

Firenze, 04 dicembre 2018

Elaborazione dei risultati dell' interconfronto su
parametri emissivi (Colacem - Gubbio 2018)

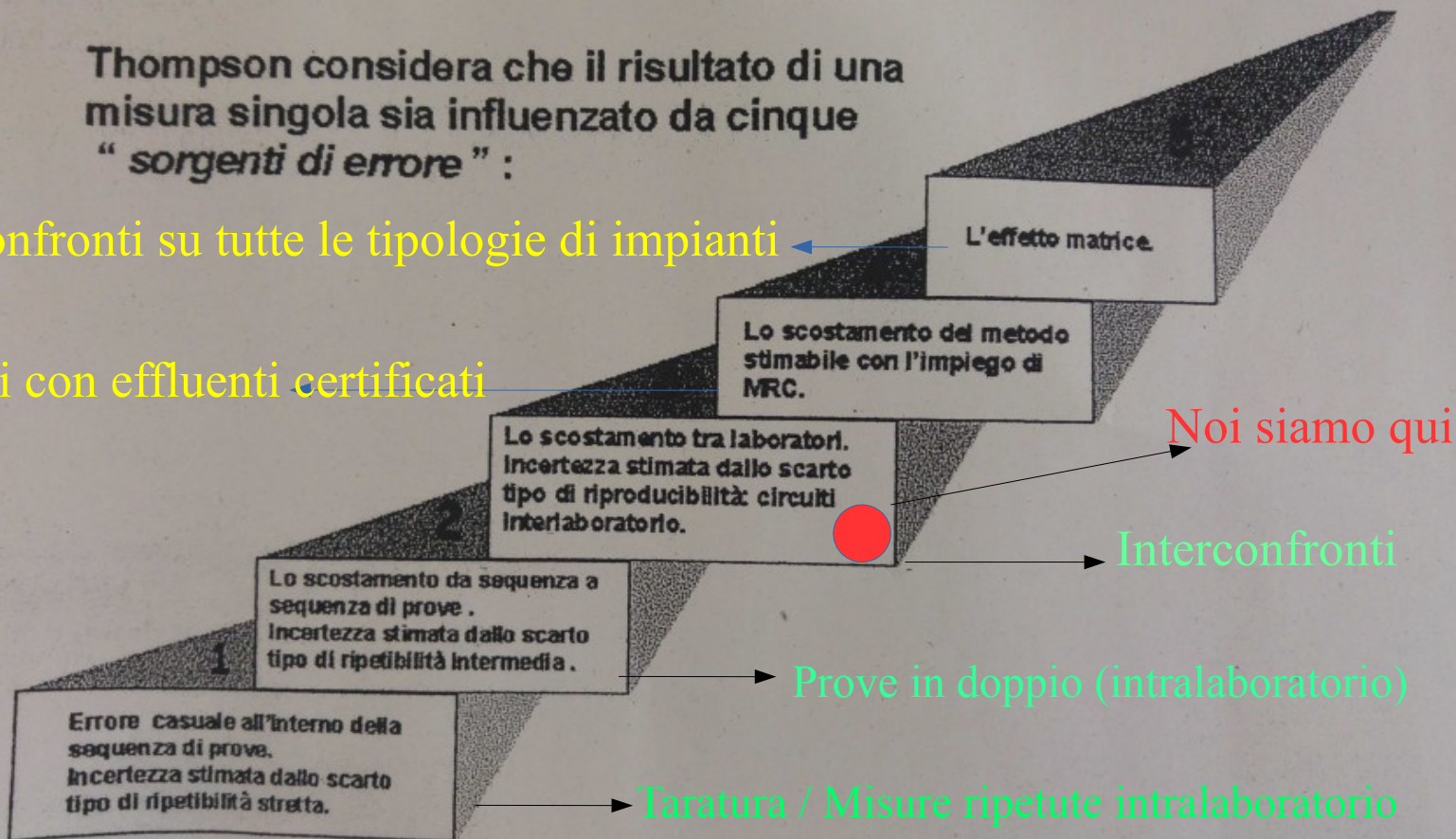
La " scala degli errori "

(Rif.: M.Thompson; Analyst,2000,125,2020-2025)

Thompson considera che il risultato di una misura singola sia influenzato da cinque " sorgenti di errore " :

Interconfronti su tutte le tipologie di impianti

Camini con effluenti certificati



Secondo Gradino

Lo scostamento da sequenza a
sequenza di prove .
Incertezza stimata dallo scarto
tipo di ripetibilità intermedia .

Prove in doppio

$$s = \sqrt{((\sum X_{i1} - X_{i2}) / 2n)}$$

Scarto tipo riferimento
R chart dinamiche
(Modulo 54)

Incertezza estesa
espressa come 2 CV%

AMBIENT AIR PCDD/FS AND PCBS DETERMINATION ACCORDING TO UNI EN 1948-1-3-4: UNCERTAINTY AND INSTRUMENTAL CONTROL LIMITS FOR PRELIMINARY EVALUATION PARAMETERS SUCH AS FLOW VELOCITY, WATER VAPOR, OXYGEN AND CARBON DIOXIDE CONCENTRATIONS.

Bonelli M.G.¹, Baldassini M.², Bianchi S.², Bondielli S.², Carmignani M.², Croce G.², Dell'Unto E.²,
Di Baia A.², Galeotta E.², Gambuti R.², Lazzari M.², Ferri F.², Machetti D.², Manciocchi T.²,
Malentacca F.², Mannelli F.², Manni A.³, Ninci S.², Porta C.², Sarrini D.², Schiavi A.², Spinelli F.²,
Vatteroni M.².

¹ Dept. ICMA, University of Rome "La Sapienza", Via Eudossiana 18, Rome, Italy, 00198

² ARPAT, Environmental Protection Agency of Tuscany, Via N. Porpora, 22 Florence Italy 50144

³ Chemical Research 2000 Srl, Via Santa Margherita di Belice 16, Rome, Italy, 00133



The ISO 5725-2:19946 method for calculation of the internal variability assumes the use of a reference material.

In emission sampling the flue gas concentration is time dependent and cannot be assumed to be constant. Therefore in EN 1948-3:1996 the calculation approach used is:

$$s = \sqrt{(\sum X_{i1} - X_{i2}) / 2n} \quad (\text{Eq.1})$$

where s is standard deviation, n is number of confirmed test, X is the measurement result.

This same mode of calculation has also been extended to the parameters covered by this study.

Figure 1 Velocity of the gaseous stream

Parameter	VELOCITY					
Method:	UNI EN ISO 16911-1:2013 Stationary Source Emissions - Manual And Automatic Determination Of Velocity And Volume Flow Rate In Ducts					
Repeatability:	(inserte valori) (U.d.M.)					
	Preliminary determination of velocity in dioxins and PCBs dioxin-like analysis (UNI EN 1948-					
	Coupled type of paired values (s)				0,382	m/s
	Repeatability limit (t=2)	t x S x RADQ(2)			1,080	m/s
	Number of tests carried out (n)				8	
	CV %				2,10%	
	Average of values obtained in the tests performed				18,20	m/s
Extended uncertainty expressed as a percentage (t=2)				4,20%		

N°	Data	Industrial plant	Notes on equipment	m/s	m/s	Differenza (range) (X ₁ - X ₂)
				X ₁	X ₂	R ₁
1	14-mar-16	GDA	Pompa G4-Pompa04Pompa G4-Pompa04	13,6	14,4	0,80
2	9-nov-16	CIS LINEA 3	Firenze / Massa	17,30	16,30	1,00
3	7-mar-17	CIS LINEA 1	FLOWTEST-G4	18,70	18,80	0,10

Tabella 3 riassunto dei valori di incertezza e limiti di ripetibilità ottenuti attraverso gli interconfronti Colacem (2015-2017 e prove in doppio):

Parametro	Velocità			
	Intreconfronto colacem 2015	Prove in doppio (Vancouver 2017)	Dati QC eseguiti dai gruppi	Interconfronto colacem 2017
Range (m/s)	11,4	13 - 23	5,6	14,1
Incetezza valutata come 2Sr (ripetibilità) (in %)	4,8	4,2	5,6	
Incetezza valutata come 2SR (riproducibilità) (in %)	10			7,4
Limite ripetibilità prove in parallelo (in %)	6,7	5,5	8,9	
Limite riproducibilità prove in parallelo (in %)	14			10

Conclusioni: dai valori ottenuti nelle sperimentazioni svolte in questi anni, si conferma che il valore dell'incetezza ottenuto dalle squadre di Agenzia che svolgono il campionamento, è paragonabile a quello riportato nella norma espresso in %.

