di riferimento del 10%, con le incertezze estese dichiarate dai laboratori, ed il relativo punteggio z-score al 5%.

ANIDRIDE CARBONICA – Assetto 1 (% Vol)					
LABORATORIO	SESSIONE	METODO	VALORE	INCERTEZZA ESTESA	z-score 5 %
1	3	CO2-1	10,1	---	1,08
2	2	CO2-1	11,53	1,25	0,84
3	3	CO2-1	10,12	0,39	1,13
3 bis	3	---	---	---	---
4	1	CO2-1	9,6	---	-2,11
5	1	CO2-1	10,37	---	-0,76
7	4	CO2-1	9,0	0,5	-0,12
8	4	---	---	---	---
9	2	CO2-1	12,2	0,6	1,99
10	1	CO2-1	10,5	0,0	-0,61
10 bis	1	---	---	---	---
11	3	CO2-1	9,8	---	0,46
12	4	CO2-1	8,9	0,89	-0,41
13	2	CO2-1	10,5	1,05	-1,03
14	1	CO2-1	10,58	1,06	-0,37
15	3	CO2-2	10,13	0,34	1,15
16	3	CO2-2	9,77	---	0,39
17	4	CO2-1	9,2	0,5	0,29
18	2	---	---	---	---
18 bis	2	---	---	---	---
19	4	---	---	---	---
19 bis	4	---	---	---	---
20	1	CO2-1	10,06	0,23	-1,34

Tabella 31 – Risultati delle misure di CO₂ (Migliori stime) – ASSETTO 1

ANIDRIDE CARBONICA – Assetto 2 (% Vol)					
LABORATORIO	SESSIONE	METODO	VALORE	INCERTEZZA ESTESA	z-score 5 %
1	3	CO2-1	3,7	---	0,39
2	2	CO2-1	4,67	0,48	1,56
3	3	CO2-1	3,79	0,33	0,89
3 bis	3	---	---	---	---
4	1	CO2-1	4,4	---	-0,61
5	1	CO2-1	4,53	---	-0,05

ANIDRIDE CARBONICA – Assetto 2 (% Vol)					
LABORATORIO	SESSIONE	METODO	VALORE	INCERTEZZA ESTESA	z-score 5 %
7	4	CO2-1	3,7	0,2	0,13
8	4	---	---	---	---
9	2	CO2-1	4,6	0,1	1,43
10	1	CO2-1	4,6	0,0	0,13
10 bis	1	---	---	---	---
11	3	CO2-1	3,7	---	0,39
12	4	CO2-1	3,66	0,36	-0,33
13	2	CO2-1	6,3	0,63	8,91
14	1	CO2-1	4,52	0,45	-0,08
15	3	CO2-2	3,89	0,34	1,41
16	3	CO2-2	3,95	---	1,77
17	4	CO2-1	3,7	0,2	0,12
18	2	---	---	---	---
18 bis	2	---	---	---	---
19	4	---	---	---	---
19 bis	4	---	---	---	---
20	1	CO2-1	6,56	0,23	8,92

Tabella 32 – Risultati delle misure di CO₂ (Migliori stime) – ASSETTO 2

I suddetti risultati, espressi in forma grafica, sono riportati in Figura 59 e in Figura 60.

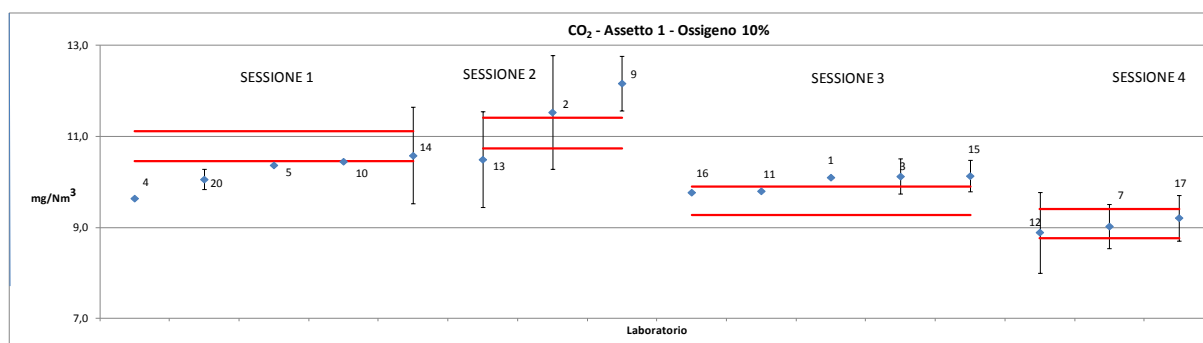


Figura 59 – CO₂– ASSETTO 1 – Risultati delle misure e incertezze estese

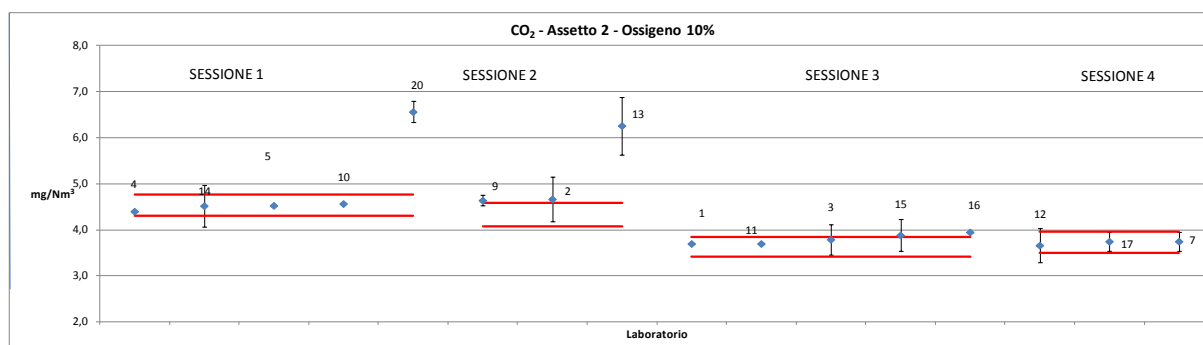


Figura 60 – CO₂– ASSETTO 2 – Risultati delle misure e incertezze estese

L'andamento dei punteggi z-score al 5%, per i due assetti, è rappresentato in Figura 61 e in Figura 62.

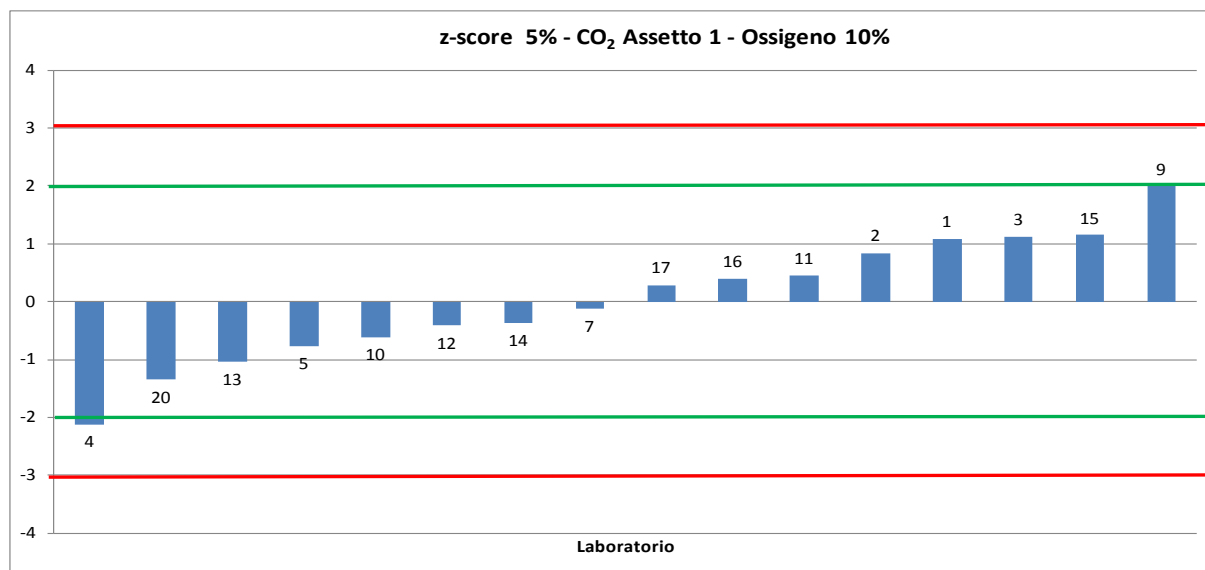


Figura 61 – CO₂– ASSETTO 1 – Punteggi z-score 5%

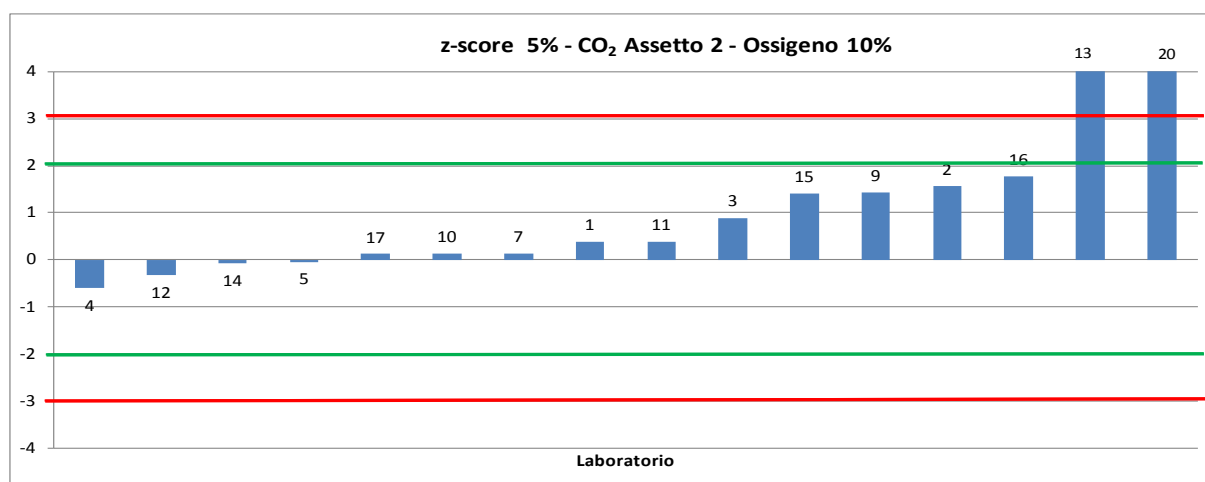


Figura 62 – CO₂– ASSETTO 2 – Punteggi z-score 5%

Dai dati sopra riportati si può estrarre il prospetto riepilogativo riportato in Tabella 33.

CO ₂					
PRIMO ASSETTO			SECONDO ASSETTO		
Z	N. Squadre	Percentuale	Z	N. Squadre	Percentuale
>3	0	0%	>3	2	13%
>2 < 3	1	6%	>2 < 3	0	0%
<2	15	94%	<2	14	88%
z-score >0	50%		z-score >0	75%	

z-score <0	50%	z-score <0	25%
----------------------	------------	----------------------	------------

Tabella 33 – CO₂– ASSETTO 1-2 – Riepilogo z-score

Dal suddetto prospetto si può osservare una discreta differenza di comportamento tra il primo e il secondo assetto.

Infatti nel primo assetto 15 laboratori, pari al 94% delle squadre che hanno effettuato la misura di CO₂, hanno ottenuto punteggi z-score all'interno della fascia di accettabilità, uno solo nella fascia discutibile e nessuno nella fascia non accettabile.

La distribuzione delle misure è in questo caso sostanzialmente simmetrica.

Invece nel secondo assetto, con valori di riferimento inferiori, 14 laboratori, pari al 88% delle squadre che hanno effettuato la misura di CO₂, hanno ottenuto punteggi z-score all'interno della fascia di accettabilità, nessuno nella fascia discutibile e due nella fascia non accettabile.

La distribuzione delle misure in questo caso non è simmetrica, ma manifesta una tendenza alla sovrastima, caratterizzata peraltro dalla presenza di due valori di misura ampiamente al di fuori della fascia di accettabilità (squadra n. 13 e n. 20). Dalla verifica dei dati riportati sulle rispettive schede dei risultati, è emerso che i due laboratori hanno riportato lo stesso valore sia per la misura di CO₂ riferita all'ossigeno presente nella miscela gassosa, sia per il dato riferito all'ossigeno di riferimento del 10%. Tale condizione ha determinato l'evidente sovrastima e non accettabilità delle misure eseguite da tali laboratori, in quanto la percentuale di ossigeno nella miscela gassosa era nettamente inferiore all'ossigeno di riferimento del 10%. I valore di z-score calcolati sui dati forniti con riferimento all'ossigeno misurato sono altresì rientrati all'interno della fascia di accettabilità.

Il medesimo comportamento dei due laboratori nel primo assetto non ha determinato invece effetti sulla valutazione della prestazione, con z-score accettabile, in quanto la percentuale di ossigeno della miscela gassosa era prossima all'ossigeno di riferimento del 10%.

Per i due laboratori si configura quindi una non accettabilità del risultato fornito dovuta ad un difetto nella restituzione del dato, piuttosto che un vero e proprio errore di misura.

7.3.6 Monossido di Carbonio

In Tabella 34 e in Tabella 35 sono riportati, rispettivamente per l'assetto 1 e per l'assetto 2, i risultati delle misure di CO, riferite all'ossigeno di riferimento del 10%, con le incertezze estese dichiarate dai laboratori, ed il relativo punteggio z-score al 5%.

MONOSSIDO DI CARBONIO – Assetto 1 (mg/Nm³)					
LABORATORIO	SESSIONE	METODO	VALORE	INCERTEZZA ESTESA	z-score 5 %
1	3	CO-1	139	11	1,35
2	2	CO-2	148,1	13,0	-0,01
3	3	CO-1	136,5	9,05	0,97
3 bis	3	---	---	---	-20,00
4	1	CO-1	141	---	-1,57
5	1	CO-1	144,3	---	-1,14
7	4	CO-1	154,3	17,3	-4,99
8	4	CO-1	207,8	---	0,21
9	2	CO-1	147	7	-0,10
10	1	CO-1	149,9	---	-0,41
10 bis	1	---	---	---	---
11	3	CO-1	142,7	---	1,92
12	4	CO-1	146,2	10,2	-5,77

MONOSSIDO DI CARBONIO – Assetto 1 (mg/Nm ³)					
LABORATORIO	SESSIONE	METODO	VALORE	INCERTEZZA ESTESA	z-score 5 %
13	2	CO-2	148,4	14,84	0,02
14	1	CO-1	145,84	14,58	-0,94
15	3	CO-1	141,36	8,23	1,71
16	3	CO-1	136,4	13,6	0,95
17	4	CO-1	215,4	11,0	0,96
18	2	CO-1	145,858	2,917	-0,32
18 bis	2	---	---	---	---
19	4	CO-3	204,2	20,4	-0,14
19 bis	4	---	---	---	---
20	1	CO-1	164,16	6,23	1,45

Tabella 34 – Risultati delle misure di CO (Migliori stime) – ASSETTO 1

MONOSSIDO DI CARBONIO – Assetto 2 (mg/Nm ³)					
LABORATORIO	SESSIONE	METODO	VALORE	INCERTEZZA ESTESA	z-score 5 %
1	3	CO-1	43	6	1,06
2	2	CO-2	42,6	5,2	0,38
3	3	CO-1	42,62	4,14	0,88
3 bis	3	---	---	---	---
4	1	CO-1	44,0	---	-0,25
5	1	CO-1	43,7	---	-0,40
7	4	CO-1	34,3	3,8	-3,79
8	4	CO-1	41,74	---	-0,27
9	2	CO-1	41	2	-0,51
10	1	CO-1	45,6	---	0,47
10 bis	1	---	---	---	---
11	3	CO-1	49,9	---	4,44
12	4	CO-1	31,70	0,31	-5,02
13	2	CO-2	40,7	4,07	-0,52
14	1	CO-1	44,4	4,44	-0,07
15	3	CO-1	47,42	4,56	3,22
16	3	CO-1	46,8	4,7	2,92
17	4	CO-1	44,1	7,1	0,85
18	2	CO-1	40,390	0,808	-0,68
18 bis	2	---	---	---	---
19	4	CO-3	38,43	3,84	-1,84
19 bis	4	---	---	---	---
20	1	CO-1	48,83	1,50	1,91

Tabella 35 – Risultati delle misure di CO (Migliori stime) – ASSETTO 2

I suddetti risultati, espressi in forma grafica, sono riportati in Figura 63 e in Figura 64.

