

# PROCEDURE OPERATIVE PER L'APPLICAZIONE E L'ESECUZIONE DEI CONTROLLI DI QA/QC PER LE RETI DI MONITORAGGIO DELLA QUALITA' DELL'ARIA

Delibera del Consiglio SNPA. Seduta del 09.05.18. Doc. n. 35/18



# PROCEDURE OPERATIVE PER L'APPLICAZIONE E L'ESECUZIONE DEI CONTROLLI DI QA/QC PER LE RETI DI MONITORAGGIO DELLA QUALITA' DELL'ARIA

Delibera del Consiglio SNPA. Seduta del 09.05.18. Doc. n. 35/18

Il Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (SNPA) è operativo dal 14 gennaio 2017, data di entrata in vigore della Legge 28 giugno 2016, n.132 "Istituzione del Sistema nazionale a rete per la protezione dell'ambiente e disciplina dell'Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale".

Esso costituisce un vero e proprio Sistema a rete che fonde in una nuova identità quelle che erano le singole componenti del preesistente Sistema delle Agenzie Ambientali, che coinvolgeva le 21 Agenzie Regionali (ARPA) e Provinciali (APPA), oltre a ISPRA.

La legge attribuisce al nuovo soggetto compiti fondamentali quali attività ispettive nell'ambito delle funzioni di controllo ambientale, monitoraggio dello stato dell'ambiente, controllo delle fonti e dei fattori di inquinamento, attività di ricerca finalizzata a sostegno delle proprie funzioni, supporto tecnico-scientifico alle attività degli enti statali, regionali e locali che hanno compiti di amministrazione attiva in campo ambientale, raccolta, organizzazione e diffusione dei dati ambientali che, unitamente alle informazioni statistiche derivanti dalle predette attività, costituiranno riferimento tecnico ufficiale da utilizzare ai fini delle attività di competenza della pubblica amministrazione.

Attraverso il Consiglio del SNPA, il Sistema esprime il proprio parere vincolante sui provvedimenti del Governo di natura tecnica in materia ambientale e segnala al MATTM e alla Conferenza permanente per i rapporti tra lo Stato, le regioni e le province autonome di Trento e Bolzano l'opportunità di interventi, anche legislativi, ai fini del perseguimento degli obiettivi istituzionali. Tale attività si esplica anche attraverso la produzione di documenti, prevalentemente Linee Guida o Report, pubblicati sul sito del Sistema SNPA e le persone che agiscono per suo conto non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in queste pubblicazioni.

Citare questo documento come segue:

Centioli D., Tarricone C., Kerschbaumer G., Castrofino G., De Bortoli A., Pompei M., Bolignano A. 2018. "Procedure operative per l'applicazione e l'esecuzione dei controlli di QA/QC per le reti di monitoraggio della qualità dell'aria". Linee Guida SNPA 19/2018

ISBN 978-88-448-0933-1

© Linee Guida SNPA, 19/2018

Riproduzione autorizzata citando la fonte.

Coordinamento della pubblicazione online:

Daria Mazzella – ISPRA

Copertina: Ufficio Grafica ISPRA

Dicembre 2018

### Abstract

Questo manuale rappresenta una prima raccolta di istruzioni operative dettagliate, complete di relativi fogli di calcolo e modulistica, considerate necessarie all'implementazione ed esecuzione armonizzata sul territorio nazionale delle attività di assicurazione e controllo della qualità (QA/QC) sulla strumentazione delle reti di monitoraggio della qualità dell'aria ai sensi del Manuale ISPRA n.108/2014 e del D.M. 30/3/2017.