Questo valore (5%) viene preso come valore di riferimento per l'Agenzia e il limite di ripetibilità per le prove in parallelo è fissato al 7%.

Responsabile FCE

Mannelli Fabrizio

R-Chart dinamica: Carta di controllo ripetibilità del metodo in funzione della concentrazione

Riferimenti del metodo:

UNI EN ISO 16911-1:2013 Determinazione manuale ed automatica della velocità e della portata di flussi in condotti

Inserimento dati sulla Funzione $S_r = f(c)$

tipo di funzione: LINEARE $S_r = a + bC$

coefficienti: $a = 0$
 $b = 0,025$
unità di misura = m/s

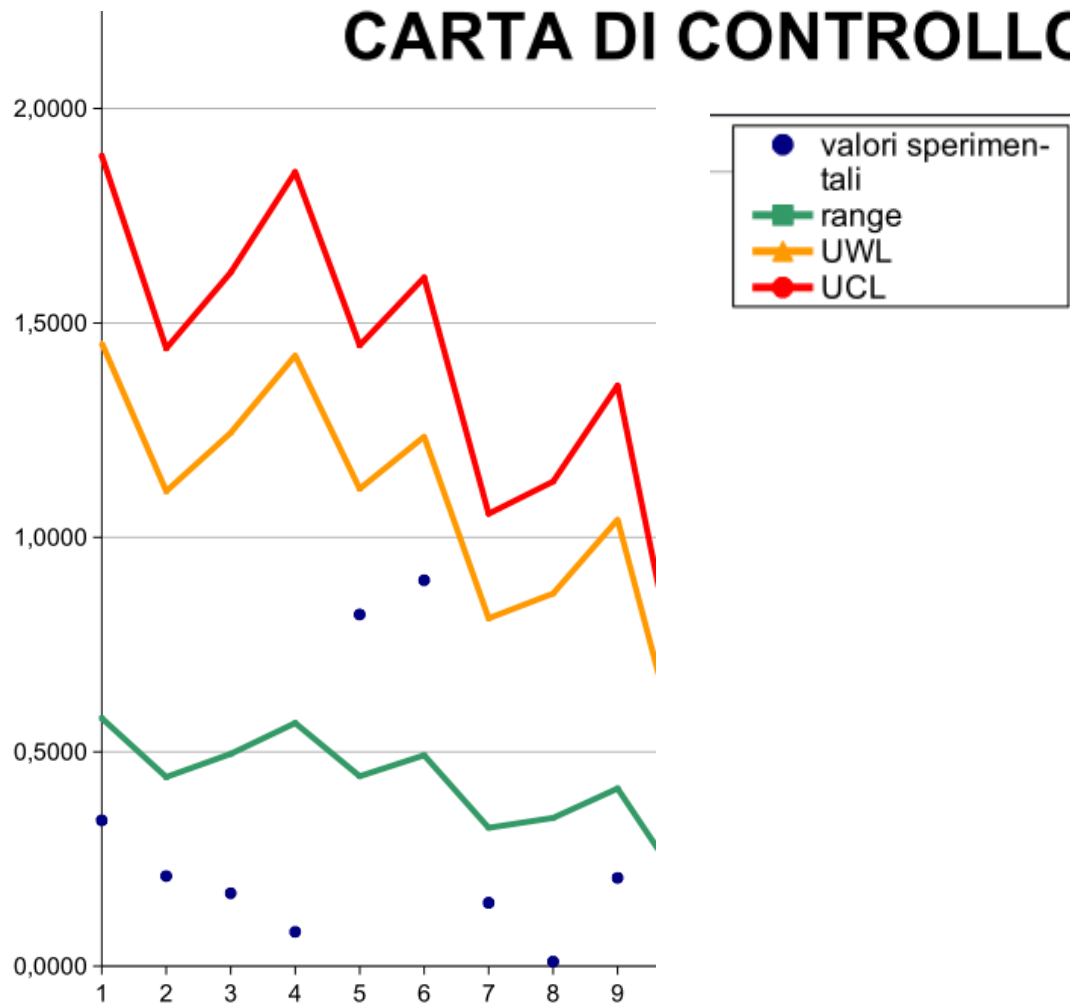
ISO 5725-6:
1994 (E)

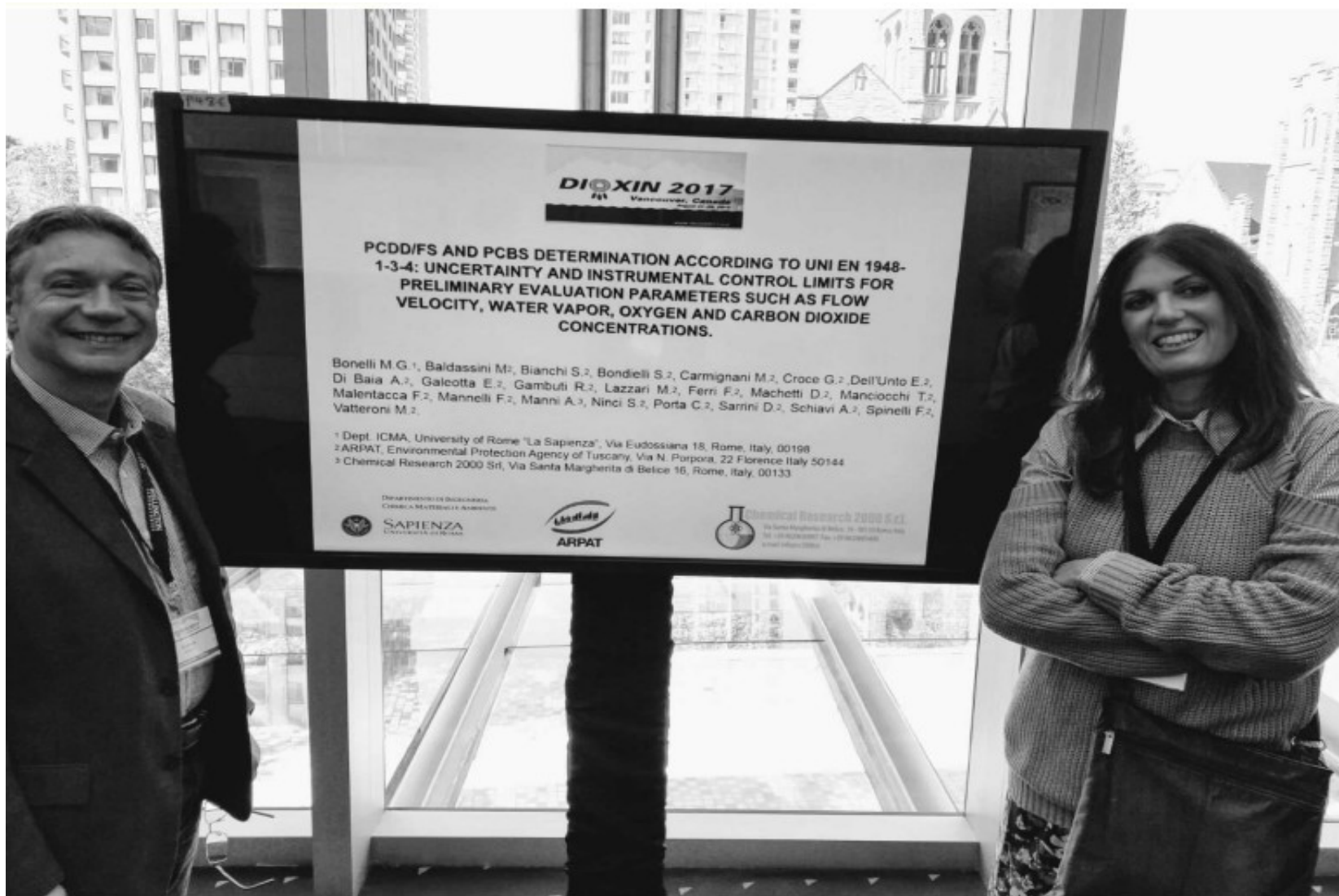
linea centrale $R = d_2 \cdot s$ d_2 (prove in doppio) = 1,128
 $UWL = D_2(2) \cdot s$ $D_2(2) = 2,834$
 $UCL = D_2 \cdot s$ $D_2 = 3,686$