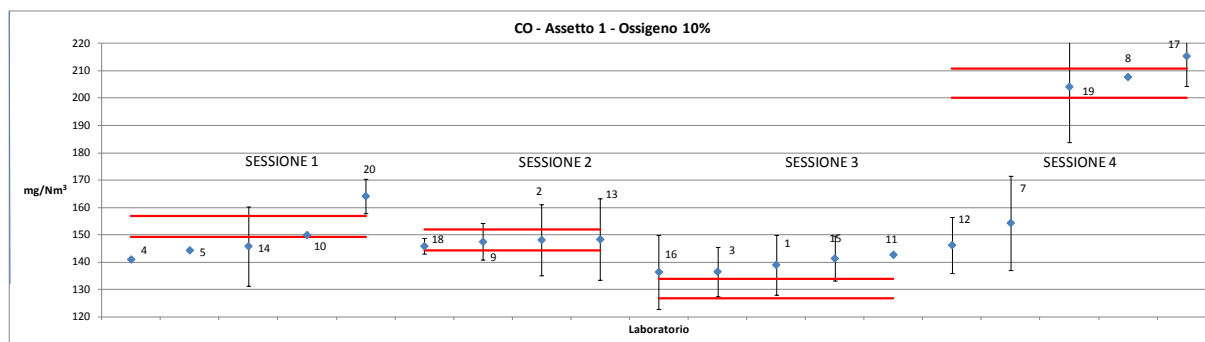


Figura 63 – CO – ASSETTO 1 – Risultati delle misure e incertezze estese

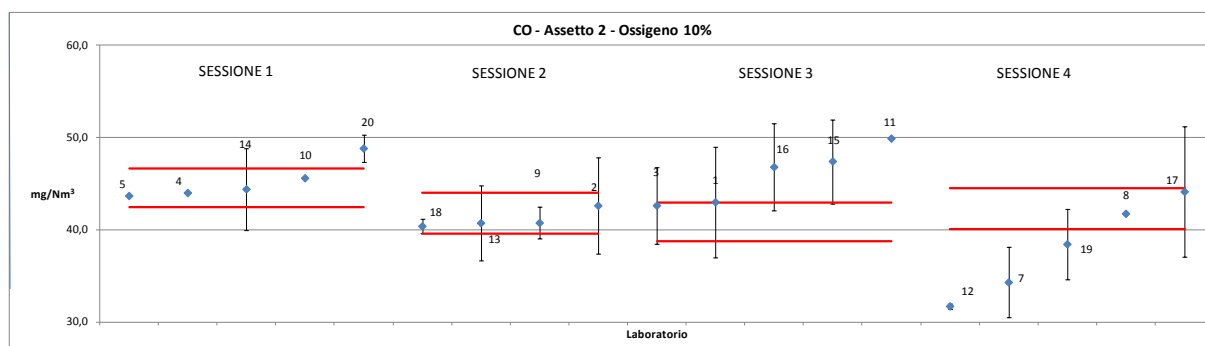


Figura 64 – CO – ASSETTO 2 – Risultati delle misure e incertezze estese

L'andamento dei punteggi z-score al 5%, per i due assetti, è rappresentato in Figura 65 e in Figura 66.

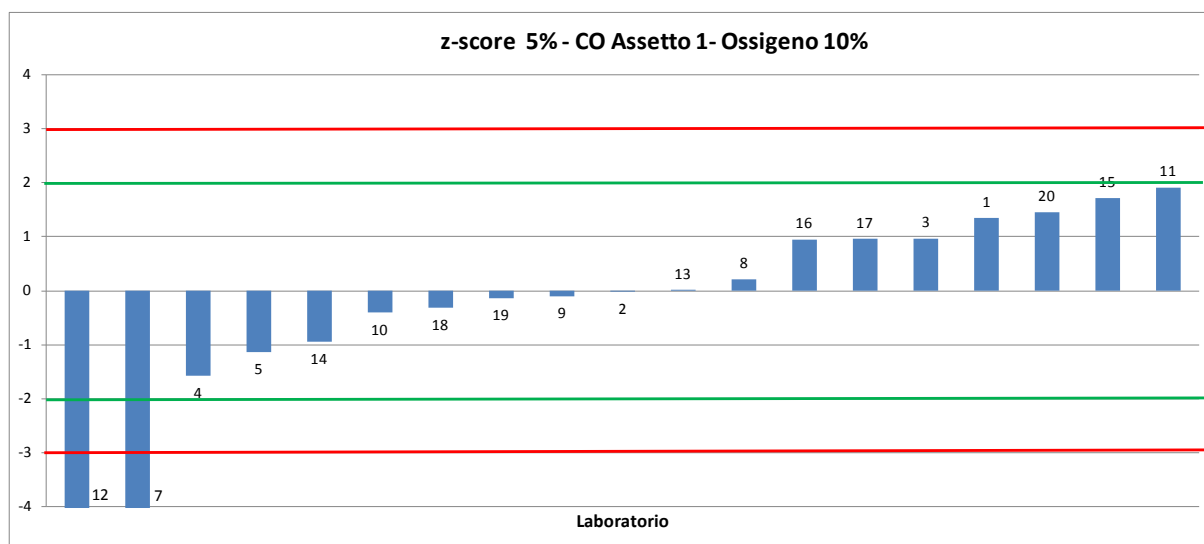


Figura 65 – CO – ASSETTO 1 – Punteggi z-score 5%

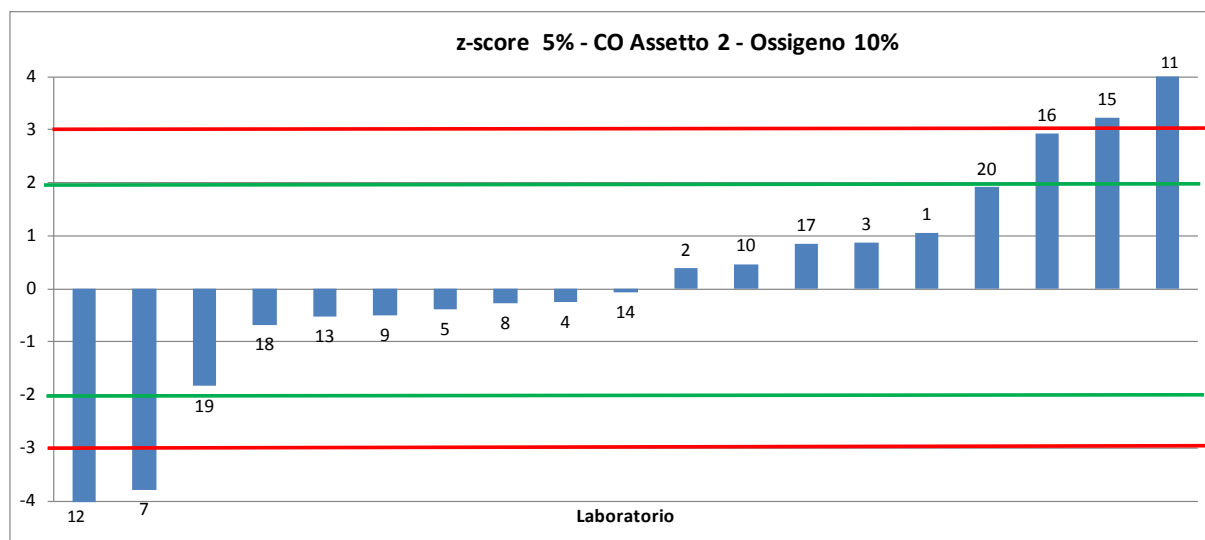


Figura 66 – CO – ASSETTO 2 – Punteggi z-score 5%

Dai dati sopra riportati si può estrarre il prospetto riepilogativo riportato in Tabella 36.

CO					
PRIMO ASSETTO			SECONDO ASSETTO		
Z	N. Squadre	Percentuale	Z	N. Squadre	Percentuale
>3	2	11%	>3	4	21%
>2 < 3	0	0%	>2 < 3	1	5%
<2	17	89%	<2	14	74%
z-score >0	47%		z-score >0	47%	
z-score <0	53%		z-score <0	53%	

Tabella 36 – CO – ASSETTO 1-2 – Riepilogo z-score

La determinazione del monossido di carbonio è relativamente semplice, poiché per il composto in questione i sensori utilizzati sono stabili (NDIR), il materiale di riferimento è facilmente disponibile e non vi sono grandi fenomeni di interferenza.

Dal prospetto sopra riportato si può osservare un andamento abbastanza simile nei due assetti, anche se con un leggero peggioramento nel secondo, quello a concentrazione più bassa.

Nel primo assetto 17 laboratori, pari all'89% delle squadre che hanno effettuato la misura di CO, hanno ottenuto punteggi z-score all'interno della fascia di accettabilità, nessuno nella fascia discutibile e 2 nella fascia non accettabile.

Nel secondo assetto 14 laboratori, pari al 74% delle squadre che hanno effettuato la misura di CO, hanno ottenuto punteggi z-score all'interno della fascia di accettabilità, 1 nella fascia discutibile e 4 nella fascia non accettabile.

La distribuzione delle misure si presenta in entrambi i casi sostanzialmente simmetrica.

In linea generale si può osservare che la maggior parte dei laboratori che tendono a sovrastimare o a sottostimare le misure nel primo assetto lo fanno anche nel secondo, pertanto le differenze

ottenute non sembrerebbero di natura esclusivamente statistica, quanto piuttosto ascrivibili a cause sistematiche.

Ad esempio i valori restituiti dai laboratori n. 11, 15 e 16 sono sovrastimanti in entrambi gli assetti, con effetti più evidenti sull'accettabilità del dato per il secondo assetto, caratterizzato da concentrazioni minori. Tale comportamento sembra essere attribuibile ad errori sistematici da parte degli operatori, probabilmente associabili ad una cattiva compensazione di effetti di zero e di interferenza, i quali sono in prima approssimazione costanti in termini assoluti e non variano con il variare della concentrazione misurata.

In merito ad alcuni risultati anomali, si ritiene opportuno riportare le osservazioni pervenute dai laboratori successivamente alla riunione del Gdl16 sulla valutazione degli esiti della prima campagna di interconfronto.

In particolare il laboratorio n. 7 ha individuato nella mancata conversione dell'unità di misura da ppm a mg/Nm³ la probabile causa del significativo scostamento tra il valore misurato di CO e il corrispondente valore di riferimento degli inquinanti. Questo ha comportato una sottostima apparente dell'inquinante in entrambi gli assetti. Infatti, dai valori forniti da tale laboratorio nella scheda dei risultati rettificata, in cui è stato presentato il dato finale espresso in mg/Nm³, risulterebbero valori di z-score accettabili, sia nel primo che nel secondo assetto.

Anche il laboratorio n. 12 ha approfondito la causa dello scostamento tra il valore misurato di CO e il corrispondente valore di riferimento, rilevato in entrambi gli assetti, e ha individuato errori di calcolo nella normalizzazione. Dai valori forniti da tale laboratorio nella scheda dei risultati rettificata, in cui sono stati presentati i dati con la normalizzazione corretta, risulterebbero valori di z-score decisamente migliori, accettabili nel secondo assetto.

Per i due laboratori si configura quindi una criticità nel risultato fornito dovuta ad un difetto nella restituzione del dato, piuttosto che ad un vero e proprio errore analitico.

7.3.7 Ossidi di Azoto

In Tabella 37 e in Tabella 38 sono rappresentati, rispettivamente per l'assetto 1 e per l'assetto 2, i risultati delle misure di NO_x, riferite all'ossigeno di riferimento del 10%, con le incertezze estese dichiarate dai laboratori, ed il relativo punteggio z-score al 10%.

Non sono stati riportati i risultati relativi alle singole misure di NO e NO₂ in considerazione della scarsa numerosità delle relative risposte da parte dei laboratori. Infatti solo 5 squadre, pari al 26% del totale, hanno riportato il dato relativo a tali misure.

OSSIDI DI AZOTO – Assetto 1 (mg/Nm ³)					
LABORATORIO	SESSIONE	METODO	VALORE	INCERTEZZA ESTESA	z-score 10 %
1	3	NOx-1	190	12	-1,17
2	2	NOx-1	224,8	18,4	-0,92
3	3	NOx-1	205,5	21,45	-0,45
3 bis	3	---	---	---	---
4	1	NOx-1	222	---	-0,88
5	1	NOx-1	207,5	---	-1,47
7	4	NOx-1	103,4	7,3	-5,39
8	4	NOx-1	212,4	---	-0,53
9	2	NOx-1	237	5	-0,44
10	1	NOx-1	203,4	---	-1,64
10 bis	1	---	---	---	---
11	3	NOx-1	189,8	---	-1,18
12	4	NOx-1	96,2	0,96	-5,71
13	2	NOx-1	160,7	16,07	-3,51
14	1	NOx-1	218,86	21,89	-1,01

OSSIDI DI AZOTO – Assetto 1 (mg/Nm ³)					
LABORATORIO	SESSIONE	METODO	VALORE	INCERTEZZA ESTESA	z-score 10 %
15	3	NOx-1	230,55	18,46	0,72
16	3	NOx-1	183,3	18,3	-1,48
17	4	NOx-2	202,3	32,4	-0,98
18	2	NOx-1	244,935	6,123	-0,10
18 bis	2	NOx-4	139,9	35,0	-4,35
19	4	NOx-3	187,4	18,7	-1,65
19 bis	4	NOx-4	136,5	40,9	-3,92
20	1	NOx-1	210,48	4,00	-1,35

Tabella 37 – Risultati delle misure di NO_x (Migliori stime) – ASSETTO 1

OSSIDI DI AZOTO – Assetto 2 (mg/Nm ³)					
LABORATORIO	SESSIONE	METODO	VALORE	INCERTEZZA ESTESA	z-score 10 %
1	3	NOx-1	64	6	-0,66
2	2	NOx-1	67,4	6,5	-0,58
3	3	NOx-1	66,48	9,87	-0,30
3 bis	3	---	---	---	---
4	1	NOx-1	74,0	---	-0,62
5	1	NOx-1	70,6	---	-1,06
7	4	NOx-1	34,0	2,4	-5,51
8	4	NOx-1	70,74	---	-0,66
9	2	NOx-1	68,1	2,7	-0,49
10	1	NOx-1	72,3	---	-0,84
10 bis	1	---	---	---	-10,00
11	3	NOx-1	64,5	---	-0,58
12	4	NOx-1	33,47	0,33	-5,58
13	2	NOx-1	45,7	4,57	-3,61
14	1	NOx-1	71,22	7,12	-0,98
15	3	NOx-1	77,20	11,74	1,27
16	3	NOx-1	61,3	6,1	-1,05
17	4	NOx-2	68,7	13,0	-0,93
18	2	NOx-1	72,072	1,802	0,07
18 bis	2	NOx-4	36,4	9,1	-4,92
19	4	NOx-3	64,80	6,48	-1,44
19 bis	4	NOx-4	43,77	13,13	-4,22
20	1	NOx-1	68,43	1,48	-1,33

Tabella 38 – Risultati delle misure di NO_x (Migliori stime) – ASSETTO 2

I suddetti risultati, espressi in forma grafica, sono riportati in Figura 67 e in Figura 68.

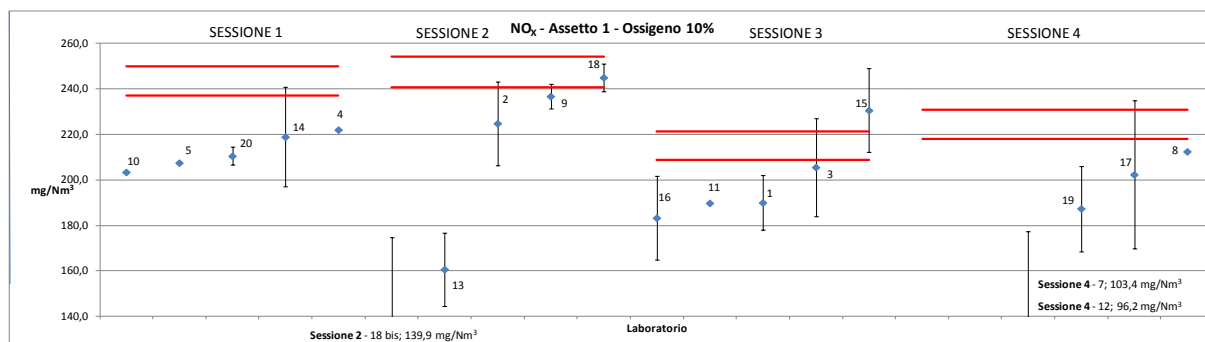


Figura 67 – NO_x – ASSETTO 1 – Risultati delle misure e incertezze estese

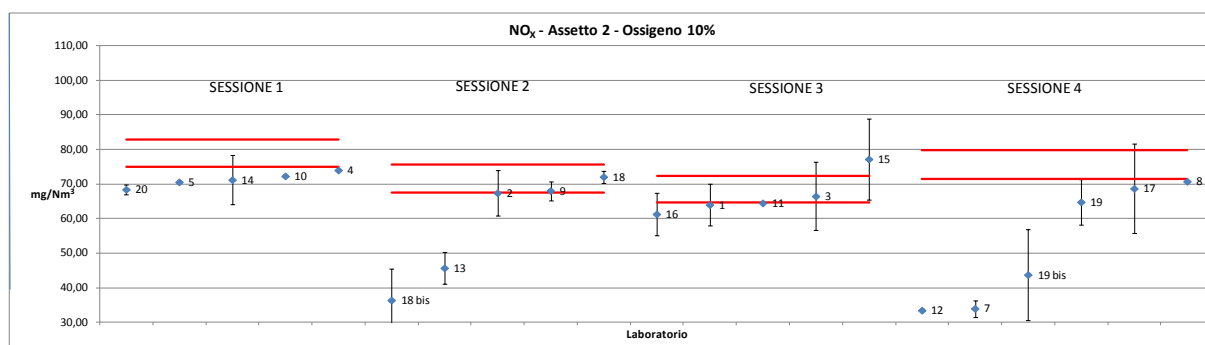


Figura 68 – NO_x – ASSETTO 2 – Risultati delle misure e incertezze estese

L'andamento dei punteggi z-score al 10%, per i due assetti, è rappresentato in Figura 69 e in Figura 70.