*This manual represents a first collection of standard operating procedures, including specific spreadsheets and forms, considered necessary for the harmonized implementation and execution on the national territory of the quality assurance and quality controls (QA/QC) activities, to be applied on the instrumentation of the air quality monitoring networks in according to the ISPRA Manual n.108/2014 and to the national law D.M. 30/3/2017.*

Parole chiave: assicurazione della qualità, qualità dell'aria, reti di monitoraggio

### Autori

Damiano Centioli (ISPRA)  
 Claudia Tarricone (ARPA Valle d'Aosta)  
 Guenther Kerschbaumer (ARPA Bolzano)  
 Giuseppe Castrofino (ARPA Lombardia)  
 Alessio De Bortoli (ARPA Veneto)  
 Marco Pompei (ARPA Umbria)  
 Andrea Bolignano (ARPA Lazio)

### Contributi

Bianca Patrizia Andreini (ARPA Toscana)  
 Giovanni D'Amore (ARPA Piemonte)  
 Lorenzo Angiuli (ARPA Puglia)

### Gruppo di lavoro 3 bis - Procedure di QA/QC per la qualità dell'aria

Damiano Centioli (ISPRA) - Coordinatore  
 Claudia Tarricone (ARPA Valle d'Aosta)  
 Guenther Kerschbaumer (ARPA Bolzano)  
 Giuseppe Castrofino (ARPA Lombardia)  
 Alessio De Bortoli (ARPA Veneto)  
 Marco Pompei (ARPA Umbria)  
 Bianca Patrizia Andreini (ARPA Toscana)  
 Giovanni D'Amore (ARPA Piemonte)  
 Gabriella Ippolito (ARPA Piemonte)  
 Andrea Bolignano (ARPA Lazio)  
 Claudia Pironi (ARPA Emilia Romagna)  
 Lorenzo Angiuli (ARPA Puglia)  
 Gabriele Tonidandel (ARPA Trento)  
 Elisa Mallocci (ARPA Trento)  
 Michele Condò (ARPA Sicilia)  
 Massimiliano Pescetto (ARPA Liguria)  
 Paolo D'Auria (ARPA Campania)  
 Sebastiano Bianco (ARPA Abruzzo)  
 Luigi Pierno (ARPA Molise)  
 Marianna Caravita (ARPA Calabria)

### Rete dei Riferimenti Tecnici

Le procedure contenute nel manuale sono state condivise con la Rete dei Riferimenti tecnici costituita da:

Anna Crisci (ARPA Basilicata)  
 Edi Baiutti (ARPA Friuli Venezia Giulia)  
 Marco Salustri (ARPA Marche)  
 Alessandro Serci (ARPA Sardegna (eventuali))

## INDICE

Premessa .....	5
1. Introduzione: .....	5
2. Attività del GdL e struttura del manuale .....	7
3. Schema di struttura delle istruzioni operative - Documento DOC.3bis.0 .....	10
4. Trattamento dei dati inferiori al DL per l'invio dati a livello nazionale/europeo..... Istruzione operativa IO.3bis.1 .....	16
5. Controlli di QA/QC per analizzatori degli inquinanti gassosi NO/NO <sub>x</sub> , O <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , e CO.. Istruzione operativa IO.3bis.2.....	26
6. Gestione dei campioni di riferimento gassosi - Istruzione operativa IO.3bis.3 .....	52
7. Controlli di QA/QC per campionatori gravimetrici di PM <sub>10</sub> e PM <sub>2,5</sub> - Istruzione operativa IO.3bis.4 .....	75

# PROCEDURE OPERATIVE PER L'APPLICAZIONE E L'ESECUZIONE DEI CONTROLLI DI QA/QC PER LE RETI DI MONITORAGGIO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA:

## PREMESSA

Il presente manuale, redatto nell'ambito delle attività del gruppo di lavoro 3 bis "Procedure di QA/QC per la qualità dell'aria" nell'ambito del Programma triennale 2014 - 2016 del SNPA, rappresenta una prima raccolta di istruzioni operative dettagliate, complete di relativi fogli di calcolo e modulistica, considerate necessarie all'implementazione ed esecuzione armonizzata sul territorio nazionale delle attività di assicurazione e controllo di qualità ( QA/QC ) da applicare sulla strumentazione delle reti di monitoraggio della qualità dell'aria ai sensi del Manuale ISPRA n.108/2014 e del D.M. 30/3/2017.