N.B. Digitare il numero separando la parte intera dalla parte decimale utilizzando la virgola.

N	Data della prova	Operatore	Valori osservati m/s		Media	Differenza $\Delta = X_1 - X_2$	Scarto tipo calcolato S_r	LIMITI DI CONTROLLO					
			X_1	X_2				RANGE		UWL	UCL		
								$\Delta < 1,128S_r$	$\Delta > 1,128S_r$			$\Delta > 2,834S_r$	$\Delta > 3,686S_r$
								1,128S _r	2,834S _r	3,686S _r			
1	17/06/14	Dip.Li	20,34	20,68	20,51	0,3400	0,5128	*			0,5784	1,4531	1,8900
2	17/06/14	Dip.Li	15,53	15,74	15,635	0,2100	0,3909	*			0,4409	1,1077	1,4408
3	17/06/14	Dip.Li	17,47	17,64	17,555	0,1700	0,4389	*			0,4951	1,2438	1,6177
4	17/06/14	Dip.Ms	20,14	20,06	20,1	0,0800	0,5025	*			0,5668	1,4241	1,8522
5	17/06/14	Dip.Li	16,12	15,30	15,71	0,8200	0,3928		*		0,4430	1,1131	1,4477
6	17/06/14	Dip.Li	17,88	16,98	17,43	0,9000	0,4358		*		0,4915	1,2349	1,6062
7	03/08/15	AVC/AVL/AVS	11,38	11,52	11,4506	0,1477	0,2863	*			0,3229	0,8113	1,0552
8	11/11/15	Lazzari	12,27	12,26	12,26525	0,0105	0,3066	*			0,3459	0,8690	1,1302
9	19/01/16	Lazzari	14,59	14,80	14,69709	0,2058	0,3674	*			0,4145	1,0413	1,3543

CARTA DI CONTROLLO DINAMICA





Caratteristiche dell' interconfronto

- 5 squadre ARPA campionatrici:
Emilia Romagna, Lazio, Piemonte, Toscana,
Umbria
-
- Svolgimento 21-23/05/2018
-
- Misure condotte simultaneamente

Elenco dei metodi utilizzati in questo interconfronto:

Parametro	Metodica adottata
Ossigeno	UNI EN 14789:2017
Anidride carbonica	UNI EN ISO 12039: 2001
Monossido di carbonio	UNI EN 15058:2017
Ossidi di azoto	UNI EN 14792:2017
Umidità	UNI EN 14790: 2017
Velocità	UNI EN ISO 16911-1: 2013
Temperatura	UNI EN ISO 16911-1: 2013
Polveri	UNI EN 13284-1: 2003

Modalità di valutazione dei risultati

Scopo

Gli scopi principali di questa sperimentazione erano quelli di:

permettere agli operatori di condividere le proprie esperienze e le proprie professionalità al fine di migliorare le performance e ottenere una valutazione delle incertezze, sui parametri alle emissioni attraverso una sperimentazione condotta su una sede reale operando su scala nazionale.

Attraverso il confronto con l'incertezza riportata dalla norma (valore di riferimento), è possibile **dedurre il grado di allineamento e omogeneità tra le squadre partecipanti**. Nel caso in cui la variabilità determinata risultasse molto superiore a quella attesa (presente nella norma) sarà necessario un'ulteriore riflessione sulle scelte tecniche adottate per definire e correggere l'anomalia, in nessun caso sarà messa in dubbio **la professionalità degli operatori**. A differenza delle precedenti esperienze saranno evidenziate anche le modalità operative adottate per le misurazioni

Modalità di analisi dei dati

Utilizzando i valori ottenuti dalle misure al condotto per l'incertezza sarà valutato solo il termine derivante dalla ripetibilità

Solo nel caso della verifica delle apparecchiature, svolta con una bombola a titolo noto, è stato possibile stimare l'incertezza con il contributo di due termini: ripetibilità e bias.

I dati di spam sono stati processati attraverso il Modulo 56 di ARPAT

Modalità di analisi dei dati

Esempio di calcolo dei CV%_v e dei CV%_o

Misura	Gruppo A	Gruppo B	Gruppo C	Gruppo D	Gruppo E	Dev. Std	Media	CV% _o
1	126,51	123,6	130	132,6	122,6	4,23	127,06	3,33
2	138,97	136,9	143	143,6	135,2	3,69	139,53	2,65
3	139,05	140,7	147	146	138,8	3,91	142,31	2,75
Dev.Std	7,22	8,98	8,89	7,15	8,51			
Media	134,84	133,73	140,00	140,73	132,20		Media CV%	2,9
CV% _v	5,35	6,71	6,35	5,08	6,43		Inc. come 2CV%	5,8

Tabella 1 esempio analisi dei dati

In giallo i valori misurati, in arancione i CV%_v "verticali" (CV%_v) in verde i CV%_o orizzontali (CV%_o)

Modalità di analisi dei dati

CV%v costanti tra loro implicano o che l'effluente gassoso sta mantenendo le caratteristiche iniziali e può essere considerato costante (invariante) oppure, se si modifica le apparecchiature rispondono in maniera analoga a questa variazione in conclusione le ripetibilità INTRASQUADRA sono equivalenti.

Questo **NON** esclude eventuali errori sistematici (Bias) tra le squadre

Modalità di analisi dei dati

CV% dipendono dalla variabilità delle performance delle strumentazioni utilizzate, evidenziano eventuali errori sistematici (bias) presenti.