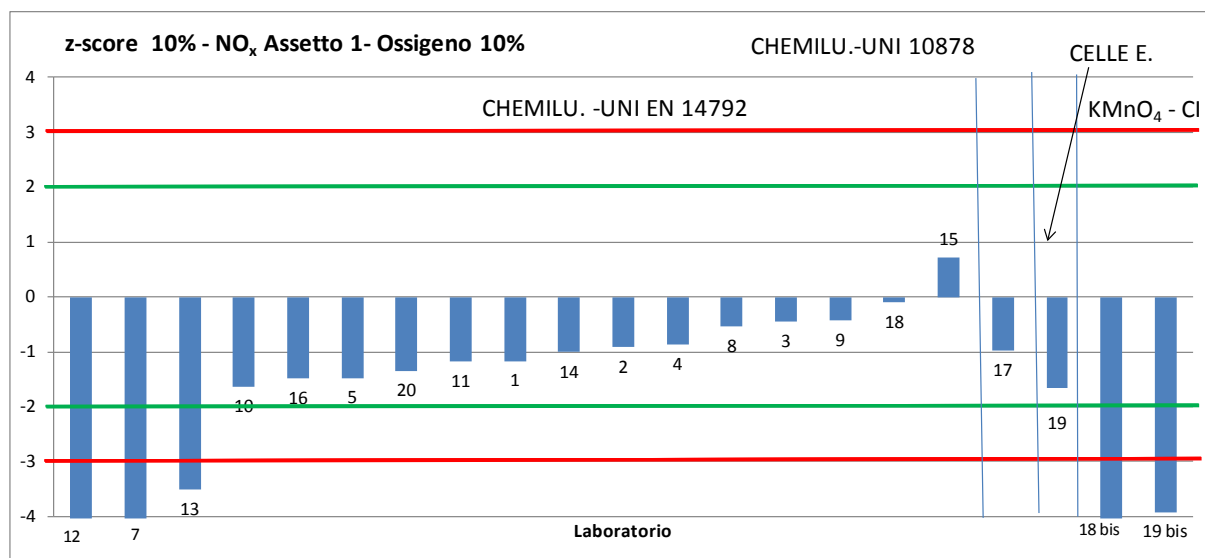


Figura 69 – NO_x – ASSETTO 1 – Punteggi z-score 10%

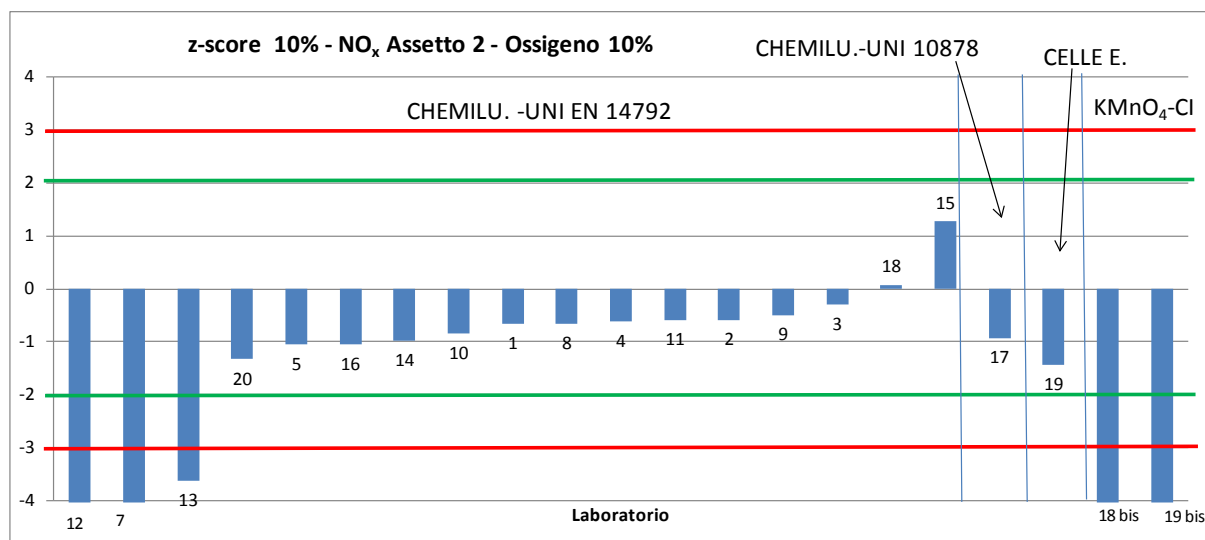


Figura 70 – NO_x – ASSETTO 2 – Punteggi z-score 10%

Dai dati sopra riportati si può estrarre il prospetto riepilogativo riportato in Tabella 39.

NO _x					
PRIMO ASSETTO			SECONDO ASSETTO		
Z	N. Squadre	Percentuale	Z	N. Squadre	Percentuale
>3	5	24%	>3	5	24%
>2 < 3	0	0%	>2 < 3	0	0%
<2	16	76%	<2	16	76%
z-score >0	5%		z-score >0	10%	
z-score <0	95%		z-score <0	90%	

Tabella 39 – NO_x – ASSETTO 1-2 – Riepilogo z-score

Dal prospetto sopra riportato si può osservare una situazione molto simile in entrambi gli assetti. Su un totale di 21 laboratori che hanno effettuato la misura di NO_x 16, pari al 76%, hanno ottenuto punteggi z-score nella fascia di accettabilità e 5, pari al 24% nella fascia non accettabile.

In entrambi gli assetti si assiste ad una prevalente sottostima delle misure rispetto al valore di riferimento, indipendentemente dal metodo utilizzato, con un comportamento sostanzialmente analogo di ciascuna squadra nei due assetti.

Alcune delle criticità riscontrate sono attribuibili, in generale, alla modalità di determinazione delle concentrazioni di NO_x (NO + NO₂) nella miscela gassosa, che presenta storicamente diverse problematiche.

In primo luogo vi possono essere problemi di perdita di NO₂ durante la fase di condensazione dell'umidità prima dell'invio del gas all'analizzatore. Infatti il biossido di azoto è estremamente solubile in acqua e tende facilmente a formare ioni NO₃⁻ ed NO₂⁻, pertanto è molto importante che il necessario processo di deumidificazione del campione avvenga tenendo sotto controllo la perdita di NO₂ nella condensa. Anche l'ossido di azoto (NO) è solubile, ma in misura minore. Nella maggioranza delle situazioni reali tale problema non assume una grande rilevanza in quanto nei processi di combustione la percentuale di NO₂ sul totale degli NO_x è in genere bassa. Nel caso del presente confronto interlaboratorio, viste le percentuali attorno al 20% e oltre di NO₂ sul totale, tale effetto può essere invece significativo. La frequente sottostima riscontrata dall'analisi dei risultati conseguiti può essere pertanto attribuibile a fenomeni di perdita di analita prima dell'ingresso della miscela gassosa all'interno dello strumento.

Un'altra criticità in genere riscontrata nella misura degli NO_x è legata alle operazioni di taratura.

Anche in relazione alla natura sperimentale del contesto in cui le squadre hanno operato e alle oggettive difficoltà logistiche relative al trasporto del materiale, è presumibile una minore attenzione alle operazioni di taratura, per le quali vengono comunemente utilizzate bombole di gas di riferimento dedicate, contenenti solo NO , in quanto l' NO_2 è maggiormente instabile e deve essere conservato in matrice di aria e non di azoto. In questo caso l'operatore tende ad affidarsi all'efficienza del convertitore catalitico che, all'interno dell'analizzatore, provoca la reazione $2\text{NO}_2=2\text{NO}+\text{O}_2$. In generale, proprio la minore capacità o efficienza di conversione di NO_2 in NO può giustificare, nel presente confronto interlaboratorio, l'incremento della differenza tra valore di riferimento e concentrazioni misurate osservato nel primo assetto (concentrazione alta) rispetto al secondo (concentrazione bassa).

Infine la tecnica analitica prevalentemente utilizzata (chemiluminescenza) è estremamente sensibile alle interferenze di H_2O e NH_3 (in questo caso assente) che possono facilmente alterare i risultati, se non adeguatamente compensate.

Oltre alle problematiche generali legate alle modalità di determinazione degli NO_x , sopra illustrate, alcuni risultati anomali sono stati dovuti anche a difetti nella restituzione del dato.

Ciò è emerso, in particolare, dall'analisi delle osservazioni pervenute dai laboratori successivamente alla riunione del Gdl16 sulla valutazione degli esiti della prima campagna di interconfronto.

Ad esempio, il laboratorio n. 7 ha individuato nella mancata conversione dell'unità di misura da ppm a mg/Nm^3 la probabile causa del significativo scostamento tra il valore di NO_x misurato e il corrispondente valore di riferimento. Questo ha comportato una sottostima apparente dell'inquinante in entrambi gli assetti. Infatti, dai dati forniti da tale laboratorio nella scheda dei risultati rettificata, in cui è stato presentato il risultato finale espresso in mg/Nm^3 , risulterebbero valori di z-score accettabili, sia nel primo che nel secondo assetto.

Anche il laboratorio n. 12 ha approfondito la causa dello scostamento tra il valore misurato di NO_x e il corrispondente valore di riferimento, rilevato in entrambi gli assetti, e ha individuato errori di calcolo nella normalizzazione. Dai dati forniti da tale laboratorio nella scheda dei risultati rettificata, in cui sono stati presentati i risultati con la normalizzazione corretta, risulterebbero valori di z-score accettabili, sia nel primo che nel secondo assetto.

Il laboratorio n. 13 ha invece individuato come possibile causa dello scostamento tra il valore misurato e il corrispondente valore di riferimento l'invio dei dati espressi non come NO_2 , ma rapportati al peso molecolare dell' NO . Dall'elaborazione dei dati rettificati inviati da tale laboratorio, risulterebbero valori di z-score accettabili, sia nel primo che nel secondo assetto.

Infine, relativamente ai due laboratori (n. 18 bis e n. 19 bis) che hanno utilizzato il metodo ISTISAN 98/2 (assorbimento in KMnO_4 e analisi in cromatografia ionica), benché la scarsa numerosità non sia sufficiente ad elaborare una statistica significativa, si evidenziano valori delle misure largamente sottostimati e al di fuori della fascia di accettabilità. Gli stessi laboratori (n. 18 e n. 19) hanno altresì ottenuto valori di z-score accettabili ricorrendo rispettivamente al metodo UNI EN 14792:2006 (chemiluminescenza) e alle celle elettrochimiche.

7.3.8 Biossido di Zolfo

In Tabella 40 e in Tabella 41 sono riportati, rispettivamente per l'assetto 1 e per l'assetto 2, i risultati delle misure di SO_2 , riferite all'ossigeno di riferimento del 10%, con le incertezze estese dichiarate dai laboratori, ed il relativo punteggio z-score al 10%.

BIOSSIDO DI ZOLFO – Assetto 1 (mg/Nm ³)					
LABORATORIO	SESSIONE	METODO	VALORE	INCERTEZZA ESTESA	z-score 10 %
1	3	SO2-2	288	38	2,13
2	2	SO2-2	233,0	28,4	-0,82
3	3	SO2-1	221,7	14,70	-0,66
3 bis	3	SO2-2	216,8	21,68	-0,87
4	1	---	---	---	---
5	1	SO2-2	273,9	---	0,27
7	4	SO2-2	277,7	31,1	-1,02
8	4	SO2-2	141,5	---	-5,43
9	2	SO2-1	190	50	-2,51
10	1	SO2-1	233,5	---	-1,25
10 bis	1	SO2-2	171,5	---	-3,57
11	3	SO2-2	201,2	---	-1,52
12	4	SO2-1	88,8	0,88	-7,13
13	2	SO2-1	219,5	21,95	-1,35
14	1	SO2-1	296,4	29,6	1,11
15	3	SO2-1	204,23	9,52	-1,40
16	3	SO2-2	175,9	15,5	-2,59
17	4	SO2-1	286,2	45,8	-0,75
18	2	SO2-1	256,878	7,706	0,12
18 bis	2	SO2-4	62,5	15,6	-7,54
19	4	SO2-3	149,1	14,9	-5,18
19 bis	4	SO2-4	234,9	70,5	-2,41
20	1	SO2-1	269,1	19,10	0,09

Tabella 40 – Risultati delle misure di SO₂ (Migliori stime) – ASSETTO 1

BIOSSIDO DI ZOLFO – Assetto 2 (mg/Nm ³)					
LABORATORIO	SESSIONE	METODO	VALORE	INCERTEZZA ESTESA	z-score 10 %
1	3	SO2-2	93	14	1,43
2	2	SO2-2	63,9	7,8	-1,19
3	3	SO2-1	79,3	7,70	-0,26
3 bis	3	SO2-2	69,23	19,71	-1,49
4	1	---	---	---	---
5	1	SO2-2	73,07	---	1,61
7	4	SO2-2	108,9	12,2	-0,74
8	4	SO2-2	174,6	---	4,84
9	2	SO2-1	54	1	-2,49
10	1	SO2-1	72,7	---	1,55
10 bis	1	SO2-2	47,5	---	-2,46
11	3	SO2-2	65,5	---	-1,95
12	4	SO2-1	40,40	0,40	-6,57
13	2	SO2-1	61,4	6,14	-1,53
14	1	SO2-1	72,9	7,3	1,59
15	3	SO2-1	81,04	4,345	-0,04
16	3	SO2-2	51,4	5,4	-3,68
17	4	SO2-1	112,4	20,71	-0,44
18	2	SO2-1	75,957	2,279	0,48
18 bis	2	SO2-4	14,9	3,7	-7,94
19	4	SO2-3	90,00	9,00	-2,35
19 bis	4	SO2-4	88,82	26,65	-2,45
20	1	SO2-1	68,72	6,93	0,92

Tabella 41 – Risultati delle misure di SO₂ (Migliori stime) – ASSETTO 2

I suddetti risultati, espressi in forma grafica, sono riportati in Figura 71 e in Figura 72.

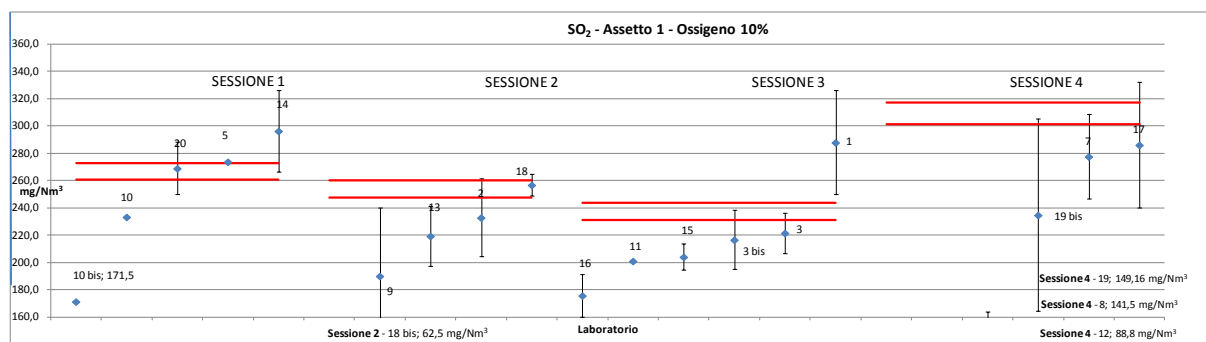


Figura 71 – SO₂ – ASSETTO 1 – Risultati delle misure e incertezze estese

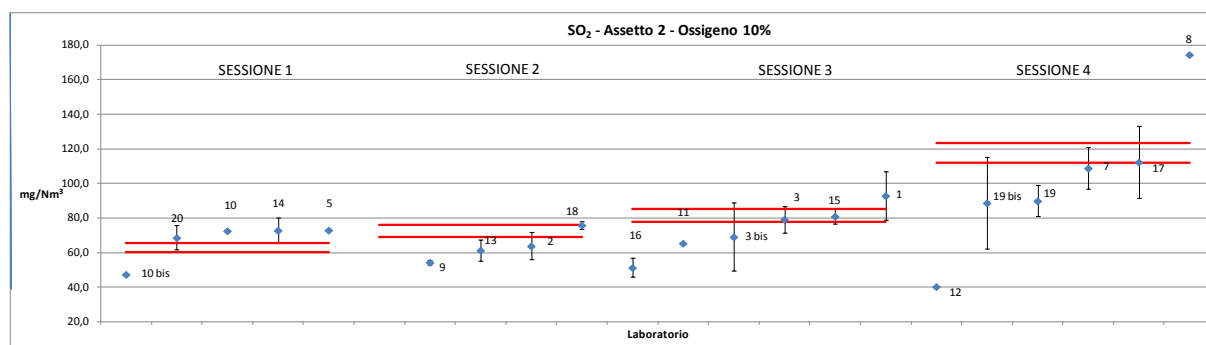


Figura 72 – SO₂ – ASSETTO 2 – Risultati delle misure e incertezze estese

L'andamento dei punteggi z-score al 10%, per i due assetti, è rappresentato in Figura 73 e in Figura 74.

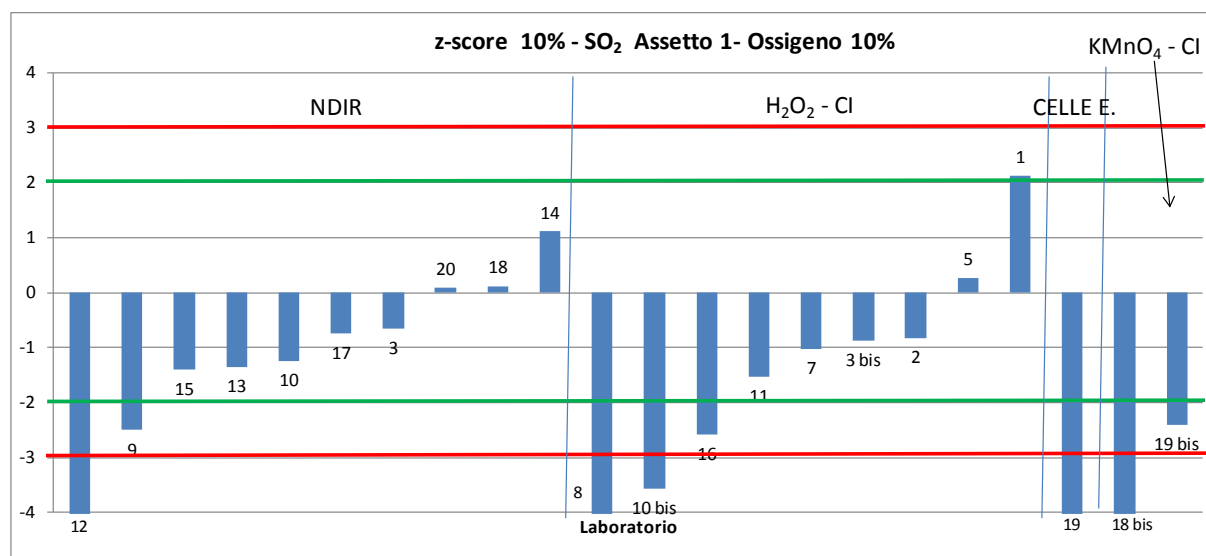


Figura 73 – SO₂ – ASSETTO 1 – Punteggi z-score 10%

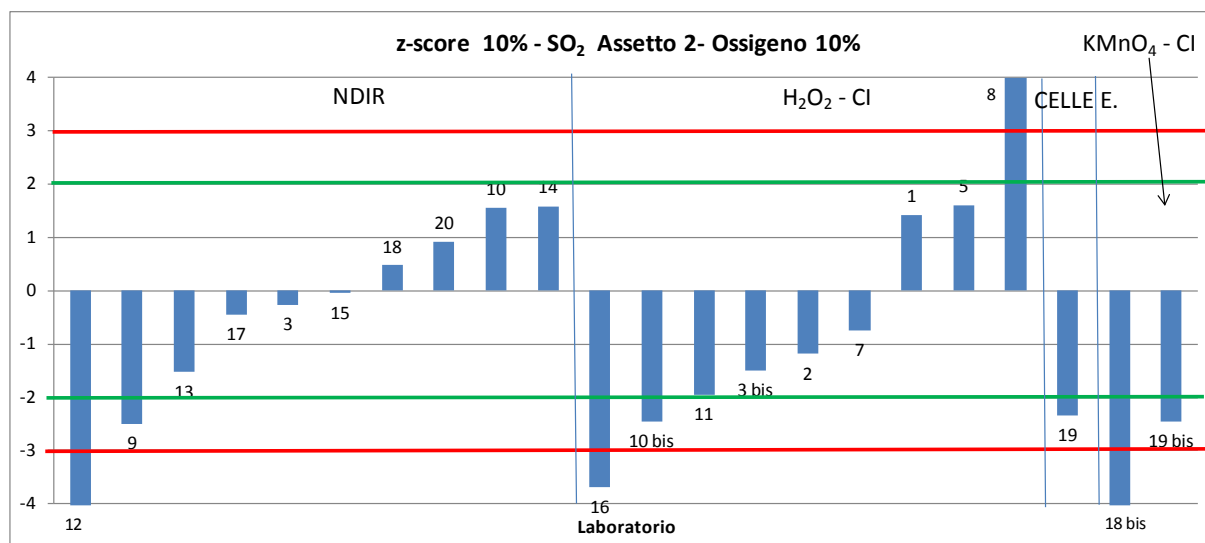


Figura 74 – SO₂ – ASSETTO 2 – Punteggi z-score 10%

Dai dati sopra riportati si può estrarre il prospetto riepilogativo riportato in Tabella 42.