## 1. INTRODUZIONE:

Il monitoraggio e la valutazione dello stato della qualità dell'aria sono finalizzati a supportare la realizzazione di politiche ambientali per prevenire o ridurre eventuali effetti dannosi sull'ambiente e la salute dovute all'inquinamento atmosferico. Le valutazioni a livello regionale, nazionale e/o europeo sono efficaci quando queste sono basate su dati di

misurazione accurati, affidabili e tra loro comparabili e compatibili. Per questo motivo i provvedimenti normativi quali il D.Lgs. 155/2010 di recepimento della Direttiva 2008/50/CE, come modificato dal D.Lgs. n.250/2012, hanno fissato i metodi di misurazione da utilizzare nel monitoraggio della qualità dell'aria e i loro obiettivi di qualità unitamente ad una serie di prescrizioni e attività per controllare e assicurare la qualità e la comparabilità dei dati prodotti dalle reti di monitoraggio.

Già in passato il Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (SNPA) si era dotato di un documento di sistema quale il manuale ISPRA/SNPA n.108/2014 *"Linea guida per le attività di assicurazione/controllo qualità (QA/QC) per le reti di monitoraggio della qualità dell'aria ambiente, ai sensi del D.Lgs 155/2010 come modificato dal D.Lgs. 250/2012"*, finalizzato a garantire criteri omogenei nell'implementazione della Direttiva 2008/50/CE su tutto il territorio nazionale per quanto riguarda le attività di garanzia (o assicurazione) e controllo qualità (procedure di QA/QC) della strumentazione per la misurazione dei parametri della qualità dell'aria; per attuare tali

controlli le procedure sono basate soprattutto sulla verifica dell'adeguatezza dei metodi di misura (rispetto agli obiettivi di qualità) e del mantenimento di tale caratteristica nel tempo.

Tale manuale, inviato al MATTM (all'inizio del 2014) come proposta per il decreto di definizione delle procedure di assicurazione della qualità ai sensi dell'art.17 del D.Lgs. 155/2010 e s.m.i., è stato infine recepito, con piccole modifiche dovute all'aggiornamento di alcune norme tecniche europee, nel D.M. 30 marzo 2017 *"Procedure di garanzia di qualità per verificare il rispetto della qualità delle misure dell'aria ambiente, effettuate nelle stazioni delle reti di misura"* pubblicato nella G.U. n. 96 del 26 aprile 2017 che di fatto rende cogenti tutti i controlli di QA/QC già definiti con il Manuale ISPRA/SNPA n.108/2014. Inoltre, con il comma 2 dell'art. 1, questo ultimo decreto ribadisce quanto già definito dal comma 1-ter dell'art.17 del D.Lgs.155/2010 ovvero l'attribuzione ad ISPRA del compito di adottare appositi documenti per individuare i criteri diretti a garantire l'applicazione delle attività di QA/QC su base omogenea in tutto il territorio nazionale.

Infatti ,sebbene le attività e i controlli di QA/QC siano ben definiti in diversi provvedimenti, risulta evidente la necessità di definire per ogni tipologia di controllo le

istruzioni operative che dettagliano in modo univoco la sequenza e le modalità di esecuzione delle operazioni da eseguire, le caratteristiche dei materiali e dei campioni da utilizzare nelle operazioni di taratura e tutti gli altri aspetti che potrebbero influenzare le caratteristiche prestazionali degli strumenti di misura, i relativi controlli e conseguentemente i risultati delle misure effettuate dalle diverse reti di monitoraggio, con il rischio di avere dati non comparabili a livello nazionale.

Tale necessità appare ancora più evidente se si considera la disomogenea esperienza delle reti di monitoraggio della qualità dell'aria del SNPA nell'implementazione dei sistemi di gestione della qualità e la diversità delle relative procedure di QA/QC adottate fino ad oggi da ogni singola rete di monitoraggio.