Misurano la ripetibilità **INTERSQUADRA** dal valore medio dei CV% si valuta l'incertezza del processo ($\text{Incertezza} = 2 \times \text{CV\% medio}$)

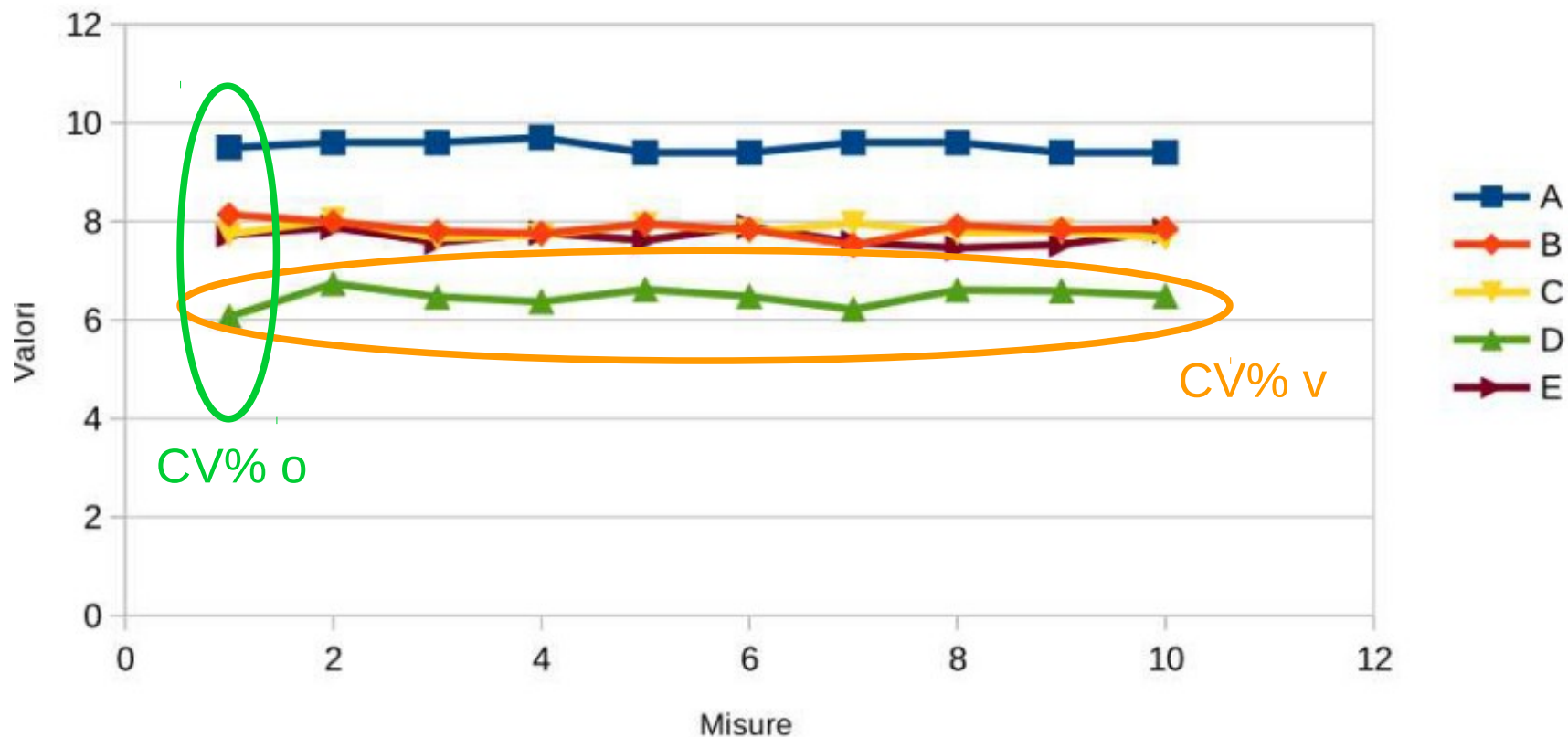
Modalità di analisi dei dati

Se i valori dei **CV%** sono simili a quelli **verticali** allora la grandezza misurata è costante e le ripetibilità intrasquadra e intersquadra si equivalgono.

Le prestazioni sono equivalenti.

In questo caso è possibile stimare un **CV%** che utilizzi tutti i dati disponibili

Rappresentazione, nel grafico, dei valori che generano i CV% o (misure intergruppo e simultanee) e i CV% v (intragruppo nel tempo)



Analisi dei dati relativi all'analisi dei gas di combustione

Valori di zero ottenuti dalle varie squadre

Squadra	O ₂ (%V/V)		CO ₂ (%V/V)		CO (ppm)		NO _x (ppm)	
	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min
A	0,11	0,08	0	0	0,78	-0,83	0	-0,58
B	0,08	-0,03	-0,46	-0,7	-0,28	-0,47	0,06	-0,09
C	0,02	-0,04	0,05	-0,02	-0,50	-1,11	0	0
D	-0,02	-0,06	0,07	0,02	0,028	-0,40	0,11	0,10
E	-0,06	-0,12	0,09	0,07	0,08	0,06	-0,3	-0,4
Range max	0,11	-0,12	0,09	-0,7	0,78	-1,11	0,11	-0,58

Valori di Ossigeno determinati presso l'impianto Gubbio

Misura	Gruppo A	Gruppo B	Gruppo C	Gruppo D	Gruppo E	Dev. Std	Media	CV%
1	14,12	14,16	14,02	13,95	14,09	0,08	14,07	0,59
2	14,02	14,07	13,93	13,96	14,01	0,05	14,00	0,39
3	14,05	14,08	13,96	13,87	14,09	0,09	14,01	0,67
Dev. Std	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05			
Media	14,06	14,10	13,97	13,93	14,06		Media CV%	0,6
CV%	0,36	0,35	0,33	0,35	0,33		Inc. come 2CV%	1,1

Ossigeno misurato in % v/v

Risultati dai dati di SPAM di ossigeno ottenuti tramite il Modulo 56:

Titolo metodo : UNI EN 14789:2017 Emissioni da sorgente fissa – Determinazione della concentrazione volumetrica di ossigeno - Metodo di riferimento normalizzato: Paramagnetismo			
Concentrazione studiata	(inserire valori)	(U.d.M.)	Contributi all' incertezza
	20,15	%	
Incertezza estesa soluzione di riferimento	0,2		
N.B. Le incertezze legate alla diluizione sono ricomprese nella variabilità dei dati			
Note	Valori di spam letti prima e dopo la determinazione di ossigeno con bombola certificata		Bias in % 0,2
Tecnica analitica:	Paramagnetico		S int in % 0,2
Matrice :	Fumi Impianto		S r / √ n in % 0,0
Analita / Determinando:	Ossigeno		U rel in % dovuta al CMR 0,5
Incertezza estesa al valore studiato	—	0,24 %	Incetenza estesa in % 1,18

Conclusioni Ossigeno

La costanza degli scarti tipo calcolati verticalmente (arancione) da parte di tutti i gruppi confermano la costanza dell'effluente gassoso durante il periodo della prova, il valore maggiore degli scarti tipo calcolati orizzontalmente (verde) è da imputare alle piccole variazioni strumentali delle apparecchiature.

I valori di incertezza valutati attraverso il computo di ripetibilità e bias (modulo 56) (1,18 %) e quello ottenuto moltiplicando per un fattore di copertura pari a due il CV% (1,2%) del circuito sono equivalenti, a dimostrazione che le prestazioni delle apparecchiature durante il campionamento equivalgono a quelle in condizioni controllate.