SO ₂					
PRIMO ASSETTO			SECONDO ASSETTO		
Z	N. Squadre	Percentuale	Z	N. Squadre	Percentuale
>3	5	23%	>3	4	18%
>2 < 3	4	18%	>2 < 3	4	18%
<2	13	59%	<2	14	64%
z-score >0	23%		z-score >0	32%	
z-score <0	77%		z-score <0	68%	

Tabella 42 – SO₂ – ASSETTO 1-2 – Riepilogo z-score

Per la misura dell'anidride solforosa (SO₂) vengono utilizzati sia metodi manuali (di riferimento) che automatici (NDIR). Dal suddetto prospetto si può osservare una situazione relativamente simile nei due assetti di prova.

Nel primo assetto 13 laboratori, pari al 59% delle squadre che hanno effettuato la misura di SO₂, hanno ottenuto punteggi z-score all'interno della fascia di accettabilità, 4 laboratori, pari al 18% nella fascia discutibile e 5, pari al 23%, nella fascia non accettabile.

Nel secondo assetto 14 laboratori, pari al 64% delle squadre che hanno effettuato la misura di SO₂, hanno ottenuto punteggi z-score all'interno della fascia di accettabilità, 4 laboratori, pari al 18% nella fascia discutibile e altrettanti nella fascia non accettabile.

In entrambi gli assetti le misure sono state tendenzialmente sottostimate, con andamento sostanzialmente simile per i due metodi principali utilizzati (continuo NDIR e discontinuo H₂O₂ - Cl).

Con riferimento ad alcuni valori non accettabili e sottostimati, si possono ipotizzare delle spiegazioni sulla base delle valutazioni presentate dai laboratori successivamente alla consegna della scheda dei risultati.

In particolare il laboratorio n. 12 ha approfondito la causa dello scostamento tra il valore misurato di SO₂ e il corrispondente valore di riferimento, rilevato in entrambi gli assetti, e ha individuato

errori di calcolo nella normalizzazione. Dai dati forniti da tale laboratorio nella scheda dei risultati rettificata, in cui sono stati presentati i risultati con la normalizzazione corretta, risulterebbero valori di z-score accettabili, sia nel primo che nel secondo assetto.

Il laboratorio n. 8 invece ha evidenziato alcuni errori nella compilazione della scheda dei risultati nonché l'applicazione erranea del fattore correttivo solfati/anidride solforosa per l'analita oggetto della prova nel passaggio da dati normalizzati a riferiti in ossigeno. Dai dati rettificati forniti da tale laboratorio risulterebbero valori di z-score accettabili, sia nel primo che nel secondo assetto, leggermente sottostimati. La squadra n. 8 ha inoltre osservato che l'eventuale perdita di campione di anidride solforosa rispetto ai valori di riferimento potrebbe essere attribuibile a fenomeni di corrosione secca presente all'interno della sonda.

7.4 INCERTEZZA DI MISURA

Ai laboratori partecipanti al confronto interlaboratorio è stato richiesto di restituire i risultati delle prove con associata l'incertezza di misura, nonché di specificare le modalità di calcolo della stessa.

Da una prima analisi delle risposte ottenute si osserva da un lato, l'assenza in taluni casi del valore di incertezza, dall'altro, l'estrema disomogeneità nei metodi di stima presentati.

Indipendentemente dal misurando (sia esso riferito a grandezze fisiche o chimiche), sui 19 partecipanti, circa il 26 % (5 laboratori) non esprimono l'incertezza di misura. Il restante 74% riporta un valore di incertezza ricorrendo tuttavia a modalità di calcolo diversificate.

Il dettaglio del numero di misure riportate dai laboratori con la relativa incertezza, rispetto al numero di misure totali, suddivise per i vari parametri, è riportato in Figura 75.

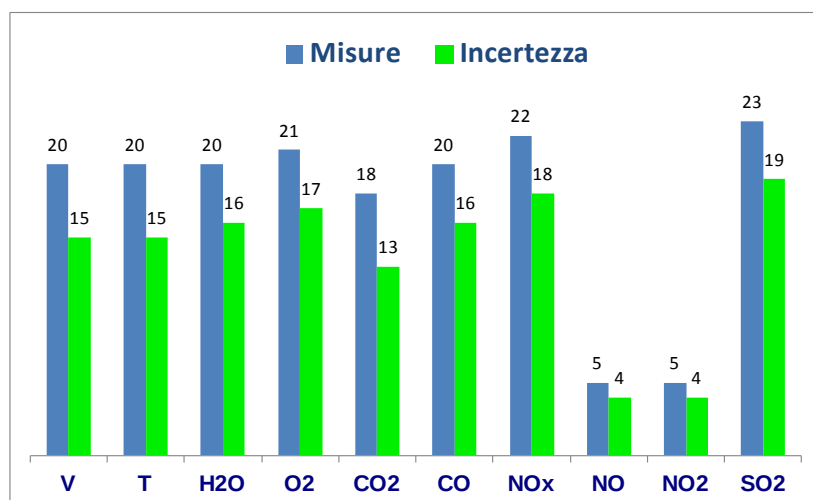


Figura 75 – Numero di squadre che ha calcolato l'incertezza di misura

Per la determinazione dell'incertezza i laboratori hanno fatto ricorso:

- ad approcci metrologici (specificando talvolta le componenti considerate);
- all'utilizzo dei valori indicati come requisiti di norma (ad es. massimo il 6 % nel caso della misura dell'ossigeno secondo UNI EN 14789);
- al valore dello scarto tipo di ripetibilità calcolato su prove ripetute, combinato o meno con il valore di incertezza strumentale fornita dai manuali tecnici;
- a valori di incertezza calcolati sulla base dei risultati di diversi laboratori appartenenti alla stessa agenzia partecipanti a sperimentazioni sul campo;

- al calcolo secondo l'equazione di Horwitz-Thompson.

La diversità delle metodologie utilizzate determina conseguentemente valori di incertezza che per uno stesso parametro possono passare da circa l'1% al 30%, ad esempio nel caso della misura della temperatura, o essere comprese tra un minimo del 3% ed un massimo del 30% per le misure di ossidi di zolfo.

La situazione osservata e la parzialità delle informazioni acquisite nel corso della sperimentazione testimoniano la necessità di un più attento esame di tali aspetti e di un confronto tra gli operatori in merito al significato dell'informazione relativa all'incertezza nell'ambito delle attività di routine degli enti di controllo (ad esempio nelle verifiche di conformità) e alle metodologie di stima adeguate allo scopo e/o conformi ai requisiti delle norme tecniche di riferimento.

7.5 ANALISI DELLE ALTRE INFORMAZIONI FORNITE

Nelle schede dei risultati consegnate dai laboratori partecipanti alla prima campagna di interconfronto sono presenti, oltre ai dati sulle misure e ai relativi metodi adottati, anche altre informazioni relative a strumenti e caratteristiche della linea di misura, procedure operative utilizzate, metodi di calcolo dell'incertezza, tarature.

Dall'analisi delle schede è emerso che tali informazioni sono state fornite con un livello di dettaglio molto eterogeneo, pertanto non sono facilmente confrontabili tra loro e direttamente correlabili con i risultati delle misure.

Durante la riunione del Gdl 16 sulla valutazione preliminare dei risultati della prima campagna, che si è tenuta nel mese di gennaio, è stato concordato che sarebbe opportuno disporre di tali informazioni in forma più strutturata, in modo da poter eseguire un raffronto tra i dati forniti dai vari laboratori e poterli utilizzare per un'analisi critica dei risultati.

A tale scopo è in corso di predisposizione, per ciascun parametro di interesse e per ciascun metodo analitico, un questionario con domande a risposta chiusa, inerenti sostanzialmente le informazioni peculiari della linea di misura.

Il questionario sarà utilizzato per la restituzione delle informazioni nella seconda campagna di interconfronto, e potrà essere compilato anche per riformulare le indicazioni fornite a valle della prima campagna.

In questo modo sarà possibile procedere ad un'analisi critica dei dati ottenuti dalle due campagne, tentando eventuali correlazioni con i risultati delle misure, avendo a disposizione un numero più significativo di informazioni, in forma più strutturata.

Gli esiti di tali valutazioni saranno riportati nel rapporto finale di interconfronto.

8 ATTIVITÀ DI FORMAZIONE ED ADDESTRAMENTO

Come previsto dal POD del Gdl16, durante la prima campagna di interconfronto è stata svolta attività di formazione ed addestramento, sia del personale delle Agenzie Ambientali che del personale ispettivo dell'ISPRA.

Considerata la natura sperimentale dell'attività, la formazione non è stata praticata attraverso lezioni teoriche in aula, ma è si è concretizzata nella conduzione stessa del confronto interlaboratorio, sia in fase organizzativa che esecutiva.

Le attività formative sono state svolte soprattutto sotto forma di addestramento in campo, durante l'esecuzione delle misure dei parametri disponibili a concentrazione nota nella miscela gassosa generata dall'impianto LOOP.

In primo luogo l'attività si è svolta all'interno di ciascuna squadra partecipante all'interconfronto.

Infatti, in genere, le squadre erano composte da personale del Sistema Agenziale caratterizzato da diverso livello di competenza per le misure dei vari parametri e per l'applicazione dei diversi metodi analitici, consentendo al personale meno esperto l'approfondimento delle modalità di esecuzione delle misure attraverso l'affiancamento al personale più esperto.

Inoltre, in alcuni casi, alcune squadre erano composte da operatori appartenenti a diverse Strutture Territoriali dell'Agenzia, permettendo in tal modo il confronto e lo scambio di informazioni sia sulla strumentazione utilizzata che sulle procedure operative adottate.

Oltre all'addestramento del personale all'interno della propria squadra è stata significativa e proficua l'attività formativa che si è svolta, durante ciascuna sessione di prove, attraverso la continua interazione tra le squadre partecipanti.

Infatti, l'esecuzione contemporanea delle stesse misure da parte di cinque squadre durante ciascuna sessione è stata un'importante occasione di confronto sulle modalità con cui vengono affrontate le diverse fasi della misura delle emissioni.

Le varie squadre operanti in parallelo si sono confrontate tra loro nella fase iniziale di sigillatura dei bocchelli di prova, durante le fasi di montaggio e allestimento della linea di misura e di taratura degli strumenti, durante l'acquisizione dei dati analitici e le relative elaborazioni e in merito alle modalità di restituzione finale del dato.

L'attività è stata inoltre un'occasione importante per i partecipanti per acquisire informazioni utili sulla strumentazione utilizzata dai colleghi e sulle relative potenzialità, oltre che confrontarsi con procedure operative diverse utilizzate per effettuare la stessa misura.

Durante lo svolgimento delle sessioni di prova si è svolta anche un'attività di addestramento del personale tecnico dell'ISPRA che ha assistito alle varie fasi di predisposizione della linea di misura e di esecuzione della stessa.

L'attività formativa si è svolta attraverso l'affiancamento del personale ISPRA agli operatori tecnici delle Agenzie, che si sono resi disponibili a fornire informazioni teoriche e pratiche sulla strumentazione utilizzata, sulle misure effettuate e sui metodi analitici adottati.

E' risultato inoltre altamente formativo, per tutto il personale, sia quello strettamente operativo che quello in affiancamento, il confronto in campo con i tecnici di RSE in merito al funzionamento specifico dell'impianto LOOP e, più in generale, sull'esecuzione di misure di emissioni in atmosfera.

L'attività formativa, oltre all'addestramento pratico in campo, si è svolta anche durante le riunioni di apertura svolte in aula all'inizio di ciascuna sessione, in cui sono state presentate e discusse le modalità di funzionamento dell'impianto LOOP e di svolgimento dell'interconfronto, evidenziandone criticità e problematiche.

Inoltre sono stati incontri formativi anche le riunioni programmate del Gdl16, sia precedenti che successive allo svolgimento della prima campagna di interconfronto, a cui hanno partecipato, oltre ai referenti del Gdl, anche componenti delle singole squadre.

In tali riunioni sono state affrontate e discusse le criticità legate alle misure di emissioni in atmosfera, attraverso la presentazione al gruppo di lavoro per la discussione collettiva delle problematiche riscontrate durante le misure in campo presso l'impianto LOOP o presso impianti industriali e durante la fase di elaborazione e restituzione del dato. Inoltre sono state discusse le modalità di elaborazione statistica dei dati e le possibili interpretazioni dei risultati ottenuti.

9 CONCLUSIONI

La presente sperimentazione, di cui si è conclusa la prima fase con la campagna di misure condotta nei mesi di settembre e ottobre 2015, costituisce la prima esperienza su scala nazionale di confronto interlaboratorio in materia di misura di inquinanti in atmosfera emessi da sorgenti industriali. L'azione si è potuta svolgere in virtù dell'esistenza dell'impianto LOOP messo a disposizione da RSE, partner del progetto. Tale impianto consente la simulazione delle emissioni da processi di combustione da sorgenti fisse, attraverso la produzione controllata di miscele campione contenenti i principali macroinquinanti di interesse.

L'obiettivo della sperimentazione è stato in primo luogo quello di raccogliere il maggior numero di informazioni possibile sulle modalità di esecuzione dei controlli in atmosfera da parte delle Agenzie Ambientali, in termini di metodi utilizzati, strumenti, procedure di misura, modalità di calcolo dell'incertezza, nonché quello di effettuare un'analisi comparativa delle prestazioni e una verifica della qualità e affidabilità delle misure effettuate durante i controlli ambientali, al fine di individuare, al termine dell'attività, eventuali azioni correttive ed interventi migliorativi.

Il carattere sperimentale del progetto ha consentito, già in questa prima fase, di svolgere anche attività di addestramento e formazione del personale impegnato nelle attività di misura, sia durante l'esecuzione delle prove, che durante incontri precedenti e successivi alle misurazioni in campo.

L'attività ha richiesto una complessa organizzazione logistica e tecnica e si è svolta in accordo ad un protocollo condiviso con i partecipanti. La prima campagna di misure ha messo alla prova l'organizzazione di una simile sperimentazione, che ha visto la partecipazione in sequenza di 19 squadre di operatori delle agenzie, con la simultanea presenza presso l'impianto di 4-5 squadre composte da 2-4 operatori durante ognuna delle quattro sessioni di prova. Le esigenze di ciascuna squadra in termini di accessibilità all'impianto dei mezzi mobili così come di disponibilità di supporto tecnico-strumentale, tanto nell'allestimento delle postazioni di misura che nella conduzione delle prove, sono state garantite dal personale RSE, in primis, nonché da ISPRA, responsabile del coordinamento delle attività. Durante la prove alcune delle indicazioni contenute nel protocollo sono state oggetto di modifica per ottimizzare il lavoro delle squadre e il funzionamento dell'impianto LOOP. Il flusso continuo di comunicazioni, sia tramite gli incontri del Gdl16 che tramite posta elettronica, ha consentito di gestire opportunamente le diverse fasi dell'attività, dall'adesione al confronto interlaboratorio fino alla restituzione dei risultati.

Considerando sia le potenzialità dell'impianto LOOP che le indicazioni derivanti da norme tecniche nazionali ed internazionali relative ai metodi di misura e all'organizzazione di confronti interlaboratorio, sono stati definiti diversi aspetti tecnici:

- individuazione dei parametri e livelli di concentrazione di interesse;
- generazione delle miscele di riferimento ed aspetti metrologici;
- criteri di valutazione ed accettabilità dei risultati;
- definizione delle modalità di restituzione dei risultati da parte dei partecipanti e dei contenuti tecnici delle informazioni richieste.

In tale contesto, anche nella prospettiva del passaggio ad una sistematica organizzazione di confronti interlaboratorio volti a valutare le prestazioni dei laboratori del sistema agenziale nel campo delle misure delle emissioni in atmosfera da sorgenti fisse, sono significativi gli aspetti inerenti la definizione dei valori di riferimento. La possibilità di generare miscele di gas controllate metrologicamente e di associare alle grandezze di interesse (siano esse fisiche o chimiche) valori di riferimento e relative incertezze rappresenta un valore aggiunto. Il protocollo metrologico adottato per la gestione del LOOP è risultato certamente complesso e merita ulteriori approfondimenti a conclusione della sperimentazione.