Il presente Manuale *"Procedure operative per l'applicazione e l'esecuzione dei controlli di QA/QC per le reti di monitoraggio della qualità dell'aria"* rappresenta una prima raccolta di istruzioni operative dettagliate, complete di relativi fogli di calcolo e modulistica, considerate necessarie alla prima applicazione ed esecuzione armonizzata sul territorio nazionale delle attività e dei controlli di QA/QC per le

reti di monitoraggio della qualità dell'aria ai sensi del Manuale ISPRA n.108/2014 e del D.M. 30/3/2017.

Il Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente, adottando il presente manuale quale documento di sistema, risponde sia alle richieste normative dell'art. 1, comma 2 del DM 30/3/2017 che all'esigenza di avere procedure operative armonizzate che possano essere applicate in modo univoco dalle reti di monitoraggio del SNPA, al fine di assicurare che le misurazioni abbiano un livello di qualità elevato ed omogeneo sul territorio nazionale in modo da renderle comparabili tra loro e da massimizzare così il livello di confidenza nei risultati di misura delle reti di monitoraggio della qualità dell'aria.

## 2. ATTIVITÀ DEL GDL E STRUTTURA DEL MANUALE

Il presente manuale costituisce il prodotto delle attività del gruppo di lavoro (GdL) 3 bis "Procedure di QA/QC per la qualità dell'aria" dell'Area 1 - Formazione del dato" nell'ambito del Programma triennale 2014 - 2016 del Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (SNPA).

Avendo come punto di partenza la normativa di riferimento, il Manuale ISPRA/SNPA n.108/2014 e le procedure operative già in uso nei sistemi di qualità delle singole reti di monitoraggio, il GdL ha individuato

le attività di QA/QC per le quali risultava prioritaria la redazione di istruzioni operative armonizzate al fine di assicurare l'implementazione univoca ed omogenea sul territorio nazionale in conformità alle prescrizioni normative nazionali e comunitarie.

Le procedure sono state redatte da piccoli sottogruppi costituiti su base volontaria e poi condivise con il resto del GdL per la validazione sperimentale e con la Rete dei Riferimenti Tecnici per l'approvazione, seguendo il seguente approccio di lavoro:

- Individuazione delle priorità da parte del GdL;
- raccolta e valutazione di procedure operative già implementate da ISPRA e dalle ARPA/APPA nei relativi sistemi di qualità;
- predisposizione, sulla base delle procedure esistenti e in conformità alle prescrizioni normative, delle istruzioni operative armonizzate, dei relativi fogli di calcolo e della modulistica da parte di piccoli sottogruppi del GdL;
- invio a tutti i membri del GdL delle istruzioni operative e dei relativi allegati per sperimentazione, verifica e validazione in campo;

- sulla base delle indicazioni fornite dalla sperimentazione effettuazioni di revisioni e modifiche su procedure ed allegati;
- nuovo invio ai membri del GdL e della Rete dei Riferimenti per l'approvazione finale.

Per la pubblicazione delle istruzioni operative si è atteso la pubblicazione da parte del Ministero dell'Ambiente, della Tutela del Territorio e del Mare sia del D.M. 26/1/2017 di recepimento della Direttiva 2015/1480/UE che del D.M. 30/3/2017 che definisce in modo cogente le attività di QA/QC da effettuare sulle reti di monitoraggio della qualità dell'aria sulla base del manuale ISPRA/SNPA 108/2014. In tal modo si è potuto verificare la rispondenza delle istruzioni operative redatte dal GdL anche alle prescrizioni di questi nuovi provvedimenti normativi.