CV%	0,36	0,35	0,33	0,35	0,33
CV%	0,59	0,39	0,67		

Valori di Anidride carbonica determinati presso l'impianto Gubbio

Misura	Gruppo A	Gruppo B	Gruppo C	Gruppo D	Gruppo E	Dev. Std	Media	CV%
1	12,36	12	12,29	12,36	12,13	0,16	12,23	1,29
2	12,64	12,33	12,54	12,64	12,36	0,15	12,50	1,19
3	12,6	12,33	12,52	12,67	12,23	0,18	12,47	1,48
Dev.Std	0,15	0,19	0,14	0,17	0,12			
Media	12,53	12,22	12,45	12,56	12,24		Media CV%	1,3
CV%v	1,21	1,56	1,12	1,36	0,94		Inc. come 2CV%	2,6

Anidride carbonica misurata in % v/v

Risultati dai dati di SPAM di anidride carbonica ottenuti tramite il Modulo 56:

Titolo metodo :		ISO 12039:2001 Anidride carbonica Stationary source emissions – Determination of carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen – Performance characteristics and calibration of automated measuring systems	
Concentrazione studiata	(inserire valori)	16,09	(U.d.M.) %
Incertezza estesa soluzione di riferimento		0,16	
N.B. Le incertezze legate alla diluizione sono ricomprese nella variabilità dei dati			
Note	Valori di spam letti prima e dopo la determinazione di CO2 con bombola certificata		
Tecnica analitica:			
Matrice :	Fumi Impianto		
Analita / Determinando:	Anidride Carbonica		
Incertezza estesa al valore studiato	—	0,24	%
Contributi all' incertezza			
		Bias in %	0,4
		S int in %	0,4
		S r / √ n in %	0,1
		U rel in % dovuta al CMR	0,5
		Incertezza estesa in %	1,46

Conclusioni anidride carbonica

Il valore tra gli scarti tipo calcolati verticalmente (verde) e quelli calcolati orizzontalmente (arancione) indica una variazione della concentrazione nell'effluente della CO₂, effetto evidenziato anche nel relativo grafico.

Il valore di incertezza ottenuto dalle misure al camino è di 2,6 % che indica una maggiore variabilità rispetto alle misure condotte in condizioni controllate ovvero dalle prove di spam (1,16 %)

CV%v	1,21	1,56	1,12	1,36	0,94
------	------	------	------	------	------

CV%
1,29
1,19
1,48

Valori di Monossido di carbonio determinati presso l'impianto Gubbio

Misura	Gruppo A	Gruppo B	Gruppo C	Gruppo D	Gruppo E	Dev. Std	Media	CV%
1	126,51	123,6	130	132,6	122,6	4,23	127,06	3,33
2	138,97	136,9	143	143,6	135,2	3,69	139,53	2,65
3	139,05	140,7	147	146	138,8	3,91	142,31	2,75
Dev.Std	7,22	8,98	8,89	7,15	8,51			
Media	134,84	133,73	140,00	140,73	132,20		Media CV%	2,9
CV%	5,35	6,71	6,35	5,08	6,43		Inc. come 2CV%	5,8

Monossido di carbonio misurato in ppm

Risultati dai dati di SPAM di monossido di carbonio ottenuti tramite il Modulo 56:

Titolo metodo :	UNI EN 15058:2017 Monossido di carbonio Emissioni da sorgente fissa – Determinazione della concentrazione massica di monossido di carbonio – Metodo di riferimento normalizzato: spettrometria ad infrarossi non dispersiva		
Concentrazione studiata	(inserire valori)	(U.d.M.)	Contributi all' incertezza
	401,07	ppm	
Incertezza estesa soluzione di riferimento	6		
<i>N.B. Le incertezze legate alla diluizione sono ricomprese nella variabilità dei dati</i>			
Note	Valori di spam letti prima e dopo la determinazione di CO con bombola certificata		Bias in % 0,5
Tecnica analitica:	Spettrometria IR		S_{int} in % 0,5
Matrice :	Fumi Impianto		S_{r / √ n} in % 0,1
Analita / Determinando:	Monossido di Carbonio		U rel in % dovuta al CMR 0,7
Incertezza estesa al valore studiato	—	7,94 ppm	Incertezza estesa in % 1,98

Conclusioni monossido di carbonio

In questo caso è evidente che nel flusso si assiste ad una variazione significativa della concentrazione del CO, si veda il relativo grafico, ma le apparecchiature registrano la fluttuazione in maniera omogenea evidenziando una equivalenza delle prestazioni strumentali. I CV%v oscillano tra il 5 e il 7 %.

Il valore di incertezza ottenuta dai dati di campionamento è del 5,8 % (media dei CV%o moltiplicata per 2) , mentre quella derivante dai dati di spam (misure svolte in condizioni controllate) è del 2 %

CV%	5,35	6,71	6,35	5,08	6,43
-----	------	------	------	------	------

CV%
3,33
2,65
2,75

Valori di ossidi di azoto determinati presso l'impianto Gubbio

Misura	Gruppo A	Gruppo B	Gruppo C	Gruppo D	Gruppo E	Dev. Std	Media	CV%o
1	136,3	133,1	135	131,4	131,5	2,16	133,46	1,62
2	135,3	133,9	135	132,5	130,1	2,13	133,36	1,60
3	124,4	122,3	126	118,5	118	3,53	121,84	2,90
Dev.Std	6,60	6,48	5,20	7,78	7,42			
Media	132,00	129,77	132,00	127,47	126,53		Media CV%	2,0
CV%v	5,00	4,99	3,94	6,11	5,87		Inc. come 2CV%	4,1

ossidi di azoto espressi in ppm

Risultati dai dati di SPAM degli ossidi di azoto ottenuti tramite il Modulo 56:

Titolo metodo : UNI EN 14792:2017 Ossidi di Azoto Emissioni da sorgente fissa – Determinazione della concentrazione massica di ossidi di azoto - Metodo di riferimento normalizzato: chemiluminescenza	
Concentrazione studiata	(inserire valori) 406,2 (U.d.M.) ppm
Incertezza estesa soluzione di riferimento	6,1
N.B. Le incertezze legate alla diluizione sono ricomprese nella variabilità dei dati	
Note	Valori di spam letti prima e dopo la determinazione di Nox con bombola certificata
Tecnica analitica:	Chemiluminescenza
Matrice :	Fumi Impianto
Analita / Determinando:	Ossidi di Azoto
Incertezza estesa al valore studiato	— 18,85 ppm
Contributi all' incertezza	
<i>Bias in %</i>	1,5
<i>S int in %</i>	1,5
<i>S r / √ n in %</i>	0,3
U rel in % dovuta al CMR	0,8
Incertezza estesa in %	4,64

Conclusioni ossidi di azoto

In questo caso è evidente che nel flusso si assiste ad una variazione significativa della concentrazione del NO_x. Quindi il valore di incertezza è calcolata dalla media dei CV%_o (verdi) ottenuti in sede di misura moltiplicata per 2 ovvero il 4,1 %. Da rimarcare che questo valore è simile a quello ottenuto in sede di spam tramite il Modulo 56 pari al 4,6 %; che analizza dati di misure eseguite in condizioni controllate, questo indica un variabilità intrinseca della strumentazione.

Un valore di incertezza estesa del 5% per questo parametro è plausibile.