Dall'analisi delle procedure operative utilizzate e dei risultati analitici si possono ottenere prime indicazioni comparative sulle prestazioni dei partecipanti all'attività. In sede di elaborazione dei risultati, a causa della eterogeneità e talvolta della carenza di informazioni ricevute, è stata necessaria una complessa e lunga revisione ed integrazione delle stesse. Al fine di minimizzare tale aspetto, garantendo una più puntuale e agevole analisi delle attività dei partecipanti, nella

seconda campagna di misura si farà ricorso, ove possibile, a check list relative agli aspetti significativi inerenti le diverse procedure di misura utilizzate.

In linea generale si rileva che non tutte le 19 squadre partecipanti hanno misurato l'intera serie dei parametri disponibili a concentrazione nota nella miscela gassosa generata dall'impianto LOOP. Per altro verso si è osservata una larga omogeneità nella scelta dei metodi e/o dei loro principi per la maggior parte delle proprietà di interesse, ad eccezione del biossido di zolfo.

Non si rilevano criticità particolari in termini di prestazioni (valori di z-score) per le misure di velocità, temperatura, vapore acqueo, ossigeno, biossido e monossido di carbonio; i valori accettabili ($z \leq 2$) oscillano tra l'80 e il 100% dei risultati. Più complessa è la situazione per l'analisi degli altri gas, dove le percentuali di z-score accettabili scendono rispettivamente al 76% per gli ossidi di azoto e al 59-64% per il biossido di zolfo (ai due livelli di concentrazione), a fronte di valori non accettabili ($z \geq 3$) rispettivamente del 24% e del 18-23%. Merita attenzione la tendenza, in alcuni casi, ad avere risultati sistematicamente sovrastimati o sottostimati rispetto al valore di riferimento, benché come detto non si registrino effetti negativi generalizzati sulle prestazioni dei laboratori. Tali comportamenti sono stati analizzati alla luce anche delle considerazioni svolte dai partecipanti in sede di riunione di discussione dei risultati preliminari, essi sono probabilmente riconducibili, a seconda dei parametri di interesse, a cause di diversa natura, quali errori sistematici dei laboratori, modalità di determinazione del valore di riferimento, errori non strettamente strumentali (calcolo, trascrizione e restituzione dei risultati), effetti connessi alla complessità del metodo (ad esempio fenomeni di perdita di analita nella determinazione degli ossidi di azoto). Laddove alcuni laboratori hanno segnalato e giustificato i motivi legati a loro eventuali sottostime o sovrastime, in un'ipotetica ridefinizione dei risultati dei laboratori, alcune situazioni anomale in termini di tendenza perdono di significatività.

Con riferimento all'espressione dell'incertezza di misura, la situazione osservata (disomogeneità nelle modalità di calcolo o assenza dell'incertezza) e la parzialità delle informazioni acquisite suggeriscono la necessità di un più attento esame di tali aspetti e di un confronto tra gli operatori in merito al significato dell'informazione relativa all'incertezza nell'ambito delle attività di routine degli enti di controllo (ad esempio nelle verifiche di conformità) e alle metodologie di stima adeguate allo scopo e/o in accordo ai requisiti delle norme tecniche di riferimento.

La prima campagna di interconfronto, in linea con gli obiettivi prefissati, ha consentito la raccolta di una ingente quantità di informazioni relative alle misure in atmosfera eseguite dalle Agenzie Ambientali. L'esperienza acquisita, sia in termini di organizzazione delle sessioni di prova che di esecuzione delle misure e rendicontazione ed elaborazione dei relativi risultati, è stata preziosa ed ha fornito importanti indicazioni che saranno utilizzate per la programmazione della seconda campagna. In particolare sarà necessario ottimizzare sia l'organizzazione delle prove che la gestione dell'ingente flusso di informazioni rese disponibili, al fine di consentire di effettuare, al termine della seconda campagna, un'analisi comparativa dei risultati ottenuti ed individuare azioni migliorative e correttive delle criticità riscontrate, nell'ottica di favorire in futuro anche una maggiore omogeneità ed efficacia nelle attività di controllo svolte dal Sistema Agenziale nelle misure di emissioni in atmosfera.

ALLEGATO 1

***Elenco dei partecipanti alla prima campagna
di interconfronto***

ELENCO DEI PARTECIPANTI ALLA PRIMA CAMPAGNA DI INTERCONFRONTO

AGENZIE PARTECIPANTI	STRUTTURA TERRITORIALE	NOMINATIVO DEI COMPONENTI DELLA SQUADRA
ARTA ABRUZZO (prima squadra)	Distretto di Chieti	Pierfelice Giuseppe
		Roberto Mancini
		Roberto Civitareale
		Massimo Di Gennaro
ARTA ABRUZZO (seconda squadra)	Distretto di L'Aquila	Lamolinara Mosè
		Fabrizio Stecca
APPA Bolzano	Laboratorio di chimica fisica - Bolzano	David Ratering
		Gianmaria Fulci
ARPA CAMPANIA	Area Territoriale Dipartimento di Napoli	Simone Macchione
		Silvio Vigna
		Sergio De Pietro
		Roberto Petrone
ARPA EMILIA ROMAGNA (prima squadra)	Modena	Salvatore Amato
		Alessio Del Carlo
		Matteo Dadà
		Cristina Marconi
ARPA EMILIA ROMAGNA (seconda squadra)	Reggio Emilia	Stefano Fornaciari
		Davide Varini
		Cristian Castellani
		Marco De Lorenzo
ARPA FRIULI VENEZIA GIULIA	Laboratorio Unico	Claudio Giorgiutti
		Gianni Brianese
ARPA LAZIO	Sezioni provinciali	Stefano Onori
		Roberto Sarrecchia
		Stefano Bolognesi
		Manuel Giorni
ARPA LIGURIA	Settore ARIA DIP. GENOVA	Lucia Bisio
		Andrea Cogorno
		Sonia Cavazzini
		Marco Barbieri
		Francesca Castiglioni

AGENZIE PARTECIPANTI	STRUTTURA TERRITORIALE	NOMINATIVO DEI COMPONENTI DELLA SQUADRA
ARPA LOMBARDIA	Settore APC-U.O. AP – CR SMEA	Luca Piangerelli
		Oliveri Vincenzo
		Barlocchi Alberto
		Gigante Alberto
ARPA PIEMONTE	Area Funzionale Tecnica	Simona Possamai
		Nicola Santamaria
		Marco Dutto
		Andrea Zanforlin
ARPA PUGLIA	Centro Regionale Aria	Ficocelli Salvatore
		Capoccia Carmelo
		Nicosia Antonio
ARPA SARDEGNA	Dipartimento Carbonia Iglesias	Enrico Piras
		Giuseppe Meletti
		Vincenzo Cossu
ARPA TOSCANA (prima squadra)	Area Vasta Centro e Area Vasta Sud	Sandro Bianchi
		Domenico Sarrini
		Enrico Dell'Unto
		Simone Ninci
ARPA TOSCANA (seconda squadra)	Area Vasta	Lazzari Massimo AVCosta
		Thomas Manciocchi ACSud
		Silvano Bondielli AVCosta
		Marco Vatteroni AVCosta
ARPA TRENTO	Settore Laboratorio	Giuseppe Clauser
		Tommaso Pappalardo
ARPA UMBRIA	Unità operativa laboratorio multisito	Giuseppe De Luca
		Alberto Caselli
		Fabrizio Ortolani
		Nicolò Corvi
ARPA VALLE D'AOSTA	---	Panont Devis
		Pittavino Sara
		Pignet Marco
ARPA VENETO	Servizio Controllo Ambientale	Cavaggion Alessandra
		Zamprogra Gian Paolo
		Sgevano Arianna
		Minore Mauro

ALLEGATO 2

***Protocollo Tecnico per lo svolgimento delle
campagne di interconfronto e per le attività di
addestramento e formazione del personale –
Rev.1”***

SPERIMENTAZIONE DI CONFRONTI INTERLABORATORIO PER LE MISURE DI EMISSIONI IN ATMOSFERA

(SNPA - Programma 2014-2016 – Area 3 Controlli AIA-AUA – Prodotto numero 16)

**Protocollo Tecnico per lo svolgimento delle
campagne di interconfronto e per le attività di
addestramento e formazione del personale**



MAGGIO 2015

*La redazione del presente documento è stata curata da ISPRA, con il coinvolgimento di RSE e dei referenti ARPA/APPA del Gdl 16 del SNPA (Programma Triennale 2014-2016).
I contenuti del documento sono stati condivisi e approvati nel corso della riunione del GdL16 tenutasi a Milano il 14/05/2015.*

INDICE

1	PREMESSA	3
2	SCOPO DEL DOCUMENTO.....	4
3	DESTINATARI.....	4
4	DESCRIZIONE DEL CIRCUITO SPERIMENTALE LOOP	5
5	DESCRIZIONE E CRONOPROGRAMMA DELLE ATTIVITA'.....	8
6	ADESIONE ALL'INTERCONFRONTO	9
7	DEFINIZIONE DEL CALENDARIO DELLE ATTIVITA'	10
8	ESECUZIONE DELLE CAMPAGNE DI INTERCONFRONTO.....	10
9	ELABORAZIONE DEI RISULTATI E VALUTAZIONI.....	13
10	ESECUZIONE DELLE ATTIVITÀ DI FORMAZIONE E ADDESTRAMENTO.....	13
11	INFORMAZIONI SULLA RISERVATEZZA	14
12	COSTI	14
13	SICUREZZA.....	14

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1- Elenco partecipanti GDL16 – SNPA (Triennio 2014-2016).....	5
Tabella 2 - Intervalli di concentrazione delle miscele campione	7
Tabella 3 – Cronoprogramma delle attività	9
Tabella 4 – Parametri di interesse e intervalli di concentrazione delle miscele campione	10

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1 – Schema dell'impianto LOOP	6
Figura 2 – Impianto LOOP: la sezione predisposta per il campionamento.....	6
Figura 3 – Impianto LOOP: l'interno del box di controllo e generazione miscele campione.....	7

1 PREMESSA

Nell'ambito delle attività del Programma Triennale (PT) 2014-2016 del Sistema Nazionale per la Protezione Ambientale (SNPA) è stato approvato il Prodotto n. 16 *“Metodologie e progetto pilota di campagne di interconfronto tra le strutture tecniche adibite ai controlli in atmosfera. Messa a punto di protocolli operativi e di programmi mirati di addestramento per il controllo delle emissioni in atmosfera”*.

Tale prodotto, denominato sinteticamente *“Sperimentazione di confronti interlaboratorio per le misure di emissioni in atmosfera”*, consiste nella progettazione, sperimentazione ed esecuzione di un programma di confronti interlaboratorio (CI) sulle procedure di controllo delle emissioni in atmosfera attraverso cui valutare le prestazioni delle strutture tecniche del Sistema Agenziale.

L'attività è coordinata da ISPRA e coinvolge tutte le Agenzie Regionali e Provinciali per la Protezione Ambientale (ARPA/APPA), attraverso la partecipazione diretta al Gruppo di Lavoro (GdL) o alla Rete dei Riferimenti Tecnici (RRT).

In particolare sono coinvolte nel progetto le strutture tecniche delle Agenzie che svolgono attività di controllo delle emissioni in atmosfera presso gli impianti industriali soggetti ad autorizzazione ai sensi del D.Lgs. 152/06.

Tali strutture, durante le visite ispettive presso le aziende, effettuano misure discontinue di vari parametri per verificare il rispetto dei valori limite di emissione fissati in autorizzazione e la qualità delle misure rilevate dai sistemi di monitoraggio in continuo (SME) installati dai Gestori sui camini.

Gli obiettivi dell'attività sono i seguenti:

- confronto tra le prestazioni dei metodi analitici, degli strumenti e delle procedure operative utilizzate per le misure delle emissioni in atmosfera nel Sistema Agenziale;
- verifica delle qualità e affidabilità delle misure delle emissioni in atmosfera effettuate dalle Agenzie durante i controlli e individuazione di eventuali azioni correttive ed interventi migliorativi;
- addestramento e formazione del personale.

Le attività sperimentali saranno svolte utilizzando l'impianto LOOP messo a disposizione da RSE S.p.A. (Ricerche sul Sistema Energetico), presso la sede di Milano. Nella UE ci sono solo altri due impianti simili all'impianto LOOP: uno in Germania,(Dessel) dove è operativo un circuito di simulazione gestito dal HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie – Agenzia Statale per l'ambiente e la Geologia) ed uno in Francia (Verneuil-en Halatte (Parigi), gestito dall'INERIS (Institut National de l'Environnement et des Risques Industriel – Istituto Nazionale per l'Ambiente e i Rischi Industriali)

Tale impianto consente la simulazione delle emissioni da processi di combustione da sorgenti fisse, attraverso la produzione di miscele campione contenenti i principali macroinquinanti di interesse.

L'attività sperimentale consiste nell'esecuzione, da parte delle Agenzie, di misure al camino artificiale dei principali parametri normalmente rilevati durante i controlli delle emissioni in atmosfera effettuati presso le Aziende, utilizzando i metodi analitici, gli strumenti e le procedure operative abituali. I risultati delle misure vengono confrontati con i valori noti della miscela campione prodotta nell'impianto LOOP.

Le procedure operative utilizzate durante la sperimentazione e i risultati analitici ottenuti vengono elaborati e valutati al fine di ottenere indicazioni comparative sulle prestazioni delle strutture tecniche partecipanti all'attività e di individuare eventuali interventi migliorativi finalizzati a favorire omogeneità ed efficacia delle attività di controllo svolte dal Sistema Agenziale.

Il progetto prevede anche l'addestramento e la formazione del personale, sia durante l'esecuzione delle prove sperimentali, sia attraverso incontri formativi precedenti e successivi alle misurazioni in campo.

Le attività sperimentali e formative sono rivolte a tutte le Agenzie che decideranno di aderire al programma.

La redazione della documentazione di progetto sarà a cura dei componenti del GdL e sarà successivamente condivisa anche con la Rete dei Riferimenti Tecnici.

In Italia questa attività costituisce la prima iniziativa di interconfronto e addestramento specificatamente mirata alle misure di inquinanti in atmosfera emessi da sorgenti industriali.

2 SCOPO DEL DOCUMENTO

Scopo del documento è la definizione delle modalità tecniche per lo svolgimento del confronto interlaboratorio e delle attività di formazione ed addestramento del personale e la definizione delle modalità per l'accesso e l'utilizzo delle strutture del circuito LOOP.

3 DESTINATARI

I destinatari del presente documento sono di seguito indicati.

- **ISPRA** (Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale).

ISPRA effettua il coordinamento delle attività e predispone la documentazione tecnica ed amministrativa relativa al progetto, di concerto con i componenti del GdL. ISPRA partecipa con il proprio personale alla supervisione delle campagne di interconfronto ed alle attività di addestramento e formazione.

- **ARPA/APPA** (Agenzie Regionali e Provinciali per la Protezione Ambientale).

Tutte le Agenzie interessate partecipano alle campagne di interconfronto ed alle attività di addestramento e formazione (GdL e Rete Riferimenti Tecnici). Le Agenzie inserite nel GdL partecipano alla predisposizione della documentazione relativa al progetto.

- **RSE S.p.A.** (Ricerca sul Sistema Energetico).

RSE partecipa alle campagne di interconfronto ed alle attività di addestramento e formazione in qualità di partner esterno al Sistema Agenziale, proprietario dell'impianto sperimentale LOOP, realizzato grazie al Fondo di Ricerca sul Sistema Elettrico. RSE partecipa alla predisposizione della documentazione di progetto per le parti di propria competenza.

In Tabella 1 è riportato l'elenco dei partecipanti al GdL16 del SNPA.

Ente di appartenenza	Nominativo	Ruolo
ISPRA	Barbara Bellomo	Coordinatore Gdl
ISPRA	Alfredo Pini	Referente Gdl
ISPRA	Paolo De Zorzi	Referente Gdl
ARTA Abruzzo	Roberto Civitareale	Referente Gdl
ARPA Emilia Romagna	Stefano Forti	Referente Gdl
ARPA Friuli Venezia Giulia	Claudio Giorgiutti	Referente Gdl

ARPA Lazio	Silvia Paci	Referente Gdl
ARPA Liguria	Lucia Bisio	Referente Gdl
ARPA Lombardia	Anna Bonura	Referente Gdl
ARPA Marche	Massimo Marcheggiani	Referente Gdl
ARPA Piemonte	Enrico Brizio	Referente Gdl
ARPA Sicilia	Halibert Scaffidi Abbate	Referente Gdl
ARPA Toscana	Sandro Bianchi	Referente Gdl
ARPA Basilicata	Rocco Marino	Rete dei Riferimenti Tecnici
ARPA Calabria	Domenico Curcio	Rete dei Riferimenti Tecnici
ARPA Campania	Maria Teresa Filazzola	Rete dei Riferimenti Tecnici
ARPA Puglia	Salvatore Ficocelli	Rete dei Riferimenti Tecnici
ARPA Sardegna	Amin Kahnmoey	Rete dei Riferimenti Tecnici
ARPA Umbria	Giuseppe De Luca	Rete dei Riferimenti Tecnici
ARPA Valle d'Aosta	Devis Panont	Rete dei Riferimenti Tecnici
ARPA Veneto	Ivano Pigato	Rete dei Riferimenti Tecnici
ARPA Bolzano	David Ratering	Rete dei Riferimenti Tecnici
ARPA Trento	Maurizio Tava	Rete dei Riferimenti Tecnici
RSE	Domenico Cipriano	Partner esterno al SNPA

Tabella 1- Elenco partecipanti GDL16 – SNPA (Triennio 2014-2016)

4 DESCRIZIONE DEL CIRCUITO SPERIMENTALE LOOP

L'impianto sperimentale LOOP è stato realizzato da RSE presso la propria sede di Milano, nell'ambito dei progetti finanziati dal fondo "Ricerca di Sistema Elettrico" (Decreto MAP 8 marzo 2006 e Decreto MSE 9 novembre 2012).