Le istruzioni operative raccolte nel presente manuale, redatte armonizzando quelle già esistenti nel SNPA, rispondono in modo confacente alle nuove richieste normative per le attività di QA/QC e in alcuni casi forniscono anche suggerimenti, nati dall'esperienza di chi ha applicato procedure di QA/QC da tanti anni, per il miglioramento dell'efficacia delle azioni intraprese. Per la prima volta le istruzioni operative vengono corredate di fogli di calcolo predisposti per essere facilmente utilizzati dagli operatori sul campo. Infine

nella redazione delle istruzioni operative si è tenuto conto dei sistemi di qualità già esistenti nelle reti di monitoraggio, evitando di inserire vincoli obbligatori di adozione della modulistica di registrazione, che avrebbero impedito l'integrazione delle procedure in tali sistemi di qualità.

Pertanto le istruzioni operative del presente manuale rappresentano una prima raccolta di istruzioni operative dettagliate che potranno essere utilizzate da tutte le reti di monitoraggio delle ARPA/APPA sia come modelli a cui riferirsi per l'emissione di nuove procedure e sia quali modelli per la verifica ed eventuale adeguamento ai nuovi Decreti delle procedure e fogli di calcolo già esistenti nel loro sistema di qualità.

Il manuale è così strutturato:

- nel terzo capitolo è riportato un documento che rappresenta uno schema di struttura con i contenuti minimi che dovrebbe avere ogni istruzione operativa in uso nelle reti di monitoraggio;
- nel quarto capitolo è riportata l'istruzione operativa che descrive come calcolare i limiti di rivelabilità per i differenti inquinanti misurati nelle reti di monitoraggio della qualità dell'aria e come trattare i dati inferiori ai limiti

di rivelabilità ai fini della trasmissione ufficiale dei dati a livello nazionale/europeo;

- nel quinto capitolo si riporta l'istruzione operativa, compreso i relativi fogli di calcolo e moduli di registrazione, che descrive in dettaglio le modalità di esecuzione dei controlli di QA/QC da effettuare durante la prima installazione e nei controlli periodici degli analizzatori per gli inquinanti gassosi (NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, SO<sub>2</sub>);
- nel sesto capitolo è riportata l'istruzione operativa, corredata di moduli di registrazione, che illustra le modalità di gestione delle miscele gassose e dei campioni di riferimento (campioni di lavoro e di taratura) da utilizzare nei controlli di QA/QC degli analizzatori per gli inquinanti gassosi;

- nell'ultimo capitolo si riporta invece l'istruzione operativa, completa di fogli di calcolo e moduli di registrazione, che descrive in dettaglio le modalità di esecuzione dei controlli di QA/QC da effettuare sui campionatori di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub> conformi al metodo di riferimento definito dalla norma UNI EN12341:2014.

I fogli di calcolo delle diverse istruzioni operative sono allegati al presente manuale in forma elettronica.

In ottemperanza alle prescrizioni del D.M. 30/3/2017 e del D.M. 26/1/2017 sopracitati, il presente manuale sarà soggetto ad integrazioni con ulteriori istruzioni operative e a revisione periodica quadriennale per il riesame, l'aggiornamento e l'adeguamento delle procedure e delle attività di QA/QC per le reti di monitoraggio della qualità dell'aria.

### 3. SCHEMA DI STRUTTURA DELLE ISTRUZIONI OPERATIVE - DOCUMENTO DOC.3BIS.0

 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<h1>Procedure QA/QC RRQA</h1> <h2>GdL3bis</h2>	Istruzione Operativa
		Cod.: doc.3bis0
		Revisione:00
		Data emissione: xx/yy/20zz
<b>TITOLO</b>		Pag. 1 DI 5