Anche in questo caso la variazione della concentrazione nell' effluente gassoso del parametro misurato (NO_x) è registrata in maniera analoga da tutte le squadre partecipanti infatti i CV%_v oscillano tra il 4 e il 6 %

CV% _v	5,00	4,99	3,94	6,11	5,87
------------------	------	------	------	------	------

CV% _o
1,62
1,60
2,90

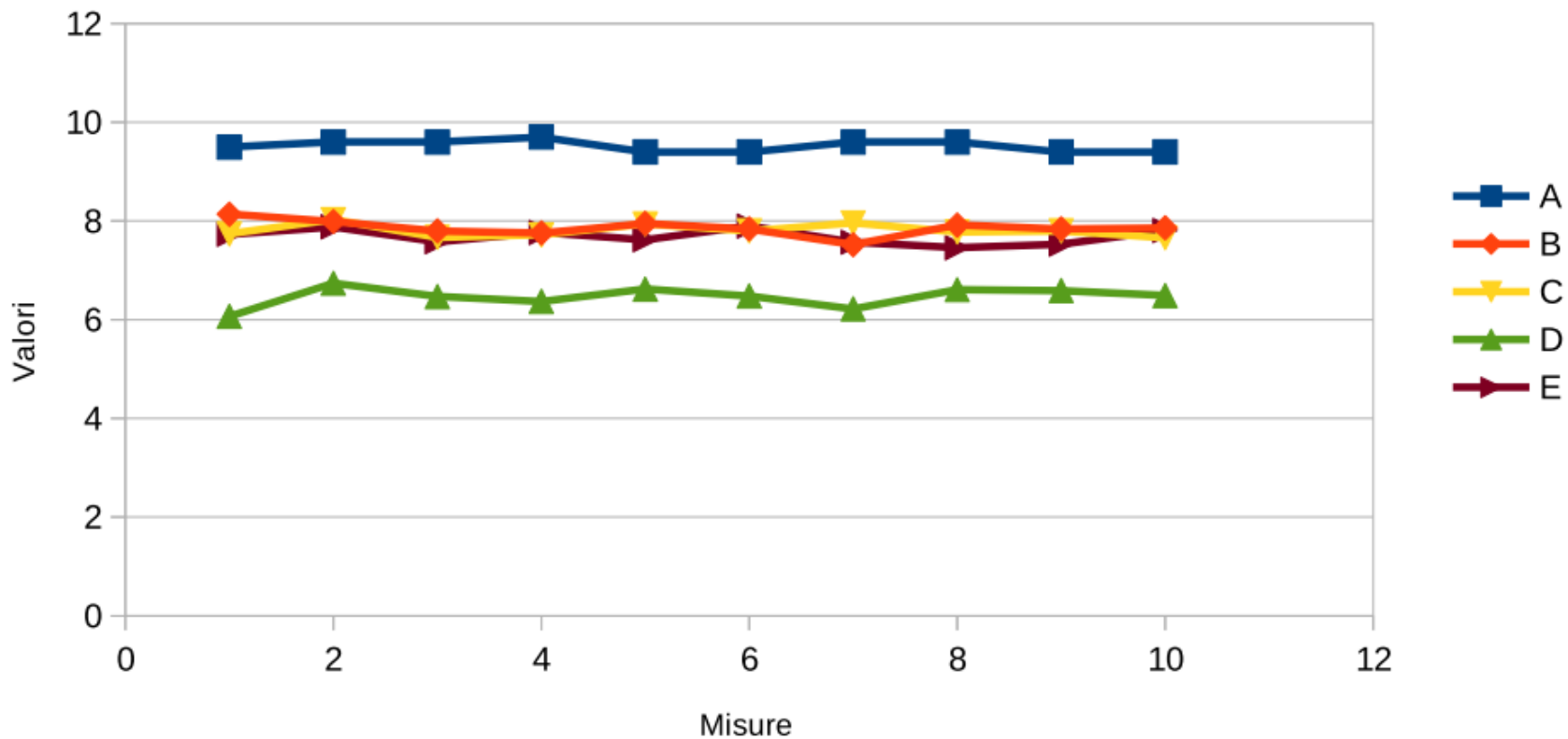
Valori di velocità determinati presso l'impianto Gubbio

Parametro velocità m/s

Misura	A	B	C	D	E	DS	Media	CV% o
1	9,5	8,14	7,74	6,07	7,73	1,2	7,84	15,6
2	9,6	7,99	8,03	6,74	7,88	1,0	8,05	12,7
3	9,6	7,8	7,67	6,47	7,58	1,1	7,82	14,4
4	9,7	7,76	7,72	6,37	7,77	1,2	7,86	15,1
5	9,4	7,95	7,94	6,62	7,62	1,0	7,91	12,6
6	9,4	7,84	7,8	6,48	7,9	1,0	7,88	13,1
7	9,6	7,52	7,96	6,22	7,57	1,2	7,77	15,6
8	9,6	7,92	7,78	6,61	7,46	1,1	7,87	13,9
9	9,4	7,84	7,8	6,59	7,53	1,0	7,83	12,9
10	9,4	7,86	7,66	6,49	7,81	1,0	7,84	13,2
Media	9,52	7,86	7,81	6,47	7,69			
DS	0,11	0,17	0,13	0,20	0,15		Media CV%	13,9
CV% v	1,2	2,2	1,6	3,1	2,0		Inc. come 2CV%	27,8

Grafico velocità Gubbio 2018

(in m/s)



CV% o	I valori dei CV% orizzontali indicano un bias strumentale o condizioni differenti di misura, in quanto i CV% verticali mostrano, invece, una notevole ripetibilità nelle misurazioni
15,6	
12,7	
14,4	
15,1	Si è provveduto quindi alla normalizzazione dei dati dividendo ciascun dato per la misura media ottenuta dalla propria squadra
12,6	
13,1	
15,6	
13,9	
12,9	
13,2	

CV% v	1,2	2,2	1,6	3,1	2,0
--------------	-----	-----	-----	-----	-----

Per questo parametro è stato utilizzato questo escamotage in quanto durante la fase di caratterizzazione del flusso, svolto unicamente dalla squadra di ARPA Umbria, sono stati rilevati valori differenti di velocità in alcuni bocchelli

Valori di velocità normalizzate determinati presso l'impianto Gubbio

VELOCITA' Normalizzate in m/s

Misura	A	B	C	D	E	DS	Media	CV% o
1	1,00	1,04	0,99	0,94	1,01	0,0	0,99	3,6
2	1,01	1,02	1,03	1,04	1,02	0,0	1,02	1,2
3	1,01	0,99	0,98	1,00	0,99	0,0	0,99	1,1
4	1,02	0,99	0,99	0,98	1,01	0,0	1,00	1,6
5	0,99	1,01	1,02	1,02	0,99	0,0	1,01	1,6
6	0,99	1,00	1,00	1,00	1,03	0,0	1,00	1,5
7	1,01	0,96	1,02	0,96	0,98	0,0	0,99	2,8
8	1,01	1,01	1,00	1,02	0,97	0,0	1,00	1,9
9	0,99	1,00	1,00	1,02	0,98	0,0	1,00	1,5
10	0,99	1,00	0,98	1,00	1,02	0,0	1,00	1,4
Media	9,52	7,86	7,81	6,47	7,69			
DS	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02		Media CV%	1,8
CV% v	0,1	0,3	0,2	0,5	0,3		Inc. come 2CV%	3,6

Da questi dati è stato ottenuto un' incertezza pari al 3,6% contro valore del 4,2 % ottenuto elaborando solo i 30 dati delle tre squadre omogenee.