L'impianto consente la simulazione delle emissioni da processi di combustione da sorgenti fisse, in grado di permettere sperimentazioni su nuovi metodi alle emissioni e lo svolgimento di prove di "confronto interlaboratorio" (d'ora in poi CI).

La partecipazione al CI permette alla struttura tecnica interessata di confrontare i propri risultati con quelli ottenuti da altre strutture.

I materiali per il CI organizzato presso l'impianto LOOP sono realizzati a partire da gas compressi in bombola e riescono a garantire un'ottima stabilità, con incertezza del valore di riferimento inferiore al 2%.

La scelta di lavorare su atmosfere "sintetiche" in un impianto sperimentale ad hoc risponde a due differenti esigenze: da un lato garantisce il controllo della composizione dell'effluente, dosando quantità note di inquinanti e diluenti (ossigeno, vapor d'acqua) in un flusso di aria opportunamente riscaldato, e, dall'altro, permette di svincolarsi, nella conduzione delle prove, dalle esigenze e dai vincoli operativi di un impianto reale, che spesso ne condizionano l'efficace svolgimento.

Lo schema e gli ingombri dell'impianto LOOP sono mostrati in Figura 1, mentre in Figura 2 e in Figura 3 sono mostrati rispettivamente la vista d'insieme con la sezione predisposta per il campionamento e l'interno del box di controllo e generazione miscele campione.

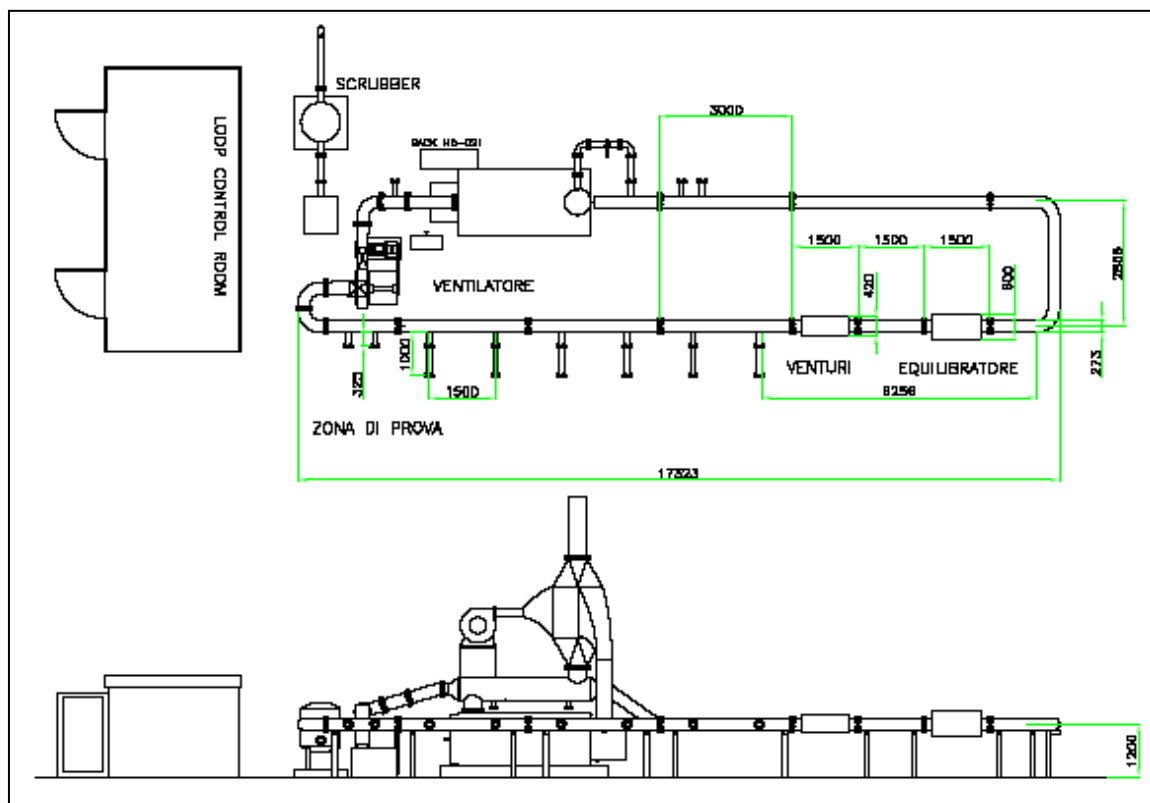


Figura 1 – Schema dell'impianto LOOP



Figura 2 – Impianto LOOP: la sezione predisposta per il campionamento



Figura 3 – Impianto LOOP: l'interno del box di controllo e generazione miscele campione

I gas che compongono la miscela sono certificati da Centri LAT, accreditati da ACCREDIA, oppure da Centri metrologici europei equivalenti.

Il LOOP è in grado di generare e mantenere, con accuratezza e precisione “metrologica”, in equilibrio dinamico, una miscela campione, contenente i principali inquinanti di interesse, oltre che ossigeno e vapore acqueo, con intervalli di concentrazioni variabili per tutti i componenti come indicato in Tabella. 1.

Parametro	Unità di misura	Intervallo di variazione	
		MIN.	MAX.
Temperatura	°C	40	180
Velocità effluenti	m/s	10	28
Monossido di Azoto NO	ppm _{vol}	10	150
Biossido di Azoto NO ₂	ppm _{vol}	5	50
Monossido di carbonio CO	ppm _{vol}	10	150
Biossido di carbonio CO ₂	% vol	3	15
Biossido di Zolfo SO ₂	ppm _{vol}	5	100
Vapore acqueo H ₂ O	% vol	3	15
Ossigeno O ₂	% vol	3	15

Tabella 2 - Intervalli di concentrazione delle miscele campione

I valori di riferimento dei singoli parametri di interesse degli effluenti gassosi del circuito LOOP sono ottenuti con incertezza estesa (al 95 % dell'intervallo di fiducia) non superiore

al 2% del valore. I valori obiettivo possono essere raggiunti con uno scarto non superiore all' 1%.

La miscelazione dei diversi componenti gassosi è realizzata mediante diluizione dinamica di miscele di gas contenute nelle bombole di riferimento ad alta concentrazione, impiegando un banco di controllori di flusso massico, dotati di campi di misura compresi tra 0,1 e 50 l/min. E' così possibile raggiungere fattori di diluizione variabili da 1/10 a 1/1000, con un'incertezza estesa (al 95% dell'intervallo di fiducia) non superiore all'1%.

La misura dei livelli di concentrazione degli effluenti gassosi viene controllata in continuo mediante analizzatori estrattivi di tipo NDIR, sottoposti a taratura periodica per verificarne le caratteristiche (come ad esempio la linearità di risposta) e compensati per ridurre l'interferenza sulla misura indotta dagli altri composti presenti in matrice.

L'incertezza estesa (al 95% dell'intervallo di fiducia) sulle misure degli analizzatori specifici è compresa tra l'1% ed il 2% ed è applicabile anche alla misura di concentrazione del vapor d'acqua; questo viene generato iniettando e vaporizzando acqua il cui rateo di alimentazione nella miscela viene mantenuto costante a mezzo di una pompa peristaltica tarata per via gravimetrica.

Congiuntamente all'analisi in continuo sugli effluenti gassosi presenti in matrice viene misurata la velocità del flusso gassoso veicolato nel LOOP, impiegando un tubo di Pitot (di tipo S), connesso a un apparato di trasduttori di pressione assoluta e differenziale e a una doppia linea termometrica, tarati da Centri LAT ACCREDIA con un'incertezza estesa (al 95% dell'intervallo di fiducia) pari allo 0,5%.

L'impianto offre bocchelli standard DN100 e può accogliere fino a 5 squadre contemporaneamente, garantendo la possibilità di aspirazione di un flusso gassoso totale di campionamento ad una portata costante e massima di 50 l/min.

5 DESCRIZIONE E CRONOPROGRAMMA DELLE ATTIVITA'

Le attività previste nel Prodotto n. 16 del PT 2014-2016 saranno svolte entro le date indicate nel cronoprogramma riportato in Tabella 3.

Descrizione	Data
A. Predisposizione e trasmissione al GdL per condivisione di una bozza di protocollo tecnico per lo svolgimento delle campagne di interconfronto e per le modalità di accesso ed utilizzo delle strutture del circuito LOOP.	31 marzo 2015
B. Definizione di un protocollo di intesa con RSE per lo svolgimento delle campagne di interconfronto e per l'accesso e l'utilizzo del circuito LOOP. Il protocollo in particolare identifica e alloca le risorse umane e finanziarie per l'esecuzione del programma.	30 aprile 2015
C. Riunione del GdL alla presenza dei responsabili RSE per l'approvazione dei protocolli e la definizione di un calendario delle attività di interconfronto e di addestramento. Alla riunione è invitata l'intera Rete dei Riferimenti Tecnici.	31 maggio 2015
D. Trasmissione da parte del GdL ai coordinatori d'area 3 dei documenti approvati e in particolare della pianificazione delle attività.	30 giugno 2015
E. Completamento della prima campagna di interconfronto e redazione della bozza di primo rapporto intermedio, sulla base dell'analisi dei report prodotti.	30 dicembre 2015
F. Riunione del GdL per la condivisione del primo rapporto intermedio e l'adozione di eventuali azioni correttive dei protocolli. Alla riunione è invitata l'intera Rete dei Riferimenti Tecnici.	31 gennaio 2016

G.	Trasmissione ai coordinatori d'area 3 del primo rapporto intermedio .	28 febbraio 2016
H.	Completamento della seconda campagna di interconfronto e redazione della bozza di secondo rapporto intermedio, sulla base dell'analisi dei report prodotti. Circolazione nella Rete dei Riferimenti Tecnici .	30 giugno 2016
I.	Trasmissione ai coordinatori d'area 3 del secondo rapporto intermedio .	31 luglio 2016
J.	Redazione della bozza di rapporto finale di interconfronto, sulla base dell'analisi dei report prodotti nel corso delle campagne di interconfronto. Il rapporto finale contiene raccomandazioni in merito agli obiettivi del programma.	30 settembre 2016
K.	Riunione del GdL per la condivisione del rapporto finale di interconfronto . Alla riunione è invitata l'intera Rete dei Riferimenti Tecnici.	31 ottobre 2016
L.	Preparazione del workshop di presentazione.	30 novembre 2016
M.	Trasmissione ai coordinatori d'area del rapporto finale di interconfronto.	30 novembre 2016
N.	Trasmissione ai coordinatori d'area del rapporto sul programma biennale di formazione ed addestramento del personale.	31 dicembre 2016

Tabella 3 – Cronoprogramma delle attività

6 ADESIONE ALL'INTERCONFRONTO

L'adesione all'interconfronto seguirà la seguente procedura:

- 1) Invio da parte di ISPRA ai referenti delle ARPA/APPA (GdL e Rete dei Riferimenti Tecnici) dei documenti di seguito riportati.
 - **Protocollo Tecnico** per lo svolgimento delle campagne di interconfronto e per le attività di formazione e addestramento del personale e per le modalità di accesso ed utilizzo delle strutture del circuito LOOP.
 - **Scheda di Richiesta di Adesione** alle campagne di interconfronto ed alle attività di formazione ed addestramento del personale.
- 2) Compilazione da parte delle Agenzie partecipanti della **Scheda di Richiesta di Adesione** e restituzione ad ISPRA.

Il referente di ciascuna Agenzia si farà carico di inoltrare il Protocollo Tecnico e il modello di Scheda di Richiesta di Adesione alle Strutture Territoriali (Dipartimenti, Servizi, etc.) appartenenti alla propria Agenzia.

Ciascuna Struttura Territoriale interessata a partecipare all'interconfronto invierà a ISPRA e per conoscenza all'Agenzia di appartenenza la Scheda di Richiesta di Adesione, debitamente compilata, con l'indicazione del referente della squadra, al quale saranno inviate le successive comunicazioni.

Dovrà essere compilata una Scheda di Richiesta di Adesione per ciascuna squadra partecipante.

- 3) Assegnazione a ciascuna squadra di un **Codice Identificativo** da parte di ISPRA.

Sulla base delle richieste di adesione pervenute, ISPRA provvederà a redigere l'**Elenco delle Squadre Partecipanti** e a ciascuna squadra assegnerà un Codice Identificativo riservato, che comunicherà solo al referente della squadra e al referente dell'Agenzia a cui appartiene la squadra.

Il codice verrà utilizzato per identificare la squadra nell'elaborazione dei risultati dell'interconfronto e nei relativi rapporti tecnici, al fine di garantirne l'anonimato.

7 DEFINIZIONE DEL CALENDARIO DELLE ATTIVITA'

Sulla base delle indicazioni fornite dalle ARPA/APPA nelle Schede di Richiesta di Adesione e della disponibilità delle strutture del circuito LOOP indicata da RSE, ISPRA provvederà a predisporre un **Calendario delle Attività** definitivo, con l'indicazione delle squadre partecipanti alle campagne di interconfronto ed alla formazione e addestramento del personale.

Per quanto possibile si cercherà di tener conto delle preferenze indicate in sede di adesione dalle Strutture Territoriali circa le date di esecuzione delle misure.

Il Calendario delle Attività verrà condiviso con le ARPA/APPA e con RSE.

8 ESECUZIONE DELLE CAMPAGNE DI INTERCONFRONTO

Le prove di interconfronto saranno svolte presso l'impianto LOOP, alloggiato nella sede di Milano di RSE, sulla base del calendario concordato.

Le attività saranno articolate in due campagne di interconfronto.

Ciascuna campagna sarà organizzata in varie sessioni (presumibilmente da 2 a 4), in ognuna delle quali potranno partecipare al massimo 5 squadre contemporaneamente.

Ciascuna squadra potrà essere composta da un minimo di 2 ad un massimo di 4 persone.

Almeno il referente della squadra dovrà essere presente durante l'intero svolgimento della sessione di prova.

Nell'ambito del presente progetto i parametri di interesse e gli intervalli di concentrazione dei valori di riferimento nelle miscele campione con le relative unità di misura, sono riportati in Tabella 4.

Parametro	Unità di misura	Intervallo di variazione	
		MIN.	MAX.
Temperatura	°C	100	130
Velocità effluenti	m/s	10	28
Monossido di Azoto NO	mg/Nm ³	100	150
Biossido di Azoto NO ₂	mg/Nm ³	5	50
Monossido di carbonio CO	mg/Nm ³	10	100
Biossido di carbonio CO ₂	% vol	3	15
Biossido di Zolfo SO ₂	mg/Nm ³	50	100
Vapore acqueo H ₂ O	% vol	4	15
Ossigeno O ₂	% vol	3	15

Tabella 4 – Parametri di interesse e intervalli di concentrazione delle miscele campione

Non è obbligatorio, per la partecipazione al CI, che una singola squadra misuri tutti i parametri.

Relativamente agli Ossidi di Azoto i laboratori dovranno esprimere i risultati come NO_x e, se consentito dai propri metodi di misura, anche come NO e NO₂.

Ciascuna squadra opererà usando i metodi, gli strumenti e le procedure operative che abitualmente utilizza nelle attività di controllo delle emissioni in atmosfera ed utilizzerà i propri standard di taratura per tutti i parametri.

Durante le misure ciascuna squadra dovrà operare con una portata massima non superiore a 8 l/minuto, facendo attenzione a sigillare al meglio il bocchello di prova.

Durante l'esecuzione di ciascuna prova non sarà possibile modificare le sonde di campionamento, al fine di evitare interferenze e alterazioni della miscela campione.

L'organizzazione di una sessione 'tipo', a cui parteciperanno 5 laboratori di prova, è di seguito descritta.

- **Giorno 1 (10.00 – 18.30)**
 - 10:00 – 11:00: arrivo presso l'impianto e registrazione
 - 11:00 – 13:00: attività propedeutiche all'esecuzione delle misure
 - 13.00 – 14.00: pausa
 - 14.00 – 18:30: montaggi e verifiche strumentali
- **Giorno 2**
 - 08.00 – 10.00: avvio strumentazione e tarature
 - 10.00 – 13.00: assetto impiantistico per velocità e temperatura (tipicamente da 3 a 6 repliche di almeno 30 minuti ciascuna)
 - 13.00 – 14.00: pausa
 - 14.00 – 15.00: tarature
 - 15.00 – 18.00: assetto impiantistico per O₂ e H₂O (tipicamente da 3 a 6 repliche di almeno 30 minuti ciascuna)
 - 18.00 – 18.30: tarature
- **Giorno 3**
 - 08.00 – 10.00: avvio strumentazione e tarature
 - 10.00 – 13.00: primo assetto impiantistico per CO₂, CO, NO, NO₂, SO₂¹ (tipicamente da 3 a 6 repliche di almeno 30 minuti ciascuna)
 - 13.00 – 14.00: pausa
 - 14.00 – 15.00: tarature
 - 15.00 – 18.00: secondo assetto impiantistico per CO₂, CO, NO, NO₂, SO₂¹ (tipicamente da 3 a 6 repliche di almeno 30 minuti ciascuna)
 - 18.00 – 18.30: tarature
- **Giorno 4 (08.00 – 13.00)**
 - Consegna Rapporto di Prova
 - Prima analisi dell'attività sperimentale
 - Smontaggi e partenza

¹ Saranno forniti i valori di H₂O e O₂ presenti nella miscela campione.

A ciascun assetto impiantistico potranno corrispondere diversi livelli di concentrazioni dei parametri di interesse.

Al termine delle misure ciascuna squadra fornirà la documentazione di registrazione delle attività svolte, come abitualmente prodotta nelle attività di controllo.

Nel corso dell'ultima giornata di ciascuna sessione si terrà quindi un incontro tra i partecipanti per effettuare una prima analisi della sperimentazione eseguita sulla base suddetta documentazione e un confronto sulle problematiche e criticità emerse durante le misure.

Ciascuna squadra dovrà esprimere, per i parametri misurati e per ciascuna prova:

- valore medio normalizzato per temperatura e pressione ($T\ 273,15^{\circ}\text{K}$, $P\ 101,3\ \text{KPa}$), previa detrazione del tenore di vapore acqueo
- incertezza della misura.