<b>1. SCOPO</b> .....	<b>2</b>
<b>2. CAMPO DI APPLICAZIONE</b> .....	<b>2</b>
<b>3. RIFERIMENTI</b> .....	<b>2</b>
<b>4. TERMINOLOGIA</b> .....	<b>2</b>
<b>5. TITOLO (CORPO DELLA PROCEDURA)</b> .....	<b>2</b>
<b>5.1 Materiali e campioni</b> .....	<b>2</b>
<b>5.2 Esecuzione operativa</b> .....	<b>3</b>
5.2.1 <i>Diagramma di flusso</i> .....	3
5.2.2 <i>Criteri di accettabilità dei risultati</i> .....	3
5.2.3 <i>Note</i> .....	3
<b>5.3 Elaborazione dati</b> .....	<b>4</b>
5.3.1 <i>Dati derivanti da attività operative/di laboratorio di cui al punto 5</i> .....	4
5.3.2 <i>Risultati relativi ad attività ripetute</i> .....	4
5.3.3 <i>Criteri di accettabilità</i> .....	4
5.3.4 <i>Note</i> .....	4
<b>5.4 Stima dell'incertezza</b> .....	<b>4</b>
<b>5.5 Validazione del software</b> .....	<b>4</b>
5.5.1 <i>Criteri di accettabilità</i> .....	4
5.5.2 <i>Note</i> .....	4
<b>5.6 RegISTRAZIONI/sicurezza dei dati</b> .....	<b>5</b>
5.6.1 <i>Note</i> .....	5
<b>6. BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>5</b>
<b>7. ALLEGATI</b> .....	<b>5</b>

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	<h1>Procedure QA/QC</h1> <h2>RRQA</h2> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: doc.3bis0
		Revisione:00
		Data emissione: xx/yy/20zz
		Pag. 2 DI 5
<h2>TITOLO</h2>		

### SCOPO

- La procedura descrive ....  
A che cosa serve la presente procedura? Un sommario in due/tre frasi.

### CAMPO DI APPLICAZIONE

- La presente procedura si applica a .....  
Se è necessario evitare ambiguità/malintesi, specificare anche a che cosa **non** si applica (es.: La presente procedura si applica alla misura del flusso gassoso con flussimetri a galleggiante. Non si applica a flussimetri elettronici in cui la specifica realizzazione del principio di misura richiede una diversa operatività.).

### RIFERIMENTI

- Documenti collegati cui l'IO fa esplicito riferimento o in parte utilizza (es.: altre IO/PG del proprio Sistema Qualità – nel caso del GdL3bis quelli prodotti collegialmente, Norme Tecniche, etc. **No bibliografia**, quella è una voce a parte)

### TERMINOLOGIA

- Breve glossario di termini e abbreviazioni utilizzati nel testo.

### TITOLO (CORPO DELLA PROCEDURA)

#### Materiali e campioni

- Riportare l'elenco dei principali materiali e/o campioni necessari all'esecuzione della procedura
- per esempio, nella misura di flussi con rotometro, inserire in questo elenco oltre al rotometro anche termometro e barometro, necessari per la normalizzazione/de normalizzazione delle letture; nel caso di IO di taratura di un analizzatore NON inserire l'analizzatore che costituisce invece l'oggetto della IO stessa
- includere i PC solo se fanno parte del set-up sperimentale, per es. un sistema di taratura automatico di cui sono parte fondamentale. I PC utilizzati per l'elaborazione dei dati off-line sono da considerare semplice "dotazione di ufficio"
- Se necessario, descrivere brevemente il/i materiali/campioni

	<b>Procedure QA/QC RRQA  GdL3bis</b>	Istruzione Operativa
		Cod.: doc.3bis0
		Revisione:00
		Data emissione: xx/yy/20zz
		Pag. 3 DI 5
<b>TITOLO</b>		

### Esecuzione operativa

- Descrivere le fasi operative dell'IO con chiarezza utilizzando frasi brevi e, possibilmente, senza subordinate.
- Non interrompere il flusso operativo presentando in questo contesto più alternative per la stessa operazione: adottarne una e riportare le altre nelle **Note**. In questo modo si ottiene chiarezza e completezza.
- Non interrompere il flusso operativo riportando considerazioni, citazioni, valutazioni, etc.: per questi aspetti ci sono le **Note**.
- .....