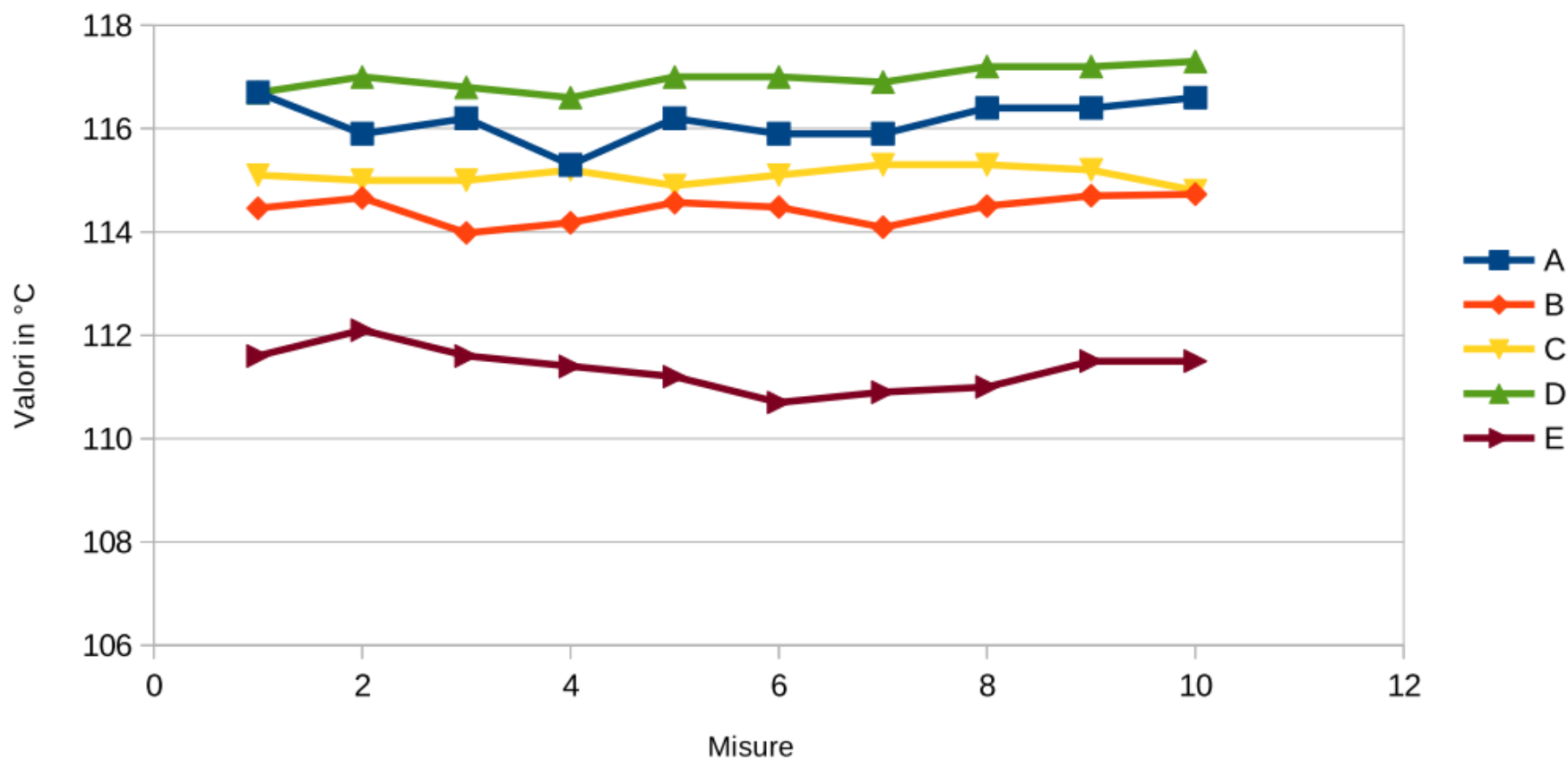
In conclusione al parametro velocità può essere associata una incertezza estesa del 4%

Valori di temperatura determinati presso l'impianto Gubbio

Parametro Temperatura (°C)

Misura	A	B	C	D	E	DS	Media	CV% o
1	116,7	114,46	115,1	116,7	111,6	2,1	114,91	1,8
2	115,9	114,66	115	117	112,1	1,8	114,93	1,6
3	116,2	113,98	115	116,8	111,6	2,1	114,72	1,8
4	115,3	114,18	115,2	116,6	111,4	2,0	114,54	1,7
5	116,2	114,57	114,9	117	111,2	2,2	114,77	1,9
6	115,9	114,48	115,1	117	110,7	2,4	114,64	2,1
7	115,9	114,09	115,3	116,9	110,9	2,3	114,62	2,0
8	116,4	114,5	115,3	117,2	111	2,4	114,88	2,1
9	116,4	114,7	115,2	117,2	111,5	2,2	115,00	1,9
10	116,6	114,73	114,8	117,3	111,5	2,2	114,99	2,0
Media	116,15	114,44	115,09	116,97	111,35			
DS	0,41	0,26	0,17	0,23	0,41	Media CV%		1,9
CV% v	0,4	0,2	0,1	0,2	0,4	Inc. come 2CV%		3,8

Determinazione delle temperature Gubbio 2018 (°C)



Conclusioni temperatura

I bassi valori del CV%v (arancione) mostrano un'ottima ripetibilità strumentale interna ad ogni squadra, i CV% o (verdi) molto simili indicano una sostanziale equivalenza delle performance strumentali.

I valori dell'incertezza estesa valutata sia come media dei CV%o che dall'analisi simultanea di tutti i dati sono molto vicini (3,8 % contro 4,2 %).

Purché i due valori siano simili, la non normalità della distribuzione, i valori dei CV%v e CV%o medi rispettivamente uguali a 0,26 e 3,8 % (oltre un ordine di grandezza) e l'andamento del grafico sono indice o di un piccolo bias strumentale o di una leggera disomogeneità della temperatura all'interno del condotto, quindi quello che descrive meglio le variazioni delle prestazioni strumentali è il 3,8% in quanto meno influenzato dalla presenza della variabili precedentemente riportate

CV% v	0,4	0,2	0,1	0,2	0,4

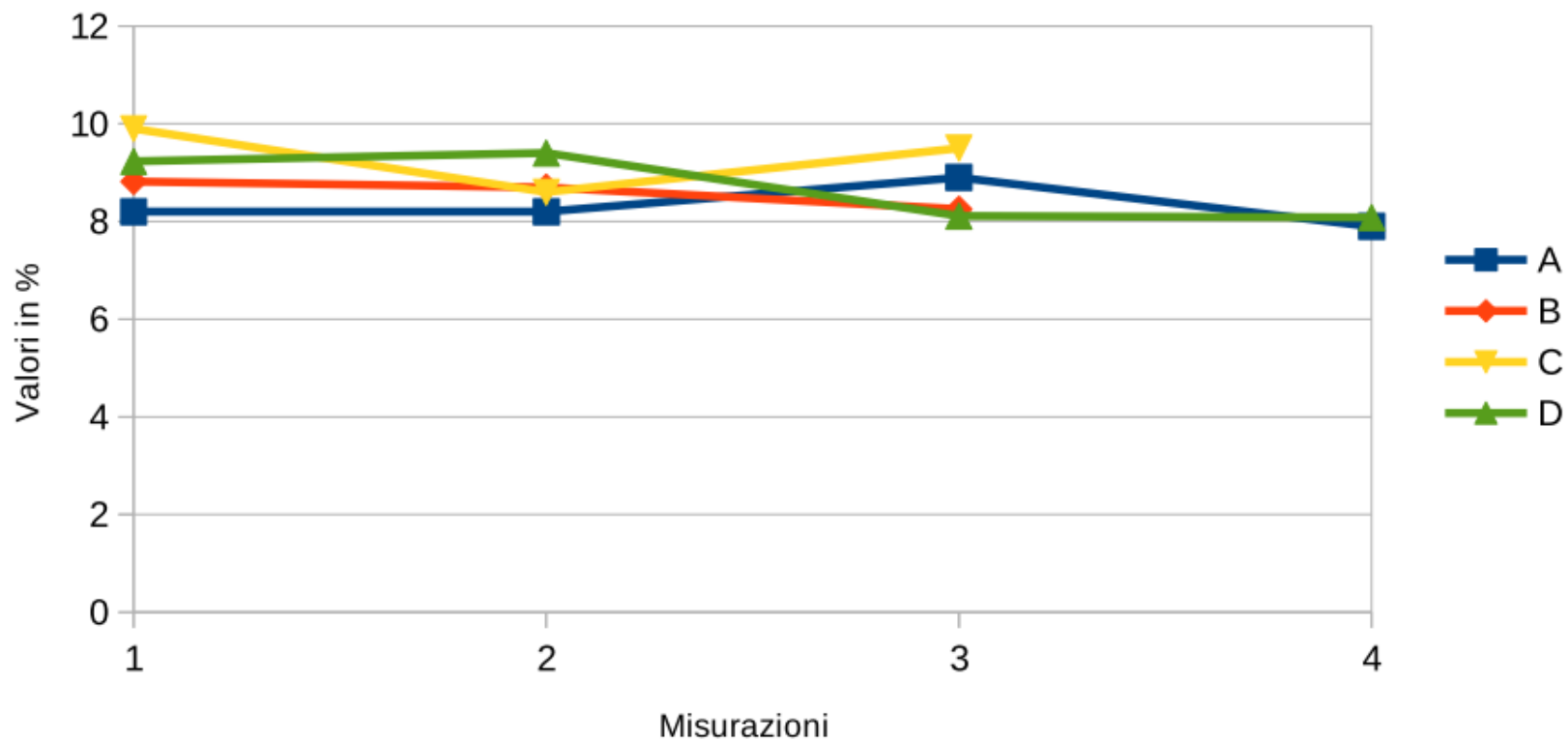
CV% o
1,8
1,6
1,8
1,7
1,9
2,1
2,0
2,1
1,9
2,0