Per i parametri misurati in continuo è richiesto inoltre:

- valore minimo e massimo durante le prova;
- scarto tipo.

Per i composti Ossidi di Azoto, Biossido di Zolfo e Monossido di Carbonio le concentrazioni misurate dovranno anche essere riferite ad un ossigeno di riferimento pari al 10% e dovranno essere indicate le relative incertezze. Le misure relative al Vapor d'acqua dovranno essere espresse alle condizioni del campionamento.

Inoltre dovrà essere calcolata la portata massica nel condotto e la relativa incertezza.

Entro 15 giorni dal completamento della sessione di prova ciascuna squadra invierà a ISPRA la **Scheda dei Risultati**, redatta sulla base di un modello predisposto ad hoc e che verrà consegnato a tutti i partecipanti alle campagne. La Scheda dei Risultati dovrà contenere i risultati delle misure eseguite (in campo o in laboratorio), indicazioni circa le relative procedure di misura ed eventuali annotazioni.

Le due campagne di interconfronto saranno svolte indicativamente nelle sessioni di seguito riportate.

➤ Prima campagna:

- prima sessione: 15-18 settembre 2015
- seconda sessione: 29 settembre-2 ottobre 2015
- terza sessione: 13-16 ottobre 2015
- quarta sessione: 27-30 ottobre 2015

➤ Seconda campagna:

- prima sessione: 1-15 febbraio 2016
- seconda sessione: 1-15 marzo 2016
- terza sessione: 1-15 aprile 2016
- quarta sessione: 1-15 maggio 2016

Il calendario definitivo delle sessioni potrà essere individuato solo successivamente alla valutazione delle **Schede di Richiesta di Adesione** per ciascuna campagna e alla conferma della disponibilità dell'impianto da parte di RSE.

9 ELABORAZIONE DEI RISULTATI E VALUTAZIONI

Al termine di ciascuna campagna i risultati delle misure ottenuti dalle varie squadre saranno confrontati con i valori di riferimento delle miscele campione emesse dal camino artificiale (LOOP). Ad ogni sessione corrisponderanno specifici valori di riferimento. Le valutazioni delle prestazioni saranno eseguite anche adottando modelli statistici in accordo alla ISO 13528:2005.

Saranno altresì complessivamente confrontate e valutate le procedure operative adottate da ciascuna squadra partecipante al confronto interlaboratorio con riferimento a:

- conformità della procedura seguita ai metodi denunciati nella scheda di richiesta di adesione;
- eventuali difformità emerse durante le attività;
- analisi dei valori misurati rispetto a quelli generati dal LOOP.

La valutazione dei risultati delle misure sarà eseguita anche mediante attribuzione di punteggi z-score, secondo la formula:

$$z = (X - \mu) / \sigma_i$$

Dove: X= valore di riferimento generato nel LOOP

μ = valore medio misurato dalla singola squadra

σ_i = scarto tipo obiettivo

Saranno inizialmente e tentativamente adottati tre valori di σ_i , pari a $0,05 \cdot X$, $0,10 \cdot X$, $0,15 \cdot X$.

Al termine della prima campagna di interconfronto ISPRA, con il supporto di RSE, predisporrà la bozza di **Primo Rapporto Intermedio**.

Il Primo Rapporto Intermedio sarà condiviso tra i componenti del GdL e della Rete dei Riferimenti Tecnici entro il 31 gennaio 2016 ed inviato al Coordinatore d'Area 3 entro il 28 febbraio 2016.

Dagli esiti del Primo Rapporto Intermedio si valuterà la necessità di azioni correttive al presente protocollo tecnico per lo svolgimento delle campagne di interconfronto.

Al termine della seconda campagna di interconfronto ISPRA predisporrà il **Secondo Rapporto Intermedio**.

Il Secondo Rapporto Intermedio sarà condiviso tra i componenti del GdL e della Rete dei Riferimenti Tecnici entro il 30 giugno 2016 ed inviato al Coordinatore d'Area 3 entro il 31 luglio 2016.

Al termine di entrambe le campagne ISPRA predisporrà il **Rapporto Finale di Interconfronto**, contenente la descrizione delle attività svolte e l'analisi e la valutazione dei risultati conseguiti. Il rapporto potrà contenere valutazioni in merito agli obiettivi del programma.

Il rapporto finale sarà condiviso con le Agenzie e trasmesso al Coordinatore d'Area 3 entro il 30 novembre 2016.

10 ESECUZIONE DELLE ATTIVITÀ DI FORMAZIONE E ADDESTRAMENTO

Le attività di formazione e addestramento del personale saranno svolte attraverso:

- addestramento pratico durante lo svolgimento delle campagne di interconfronto;
- incontri formativi precedenti e successivi alle misurazioni;
- incontri formativi durante le riunioni periodiche e il workshop di presentazione.

Le attività di addestramento, a cura di RSE, saranno relative a operazioni di montaggio e smontaggio degli strumenti, tarature, esecuzione delle misure.

Durante le sessioni di prova, oltre all'addestramento pratico, saranno previsti incontri formativi a cura di RSE finalizzati a fornire ai partecipanti alle attività sperimentali le informazioni relative al funzionamento dell'impianto LOOP e alle modalità di svolgimento delle prove in campo. A conclusione di ciascuna sessione saranno effettuati incontri tra le squadre partecipanti, ISPRA e RSE, volti ad analizzare i risultati ottenuti dalla sperimentazione e a valutare le problematiche emerse durante le misure.

Inoltre saranno effettuate attività formative nell'ambito delle riunioni periodiche previste dal cronoprogramma delle attività, a cui parteciperanno ISPRA, le ARPA/APPA (GdL e Rete dei Riferimenti Tecnici) e RSE.

In particolare sono previste almeno le seguenti riunioni:

- riunione per l'approvazione dei protocolli e la definizione del Calendario delle Attività (entro il 31/05/2015);
- riunione per la condivisione del Primo Rapporto Intermedio e l'adozione di eventuali azioni correttive dei protocolli (entro il 31/01/2016);
- riunione per la condivisione del Rapporto Finale (entro il 31/10/2016).

Un ulteriore momento formativo avverrà durante il Workshop di presentazione del lavoro svolto.

Al termine delle attività ISPRA predisporrà il **Rapporto Biennale di Formazione ed Addestramento del Personale**.

Il coordinatore del GdL 16 curerà il coordinamento con analoghe attività formative previste nel Piano Triennale 2014-16.

11 INFORMAZIONI SULLA RISERVATEZZA

E' garantita la confidenzialità dei risultati in quanto ogni partecipante sarà registrato con un codice identificativo noto a ISPRA e all'Agenzia di appartenenza, secondo le modalità precedentemente descritte.

Tutte le informazioni acquisite durante l'esecuzione delle campagne di interconfronto saranno trattate in modo confidenziale.

12 COSTI

I costi per la partecipazione alle attività di interconfronto sono di seguito riportati.

- Spese di missione per la partecipazione alle riunioni periodiche e al Workshop di presentazione: a carico di ciascuna amministrazioni partecipante.
- Spese di missione per ciascuna sessione di prova: a carico di ciascuna amministrazione partecipante.
- Rimborso spese a RSE per coprire i costi per l'acquisto del materiale di consumo utilizzato durante le sessioni di prova, quantificato in 2.000 Euro a sessione: a carico di ISPRA per le prime 4 sessioni.

13 SICUREZZA

Ciascuna struttura tecnica partecipante alle sessioni di misura svolte presso l'impianto LOOP invierà a RSE il proprio DVR (Documento di Valutazione dei Rischi), relativo alla

specifica attività da svolgere, per garantire gli obblighi derivanti dal D.Lgs. 81/08 e della normativa applicabile.

RSE redigerà il DUVRI (Documento Unico di Valutazione dei Rischi di Interferenza), sulla base del proprio DVR e di quelli inviati dai partecipanti alle attività.

ALLEGATO 3

***Scheda di Richiesta di Adesione alle
campagne di interconfronto ed alle attività di
formazione ed addestramento del personale”***

Scheda Richiesta di Adesione

Dati Generali			
Agenzia			
Struttura Territoriale			
Referente GdL/RRT	Nome		
	Telefono		
	E mail		
Riferimenti Squadra	Referente		
	Telefono (cell)		
	E mail		
	Nr partecipanti		
Lab. Mobile	Modello		
☐ Sì ☐ No	Targa		
Misure da svolgere			
Parametro	Sì/No	Metodo	
Velocità	☐ Sì ☐ No		
Temperatura	☐ Sì ☐ No		
Vapore acqueo	☐ Sì ☐ No		
O ₂	☐ Sì ☐ No		
CO ₂	☐ Sì ☐ No		
CO	☐ Sì ☐ No		
NO	☐ Sì ☐ No		
NO ₂	☐ Sì ☐ No		
NO _x	☐ Sì ☐ No		
SO ₂	☐ Sì ☐ No		
Richieste Logistiche			
220V	☐ Sì ☐ No	Aria Compressa	☐ Sì ☐ No
Bilancia tecnica	☐ Sì ☐ No	Bilancia Analitica	☐ Sì ☐ No
PC	☐ Sì ☐ No	Stampante	☐ Sì ☐ No
Gas di Taratura	☐ Sì ☐ No	Stufa	☐ Sì ☐ No
Altro			
Periodo preferito per la sessione di misura			
Periodo alternativo per la sessione di misura			
Con la sottoscrizione della presente scheda la Struttura Territoriale partecipante si impegna a trasmettere a RSE la documentazione prevista dal D.Lgs. 81/08 e s.m.i. relativa agli adempimenti in materia di sicurezza.			
Data			
Firma Responsabile Struttura Territoriale			

ALLEGATO 4

Scheda dei Risultati – Rev 2

SPERIMENTAZIONE DI CONFRONTI INTERLABORATORIO PER LE MISURE DI EMISSIONI IN ATMOSFERA

(SNPA - Programma 2014-2016 – Area 3 Controlli AIA-AUA – Prodotto numero 16)

SCHEDA DEI RISULTATI

Codice Squadra

SQ-XX

Generalità della Squadra partecipante

Agenzia		
Struttura Territoriale		
Referente GdL/RRT	Nominativo	
	Telefono	
	E-mail	
Riferimenti Squadra	Nominativo Referente	
	Telefono (cell)	
	E-mail	
	Nominativo altri componenti	
Laboratorio Mobile	Modello	
	Targa	
Sessione di misura	Periodo	
	Campagna n.	
	Sessione n.	
	Bocchello LOOP n.	
Note		

Data:



ISPRA
Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale



SPERIMENTAZIONE DI CONFRONTI INTERLABORATORIO PER LE MISURE DI EMISSIONI IN ATMOSFERA (SNPA - Programma 2014-2016 – Area 3 Controlli AIA-AUA – Prodotto numero 16)

Agenzia
Struttura Territoriale
Periodo

Campagna n.
Sessione n.
Bocchello LOOP n.

Codice Squadra

Risultati delle misure (V - T) - Primo assetto

PARAMETRO	Velocità m/s		Temperatura °C		Portata Nm³/h		Data misura	Ora inizio	Ora fine
METODO									
	valore	incertezza	valore	incertezza	valore	incertezza			
Misura 1									
Misura 2									
Misura 3									
Valore medio (miglior stima)									

Risultati delle misure (V - T) - Secondo assetto

PARAMETRO	Velocità (m/s)		Temperatura °C		Portata Nm³/h		Data misura	Ora inizio	Ora fine
METODO									
	valore	incertezza	valore	incertezza	valore	incertezza			
Misura 1									
Misura 2									
Misura 3									
Valore medio (miglior stima)									

N.B. I risultati delle misure devono essere espressi utilizzando la virgola come separatore delle cifre decimali

SPERIMENTAZIONE DI CONFRONTI INTERLABORATORIO PER LE MISURE DI EMISSIONI IN ATMOSFERA (SNPA - Programma 2014-2016 – Area 3 Controlli AIA-AUA – Prodotto numero 16)

Agenzia	0	Campagna n.	0	Codice Squadra	SQ-XX
Struttura Territoriale	0	Sessione n.	0		
Periodo	0	Bocchello LOOP n.	0		

Risultati delle misure (H₂O - O₂)

PARAMETRO	Vapore acqueo % Vol		Data misura	Ora inizio	Ora fine	O ₂ % Vol		Data misura	Ora inizio	Ora fine	Condizioni campionamento
METODO											T (°C)
	valore	incertezza				valore	incertezza				
Misura 1											
Misura 2											
Misura 3											
Valore medio (miglior stima)											

N.B. Le misure relative al vapore d'acqua devono essere riferite alle condizioni di campionamento
I risultati delle misure devono essere espressi utilizzando la **virgola** come separatore delle cifre decimali

SPERIMENTAZIONE DI CONFRONTI INTERLABORATORIO PER LE MISURE DI EMISSIONI IN ATMOSFERA
(SNPA - Programma 2014-2016 – Area 3 Controlli AIA-AUA – Prodotto numero 16)

Agenzia
Struttura Territoriale
Periodo

Campagna n.
Sessione n.
Bocchello LOOP n.

Codice Squadra

Risultati delle misure (CO₂ - CO - NO_x - NO - NO₂ - SO₂) - Primo assetto

Ossigeno misurato

PARAMETRO	CO ₂ (% vol)		CO (mg/Nm ³)		NO _x (mg/Nm ³)		NO (mg/Nm ³)		NO ₂ (mg/Nm ³)		SO ₂ (mg/Nm ³)		Data misura	Ora inizio	Ora fine	Condizioni di campionamento			
METODO																V	T	H ₂ O	O ₂
	valore	incertezza	valore	incertezza	valore	incertezza	valore	incertezza	valore	incertezza	valore	incertezza				m/s	°C	% vol	% vol
Misura 1																			
Misura 2																			
Misura 3																			
Misura 4																			
Misura 5																			
Misura 6																			
Valore medio (miglior stima)																			
Portata massica (g/h)																			

Ossigeno di riferimento pari al 10%

PARAMETRO	CO ₂ (% vol)		CO (mg/Nm ³)		NO _x (mg/Nm ³)		NO (mg/Nm ³)		NO ₂ (mg/Nm ³)		SO ₂ (mg/Nm ³)		Data misura	Ora inizio	Ora fine
METODO	0		0		0		0		0		0				
	valore	incertezza	valore	incertezza	valore	incertezza	valore	incertezza	valore	incertezza	valore	incertezza			
Misura 1													0/1/00	0:00	0:00
Misura 2													0/1/00	0:00	0:00
Misura 3													0/1/00	0:00	0:00
Misura 4													0/1/00	0:00	0:00
Misura 5													0/1/00	0:00	0:00
Misura 6													0/1/00	0:00	0:00
Valore medio (miglior stima)													0/1/00	0:00	0:00
Portata massica (g/h)													0/1/00	0:00	0:00

Inserire i valori medi
relativi all'intervallo di
misura considerato,
utilizzando i dati riportati
nel foglio RSE

N.B. Valori normalizzati per Temperatura e Pressione (T 273,15°K, P 101,3kPa), previa detrazione del tenore di vapore acqueo
I risultati delle misure devono essere espressi utilizzando la virgola come separatore delle cifre decimali

SPERIMENTAZIONE DI CONFRONTI INTERLABORATORIO PER LE MISURE DI EMISSIONI IN ATMOSFERA
(SNPA - Programma 2014-2016 – Area 3 Controlli AIA-AUA – Prodotto numero 16)

Agenzia
Struttura Territoriale
Periodo

Campagna n.
Sessione n.
Bocchello LOOP n.