### Diagramma di flusso

- Se la sequenza operativa è particolarmente articolata, un diagramma di flusso può essere di notevole aiuto

### Criteri di accettabilità dei risultati

- Scegliere è importante: sforzarsi di essere quantitativi!
- Evitare di rimandare la scelta a quando si sarà in presenza dei risultati: le regole vanno stabilite in questa fase.
- Individuare qual è il risultato che ci si attende e qual è la deviazione massima consentita dagli obiettivi di qualità.
- Non essere eccessivamente "preziosi": gli ultra-risultati appartengono al campo della ricerca. Ricordarsi che spesso l'unica ricerca che i nostri colleghi conoscono è quella dei fondi e del personale.
- Almeno come intenzione, applicare Pareto: concentrare gli sforzi laddove possono ottenere maggiori risultati.
- .....

### Note

Sono il valore aggiunto dell'IO: quando ritenuto opportuno, riportare brevemente eventuali procedimenti alternativi, il perché delle scelte e tutto ciò che si ritenga utile non solo a fare ulteriore chiarezza ma ad incrementare la consapevolezza delle azioni compiute.

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	<b>Procedure QA/QC RRQA  GdL3bis</b>	Istruzione Operativa
		Cod.: doc.3bis0
		Revisione:00
		Data emissione: xx/yy/20zz
<b>TITOLO</b>		Pag. 4 DI 5

### Elaborazione dati

#### *Dati derivanti da attività operative/di laboratorio di cui al punto 5*

Riportare le elaborazioni cui sono sottoposti i dati grezzi ottenuti secondo quanto descritto al punto 5 (medie, periodo di mediazione, analisi statistiche, analisi di regressione, analisi di serie temporali, etc.)

#### *Risultati relativi ad attività ripetute*

Quando le attività eseguite secondo il punto 5 sono ripetute nel tempo, organizzandoli opportunamente, può essere utile rianalizzare i dati complessivi finalizzando l'attività alla comprensione di trend, all'individuazione di anomalie, alla creazione di indicatori di processo (es.: carte di controllo).

#### *Criteri di accettabilità*

Vedi punto 5.2.2

#### *Note*

Vedi punto 5.2.3

### Stima dell'incertezza

Se applicabile, riportare i **calcoli specifici** per stilare il budget delle incertezze.

### Validazione del software

Riportare e confrontare i risultati dei calcoli ottenuti mediante il foglio di calcolo/programma eventualmente sviluppato ad hoc e i medesimi calcoli eseguiti manualmente o, in funzione della loro complessità, ottenuti avvalendosi di calcolatrice/programma diverso dal precedente.

#### *Criteri di accettabilità*

Vedi punto 5.2.2

#### *Note*

Vedi punto 5.2.3

	<b>Procedure QA/QC RRQA  GdL3bis</b>	Istruzione Operativa
		Cod.: doc.3bis0
		Revisione:00
		Data emissione: xx/yy/20zz
		Pag. 5 DI 5
<b>TITOLO</b>		

### Registrazione/sicurezza dei dati

I dati numerici prodotti nell'esecuzione delle operazioni di cui al punto 5 e le successive elaborazioni, vanno adeguatamente gestiti per prevenire la loro modifica accidentale, per preservarne l'integrità durante le elaborazioni e successivamente archiviati prendendo i provvedimenti necessari per la loro sicurezza e rintracciabilità nel tempo.