Valori di umidità determinati presso l'impianto Gubbio

Parametro	Umidità							
Misura	A	B	C	D	E*	DS	Media	CV% o
1	8,2	8,82	9,9	9,23		0,7	9,04	7,9
2	8,2	8,7	8,6	9,4		0,5	8,73	5,7
3	8,9	8,25	9,5	8,11		0,6	8,69	7,4
4	7,9			8,08		0,1	7,99	
Media	8,30	8,59	9,33	8,71				
DS	0,42	0,30	0,67	0,71			Media CV%	7,0
CV% v	5,1	3,5	7,1	8,1			Inc. come 2CV%	14,0

*Misurazioni annullate per un problema tecnico

Determinazione della percentuale di umidità (Gubbio 2018)



Conclusioni Umidità

Dal grafico dei valori si evidenzia una sostanziale costanza del parametro umidità, i valori dei CV%_v e dei CV%_o sono vicini, questo indica che la ripetibilità intrasquadra è molto simile a quella intersquadra infatti i valori di incertezza calcolati attraverso tutti i dati e con la media dei CV%_v sono coincidenti 7,1% contro 7,0 %. Un valore di incertezza per l'umidità può essere preso pari al 14%.

CV% v	5,1	3,5	7,1	8,1	

CV% o
7,9
5,7
7,4

Valori delle polveri determinati presso l'impianto Gubbio

Parametro	Polveri (mg/Nm ³ normalizzati all'ossigeno)							
Misura	A	B	C*	D	E	DS	Media	CV% o
1	1,46	1,06	1,1	2,08	2,17	0,5	1,57	33,5
2	1,88	1,23	1,7	4,5	2,46	1,3	2,35	54,3
3	1,99	0,73	1,3	3,81	2,17	1,2	2,00	58,1
Media	1,78	1,01	1,37	3,46	2,27			
DS	0,28	0,25	0,31	1,25	0,17	Media CV%		48,6
CV% v	15,7	25,3	22,4	36,0	7,4	Inc. come 2CV%		97,3

*Il contributo derivante dal lavaggio sonda è stato ricalcolato

I valori cerchiati in rosso sono stati ottenuti utilizzando un filtro in fibra di vetro

La disomogeneità dei valori di CV% v dimostrano la criticità di questo parametro anche per la ripetibilità interna ad una squadra.

Conclusione Polveri

L'elaborazione di tutti i dati evidenzia un solo valore anomalo, una distribuzione normale e un'incertezza associata del 103%

A commento è necessaria la seguente riflessione:

i valori particolarmente bassi delle polveri, potrebbero aver concorso, insieme ad altri fattori contingenti alla prova, nel generare una significativa sovrastima dell'incertezza; riportiamo solo a titolo di esempio alcuni di questi fattori: la perdita o guadagno eccessivo nella misura della massa delle polveri prelevate a causa di manipolazione dei filtri aventi maggiori o minore resistenza alla perdita della propria integrità -vetro-quarzo; lavaggi della sonda in condizioni tali da esporre il procedimento di misura a contaminazioni involontarie; apparati di campionamento differenti.

Tra gli aspetti precedentemente elencati i più critici sono certamente il lavaggio della sonda, che condotto sul campo è un processo complesso e delicato e la scelta dei filtri in vetro o in quarzo. Questa decisione deve essere correttamente ponderata in funzione delle caratteristiche dell'effluente gassoso.

Tabella riassuntiva delle incertezze ottenute dall' interconfronto:

Parametro	Incertezza da dati di spam (Bias + ripetibilità)	Incertezza in % ottenuta dai dati medi dei CV‰	Incertezza in % ottenuta dall'analisi di tutti i dati
Ossigeno	1,18	1,1	1,2
Anidride carbonica	1,46	2,6	3,0
Monossido di carbonio	1,98	5,8	10,6
Ossidi di azoto*	4,64	4,1	9,6
Velocità		3,6 dati normalizzati	4,2 solo 3 squadre su 5
Temperatura		3,8	4,2
Umidità		14,0	14,2
Polveri		97,3	103,3

* Per gli NOx l' incertezza ottenuta dai dati di spam (condizioni controllate) è maggiore di quella evidenziata durante il campionamento (dati in campo) si propone di adottare un' incertezza pari, cautelativamente, al 5%

In condizioni controllate (spam) le incertezze associabili alle determinazioni dei gas, eccezion fatta per gli ossidi azoto, sono tutte inferiori al 2%

Per il parametro velocità è plausibile un' incertezza pari al 4%

Tabella riassuntiva delle incertezze determinate dal circuito rispetto a quelle dedotte dalle rispettive norme

Parametro	Incerteza dedotta dall' interconfronto	Incerteza valutata attraverso la norma
CO	9,9 mg/m ³	12,1 mg/m ³
NO _x	8,7 mg/m ³	11,0 mg/m ³
Velocità	Tra il 3,6 % e il 4,2 % (preso il 4%)	Tra il 4,6% e il 5,5%
Temperatura	4,3 °C	3,9 K
Umidità	1,2 %	1,5 %
Polveri	Non soddisfacente	20% del limite emissivo

Tabella confronto con i valori di incertezza ottenuti nei precedenti studi

Parametro	Incertezza dedotta dall' interconfronto 2018 espressa in %	Incertezza valutata precedenti studi di ARPA Toscana espressa in %
O ₂	1,1	2,2 – 3,4
CO ₂	2,6	1,2 – 4,9
CO	5,8	3,4 – 5,3
NO _x	4,1	3,8
Velocità	4	5
Temperatura	3,8	2 - 4
Umidità	14,0	14 -16
Polveri		20 - 25

Grazie per l' attenzione