Codice Squadra

Risultati delle misure (CO₂ - CO - NO_x - NO - NO₂ - SO₂) - Secondo assetto

Ossigeno misurato

PARAMETRO	CO ₂ (% vol)		CO (mg/Nm ³)		NO _x (mg/Nm ³)		NO (mg/Nm ³)		NO ₂ (mg/Nm ³)		SO ₂ (mg/Nm ³)		Data misura	Ora inizio	Ora fine	Condizioni di campionamento			
METODO	0		0		0		0		0		0					V	T	H ₂ O	O ₂
	valore	incertezza	valore	incertezza	valore	incertezza	valore	incertezza	valore	incertezza	valore	incertezza				m/s	°C	% vol	% vol
Misura 1																			
Misura 2																			
Misura 3																			
Misura 4																			
Misura 5																			
Misura 6																			
Valore medio (miglior stima)																			
Portata massica (g/h)																	1		

Ossigeno di riferimento pari al 10%

PARAMETRO	CO ₂ (% vol)		CO (mg/Nm ³)		NO _x (mg/Nm ³)		NO (mg/Nm ³)		NO ₂ (mg/Nm ³)		SO ₂ (mg/Nm ³)		Data misura	Ora inizio	Ora fine
METODO	0		0		0		0		0		0				
	valore	incertezza	valore	incertezza	valore	incertezza	valore	incertezza	valore	incertezza	valore	incertezza			
Misura 1													0/1/00	0:00	0:00
Misura 2													0/1/00	0:00	0:00
Misura 3													0/1/00	0:00	0:00
Misura 4													0/1/00	0:00	0:00
Misura 5													0/1/00	0:00	0:00
Misura 6													0/1/00	0:00	0:00
Valore medio (miglior stima)													0/1/00	0:00	0:00
Portata massica (g/h)													0/1/00	0:00	0:00

Inserire i valori medi
relativi all'intervallo di
misura considerato,
utilizzando i dati riportati
nel foglio RSE

N.B. Valori normalizzati per Temperatura e Pressione (T 273,15°K, P 101,3kPa), previa detrazione del tenore di vapore acqueo
I risultati delle misure devono essere espressi utilizzando la virgola come separatore delle cifre decimali

**ISPRA**Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

SPERIMENTAZIONE DI CONFRONTI INTERLABORATORIO PER LE MISURE DI EMISSIONI IN ATMOSFERA

(SNPA - Programma 2014-2016 – Area 3 Controlli AIA-AUA – Prodotto numero 16)

Agenzia	0
Struttura Territoriale	0
Periodo	0
Campagna n.	0
Sessione n.	0
Bocchello LOOP n.	0

Codice Squadra **SQ-XX**

Metodi di misura

Parametro misurato	Velocità
Metodo di misura	0
Strumento di misura	(Inserire modello, descrizione e matricola)
Procedura utilizzata	(Inserire descrizione dettagliata della procedura utilizzata, descrivendo sia le attività in campo che eventuali attività successive in laboratorio e le relative modalità di elaborazione dei dati. Evidenziare eventuali difformità della procedura seguita rispetto al Metodo.)
Tarature, verifiche di taratura, derive e accettabilità della prova	
Metodo di calcolo dell'incertezza (componenti, fattore di copertura, etc.)	
Note	

**ISPRA**Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

SPERIMENTAZIONE DI CONFRONTI INTERLABORATORIO PER LE MISURE DI EMISSIONI IN ATMOSFERA

(SNPA - Programma 2014-2016 – Area 3 Controlli AIA-AUA – Prodotto numero 16)

Agenzia	0
Struttura Territoriale	0
Periodo	0
Campagna n.	0
Sessione n.	0
Bocchello LOOP n.	0

Codice Squadra **SQ-XX**

Metodi di misura

Parametro misurato	Temperatura
Metodo di misura	0
Strumento di misura	(Inserire modello, descrizione e matricola)
Procedura utilizzata	(Inserire descrizione dettagliata della procedura utilizzata, descrivendo sia le attività in campo che eventuali attività successive in laboratorio e le relative modalità di elaborazione dei dati. Evidenziare eventuali difformità della procedura seguita rispetto al Metodo.)
Tarature, verifiche di taratura, derive e accettabilità della prova	
Metodo di calcolo dell'incertezza (componenti, fattore di copertura, etc.)	
Note	

**ISPRA**Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca AmbientaleSistema Nazionale
per la Protezione
dell'AmbienteRicerca
Sistema
Energetico

SPERIMENTAZIONE DI CONFRONTI INTERLABORATORIO PER LE MISURE DI EMISSIONI IN ATMOSFERA

(SNPA - Programma 2014-2016 – Area 3 Controlli AIA-AUA – Prodotto numero 16)

Agenzia	0
Struttura Territoriale	0
Periodo	0
Campagna n.	0
Sessione n.	0
Bocchello LOOP n.	0

Codice Squadra

SQ-XX

Metodi di misura

Parametro misurato	Vapore acqueo
Metodo di misura	0
Strumento di misura	(Inserire modello, descrizione e matricola)
Procedura utilizzata	(Inserire descrizione dettagliata della procedura utilizzata, descrivendo sia le attività in campo che eventuali attività successive in laboratorio e le relative modalità di elaborazione dei dati. Evidenziare eventuali difformità della procedura seguita rispetto al Metodo.)
Tarature, verifiche di taratura, derive e accettabilità della prova	
Metodo di calcolo dell'incertezza (componenti, fattore di copertura, etc.)	
Note	

**ISPRA**Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

SPERIMENTAZIONE DI CONFRONTI INTERLABORATORIO PER LE MISURE DI EMISSIONI IN ATMOSFERA

(SNPA - Programma 2014-2016 – Area 3 Controlli AIA-AUA – Prodotto numero 16)

Agenzia	0
Struttura Territoriale	0
Periodo	0
Campagna n.	0
Sessione n.	0
Bocchello LOOP n.	0

Codice Squadra **SQ-XX**

Metodi di misura

Parametro misurato	O ₂
Metodo di misura	0
Strumento di misura	(Inserire modello, descrizione e matricola)
Procedura utilizzata	(Inserire descrizione dettagliata della procedura utilizzata, descrivendo sia le attività in campo che eventuali attività successive in laboratorio e le relative modalità di elaborazione dei dati. Evidenziare eventuali difformità della procedura seguita rispetto al Metodo.)
Tarature, verifiche di taratura, derive e accettabilità della prova	
Metodo di calcolo dell'incertezza (componenti, fattore di copertura, etc.)	
Note	

**ISPRA**Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca AmbientaleSistema Nazionale
per la Protezione
dell'AmbienteRicerca
Sistema
Energetico

SPERIMENTAZIONE DI CONFRONTI INTERLABORATORIO PER LE MISURE DI EMISSIONI IN ATMOSFERA

(SNPA - Programma 2014-2016 – Area 3 Controlli AIA-AUA – Prodotto numero 16)

Agenzia	0
Struttura Territoriale	0
Periodo	0
Campagna n.	0
Sessione n.	0
Bocchello LOOP n.	0

Codice Squadra

SQ-XX

Metodi di misura

Parametro misurato	CO2
Metodo di misura	0
Strumento di misura	(Inserire modello, descrizione e matricola)
Procedura utilizzata	(Inserire descrizione dettagliata della procedura utilizzata, descrivendo sia le attività in campo che eventuali attività successive in laboratorio e le relative modalità di elaborazione dei dati. Evidenziare eventuali difformità della procedura seguita rispetto al Metodo.)
Tarature, verifiche di taratura, derive e accettabilità della prova	
Metodo di calcolo dell'incertezza (componenti, fattore di copertura, etc.)	
Note	

**ISPRA**Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

SPERIMENTAZIONE DI CONFRONTI INTERLABORATORIO PER LE MISURE DI EMISSIONI IN ATMOSFERA

(SNPA - Programma 2014-2016 – Area 3 Controlli AIA-AUA – Prodotto numero 16)

Agenzia	0
Struttura Territoriale	0
Periodo	0
Campagna n.	0
Sessione n.	0
Bocchello LOOP n.	0

Codice Squadra **SQ-XX**

Metodi di misura

Parametro misurato	CO
Metodo di misura	0
Strumento di misura	(Inserire modello, descrizione e matricola)
Procedura utilizzata	(Inserire descrizione dettagliata della procedura utilizzata, descrivendo sia le attività in campo che eventuali attività successive in laboratorio e le relative modalità di elaborazione dei dati. Evidenziare eventuali difformità della procedura seguita rispetto al Metodo.)
Tarature, verifiche di taratura, derive e accettabilità della prova	
Metodo di calcolo dell'incertezza (componenti, fattore di copertura, etc.)	
Note	

**ISPRA**Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

**SPERIMENTAZIONE DI CONFRONTI INTERLABORATORIO PER LE MISURE DI
EMISSIONI IN ATMOSFERA**
(SNPA - Programma 2014-2016 – Area 3 Controlli AIA-AUA – Prodotto numero 16)

Agenzia	0
Struttura Territoriale	0
Periodo	0
Campagna n.	0
Sessione n.	0
Bocchello LOOP n.	0

Codice Squadra **SQ-XX**

Metodi di misura

Parametro misurato	NOx
Metodo di misura	0
Strumento di misura	(Inserire modello, descrizione e matricola)
Procedura utilizzata	(Inserire descrizione dettagliata della procedura utilizzata, descrivendo sia le attività in campo che eventuali attività successive in laboratorio e le relative modalità di elaborazione dei dati. Evidenziare eventuali difformità della procedura seguita rispetto al Metodo.)
Tarature, verifiche di taratura, derive e accettabilità della prova	
Metodo di calcolo dell'incertezza (componenti, fattore di copertura, etc.)	
Note	

**ISPRA**Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

SPERIMENTAZIONE DI CONFRONTI INTERLABORATORIO PER LE MISURE DI EMISSIONI IN ATMOSFERA

(SNPA - Programma 2014-2016 – Area 3 Controlli AIA-AUA – Prodotto numero 16)

Agenzia	0
Struttura Territoriale	0
Periodo	0
Campagna n.	0
Sessione n.	0
Bocchello LOOP n.	0

Codice Squadra **SQ-XX**

Metodi di misura

Parametro misurato	NO
Metodo di misura	0
Strumento di misura	(Inserire modello, descrizione e matricola)
Procedura utilizzata	(Inserire descrizione dettagliata della procedura utilizzata, descrivendo sia le attività in campo che eventuali attività successive in laboratorio e le relative modalità di elaborazione dei dati. Evidenziare eventuali difformità della procedura seguita rispetto al Metodo.)
Tarature, verifiche di taratura, derive e accettabilità della prova	
Metodo di calcolo dell'incertezza (componenti, fattore di copertura, etc.)	
Note	

**ISPRA**Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca AmbientaleSistema Nazionale
per la Protezione
dell'AmbienteRicerca
Sistema
Energetico

SPERIMENTAZIONE DI CONFRONTI INTERLABORATORIO PER LE MISURE DI EMISSIONI IN ATMOSFERA

(SNPA - Programma 2014-2016 – Area 3 Controlli AIA-AUA – Prodotto numero 16)

Agenzia	0
Struttura Territoriale	0
Periodo	0
Campagna n.	0
Sessione n.	0
Bocchello LOOP n.	0

Codice Squadra

SQ-XX

Metodi di misura

Parametro misurato	NO2
Metodo di misura	0
Strumento di misura	(Inserire modello, descrizione e matricola)
Procedura utilizzata	(Inserire descrizione dettagliata della procedura utilizzata, descrivendo sia le attività in campo che eventuali attività successive in laboratorio e le relative modalità di elaborazione dei dati. Evidenziare eventuali difformità della procedura seguita rispetto al Metodo.)
Tarature, verifiche di taratura, derive e accettabilità della prova	
Metodo di calcolo dell'incertezza (componenti, fattore di copertura, etc.)	
Note	

**ISPRA**Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

SPERIMENTAZIONE DI CONFRONTI INTERLABORATORIO PER LE MISURE DI EMISSIONI IN ATMOSFERA

(SNPA - Programma 2014-2016 – Area 3 Controlli AIA-AUA – Prodotto numero 16)

Agenzia	0
Struttura Territoriale	0
Periodo	0
Campagna n.	0
Sessione n.	0
Bocchello LOOP n.	0

Codice Squadra **SQ-XX**

Metodi di misura

Parametro misurato	SO ₂
Metodo di misura	0
Strumento di misura	(Inserire modello, descrizione e matricola)
Procedura utilizzata	(Inserire descrizione dettagliata della procedura utilizzata, descrivendo sia le attività in campo che eventuali attività successive in laboratorio e le relative modalità di elaborazione dei dati. Evidenziare eventuali difformità della procedura seguita rispetto al Metodo.)
Tarature, verifiche di taratura, derive e accettabilità della prova	
Metodo di calcolo dell'incertezza (componenti, fattore di copertura, etc.)	
Note	



ISPRA
Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale



SPERIMENTAZIONE DI CONFRONTI INTERLABORATORIO PER LE MISURE DI EMISSIONI IN ATMOSFERA
(SNPA - Programma 2014-2016 – Area 3 Controlli AIA-AUA – Prodotto numero 16)

Agenzia	0	Campagna n.	0
Struttura Territoriale	0	Sessione n.	0
Periodo	0	Bocchello LOOP n.	0

Codice Squadra **SQ-XX**

Materiali di riferimento

Descrizione	Composizione	Incertezza	Matricola	Note



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale



Sistema Nazionale
per la Protezione
dell'Ambiente



RSE

Ricerca
Sistema
Energetico

SPERIMENTAZIONE DI CONFRONTI INTERLABORATORIO PER LE MISURE DI EMISSIONI IN ATMOSFERA

(SNPA - Programma 2014-2016 – Area 3 Controlli AIA-AUA – Prodotto numero 16)

Agenzia	0
Struttura Territoriale	0
Periodo	0
Campagna n.	0
Sessione n.	0
Bocchello LOOP n.	0

Codice Squadra **SQ-XX**

OSSERVAZIONI

Inserire osservazioni, problematiche emerse durante le misure, eventuali proposte per le successive attività etc.

Sistema agenziale
Programma triennale 2014-2016

Processo di validazione del prodotto
“SPERIMENTAZIONE DI CONFRONTI INTERLABORATORIO PER LE MISURE
DI EMISSIONI IN ATMOSFERA” - RAPPORTO INTERMEDIO

AREA 3 GDL 16

Nota di sintesi per approvazione in Consiglio Federale

Sommario. 1. Informazioni generali – 2. Sintetica descrizione del prodotto – 3. Processo di validazione: punti di forza e punti di debolezza del prodotto – 4. Proposta delibera/raccomandazione/ rapporto tecnico e sperimentazione 5. Diffusione del prodotto 6. Eventuale condivisione con soggetti esterni 7. Eventuale condivisione con soggetti esterni 8. Parere del responsabile di area

1. Informazioni generali

Nei mesi di settembre e ottobre 2015 si è svolta la prima campagna di interconfronto per la misura delle emissioni in atmosfera, con le seguenti finalità:

- confronto tra le prestazioni dei metodi analitici, degli strumenti e delle procedure operative utilizzate per le misure delle emissioni in atmosfera nel Sistema Agenziale;
- verifica delle qualità e affidabilità delle misure delle emissioni in atmosfera effettuate dalle Agenzie durante i controlli e individuazione di eventuali azioni correttive ed interventi migliorativi;
- addestramento e formazione del personale.

L'attività sperimentale consiste nell'esecuzione, da parte delle Agenzie, di misure al camino artificiale dei principali parametri normalmente rilevati durante i controlli delle emissioni in atmosfera effettuati presso le Aziende, utilizzando i metodi analitici, gli strumenti e le procedure operative abituali. I risultati delle misure vengono confrontati con i valori noti della miscela campione prodotta nell'impianto LOOP.

Le procedure operative utilizzate durante la sperimentazione e i risultati analitici ottenuti vengono elaborati e valutati al fine di ottenere indicazioni comparative sulle prestazioni delle strutture tecniche partecipanti all'attività e di individuare eventuali interventi migliorativi finalizzati a favorire omogeneità ed efficacia delle attività di controllo svolte dal Sistema Agenziale.

Il progetto prevede anche l'addestramento e la formazione del personale, sia durante l'esecuzione delle prove sperimentali, sia attraverso incontri precedenti e successivi alle misurazioni in campo.

In Italia questa attività costituisce, per il Sistema Agenziale, la prima iniziativa di interconfronto e addestramento specificatamente mirata alle misure di inquinanti in atmosfera emessi da sorgenti industriali.

La prima campagna è stata articolata in 4 sessioni, a cui hanno partecipato 19 squadre costituite da personale appartenente al Sistema Agenziale e da personale ISPRA in affiancamento, per svolgere attività di addestramento.

Per lo svolgimento di tale campagna è stato utilizzato un finanziamento ISPRA, per la copertura dei costi relativi al rimborso spese a RSE per l'acquisto dei materiali di consumo necessari alla sperimentazione.

2. Sintetica descrizione del prodotto

Nel mese di maggio 2016 è stato inviato ai coordinatori d'area 3 il Primo rapporto intermedio, che contiene la rendicontazione delle attività svolte durante la prima campagna di interconfronto la presentazione preliminare dei risultati conseguiti dalle attività in campo.

La descrizione completa di tutte le attività svolte dal Gdl16 e la valutazione critica dei risultati complessivamente ottenuti sarà oggetto del Rapporto completo di interconfronto, che sarà predisposto al termine della seconda campagna di misure, prevista nel secondo semestre 2016.

L'obiettivo della sperimentazione è stato in primo luogo quello di raccogliere il maggior numero di informazioni possibile sulle modalità di esecuzione dei controlli in atmosfera da parte delle Agenzie Ambientali, in termini di metodi utilizzati, strumenti, procedure di misura, modalità di calcolo dell'incertezza, nonché quello di effettuare un'analisi comparativa delle prestazioni e una verifica della qualità e affidabilità delle misure effettuate durante i controlli ambientali, al fine di individuare, al termine dell'attività, eventuali azioni correttive ed interventi migliorativi.

Il carattere sperimentale del progetto ha consentito, già in questa prima fase, di svolgere anche attività di addestramento e formazione del personale impegnato nelle attività di misura, sia durante l'esecuzione delle prove, che durante incontri precedenti e successivi alle misurazioni in campo.

La prima campagna di misure ha messo alla prova l'organizzazione di una simile sperimentazione, che ha visto la partecipazione in sequenza di 19 squadre di operatori delle agenzie, con la simultanea presenza presso l'impianto di 4-5 squadre composte da 2-4 operatori durante ognuna delle quattro sessioni di prova.

Dall'analisi delle procedure operative utilizzate e dei risultati analitici si possono ottenere prime indicazioni comparative sulle prestazioni dei partecipanti all'attività. In sede di elaborazione dei risultati, a causa della eterogeneità e talvolta della carenza di informazioni ricevute, è stata necessaria una complessa e lunga revisione ed integrazione delle stesse. Al fine di minimizzare tale aspetto, garantendo una più puntuale e agevole analisi delle attività dei partecipanti, nella seconda campagna di misura si farà ricorso, ove possibile, a check list relative agli aspetti significativi inerenti le diverse procedure di misura utilizzate.

3. Processo di validazione: punti di forza e punti di debolezza del prodotto

Le attività sono state svolte nel Gruppo di Lavoro (GdL) 16 di cui fanno parte ISPRA e ARTA Abruzzo, ARPA Emilia Romagna, ARPA Friuli Venezia Giulia, ARPA Lazio, ARPA Liguria, ARPA Lombardia, ARPA Marche, ARPA Piemonte, ARPA Sicilia, ARPA Toscana con il coordinamento di ISPRA.

Il rapporto intermedio è stato approvato nel GdL e è stato fatto circolare nella Rete dei Riferimenti senza particolari osservazioni.

4. Proposta delibera/raccomandazione/ rapporto tecnico e sperimentazione

Il rapporto intermedio può essere approvato come rapporto tecnico.

5. Diffusione del prodotto

Il documento può essere diffuso a tutto il Sistema Nazionale per la Protezione Ambientale al fine di pervenire ad un'omogenea modalità di pubblicazione delle informazioni.

6. Eventuale condivisione con soggetti esterni

Non previsto.

7. Trasmissione amministrazioni centrali/territoriali

Il rapporto intermedio è di interesse soprattutto per il sistema agenziale.

8. Parere dei Responsabili di area

In merito al rapporto intermedio si esprime parere favorevole.

Si ringrazia il GdL per aver prodotto un documento di qualità, perfettibile sulla base delle esperienze che saranno successivamente capitalizzate.