In funzione dei diversi sistemi di qualità sono quindi da prendere in considerazione e definire almeno i seguenti punti:

1. Supporto di registrazione (cartaceo/elettronico)
2. Identificazione dei dati grezzi (nome del file significativo, intestazione colonne Excel, etc)
3. Se applicabile, definizione di un'area di lavoro informatica e regolamentazione dell'accesso a garanzia della riservatezza dei dati contenuti.
4. Trattamento dati "grezzi" e loro protezione contro modifiche accidentali (es.: sovrascrittura/cancellazione).
5. Nel caso di supporto cartaceo, definire regole per correzione dati grezzi erroneamente riportati (es.: barrare lasciandolo leggibile il dato che si intende cancellare; dato modificato siglato dall'estensore, etc.)
6. Nel caso di supporto elettronico prevedere un *flag* di validazione/invalidazione del dato "grezzo" che potrà essere oscurato ma non cancellato.
7. Per le elaborazioni utilizzo esclusivo di copie dei dati grezzi
8. Modalità di backup/restore
9. Periodo di archiviazione.

#### Note

Vedi punto 5.2.3

### BIBLIOGRAFIA

- Se necessario elenco documenti per approfondimenti sul tema (differente da Riferimenti)

### ALLEGATI

**MO.I0.xxx** - Modulo di registrazione .....

**MO.I0.xxy** - Modulo di registrazione .....

4. TRATTAMENTO DEI DATI INFERIORI AL DL PER L'INVIO DATI A LIVELLO NAZIONALE/EUROPEO  
ISTRUZIONE OPERATIVA IO.3BIS.1

 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<b>Procedure QA/QC RRQA  GdL3bis</b>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.1
		Revisione:00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag.1 Di 9
<b>Trattamento dei dati inferiori al DL per l'invio dati a livello nazionale/europeo</b>		

<b>1. SCOPO</b> .....	<b>2</b>
<b>2. CAMPO DI APPLICAZIONE</b> .....	<b>2</b>
<b>3. RIFERIMENTI</b> .....	<b>2</b>
<b>4. TERMINOLOGIA</b> .....	<b>2</b>
<b>5. CALCOLO DEL DL PER GLI INQUINANTI DELLA QUALITÀ DELL'ARIA</b> .....	<b>2</b>
5.1 Determinazione del DL per gli inquinanti gassosi SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , CO, O <sub>3</sub> , benzene .....	<b>3</b>
5.2 Determinazione del DL per PM <sub>10</sub> e PM <sub>2,5</sub> .....	<b>5</b>
5.3 Determinazione del DL per B[a]P .....	<b>6</b>
5.4 Determinazione del DL per As, Cd, Pb, Ni .....	<b>7</b>
<b>6. TRATTAMENTO DEI DATI INFERIORI AL DL</b> .....	<b>8</b>

Rev.	del	NOTE
00		Prima emissione

 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<h1>Procedure QA/QC RRQA</h1> <h2>GdL3bis</h2>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.1
		Revisione:00
		Data emissione: 25/01/2018
<h3>Trattamento dei dati inferiori al DL per l'invio dati a livello nazionale/europeo</h3>		Pag. 2 DI 9

## 1. SCOPO

- La procedura descrive come calcolare i limiti di rivelabilità per i differenti inquinanti misurati nelle reti di monitoraggio della qualità dell'aria e come trattare i dati inferiori ai limiti di rivelabilità.

## 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

- La presente procedura si applica alla gestione dei dati di qualità dell'aria in particolare per l'invio/trasmissione dei dati secondo quanto previsto dall'IPR.

## 3. RIFERIMENTI

- Norme tecniche di qualità dell'aria in vigore: la versione in vigore è riportata nell'elenco dei documenti di origine esterna
- UNI EN 14211 metodo di riferimento per la misura di NO-NO<sub>2</sub>
- UNI EN 14212 metodo di riferimento per la misura di SO<sub>2</sub>
- UNI EN 14626 metodo di riferimento per la misura di CO
- UNI EN 14625 metodo di riferimento per la misura di O<sub>3</sub>
- UNI EN 14662-3 metodo di riferimento per la misura di Benzene
- UNI EN 12341 metodo di riferimento per la misura di PM<sub>10</sub> – PM<sub>2,5</sub>
- UNI EN 15549 metodo di riferimento per la misura di B(a)P
- UNI EN 14902 metodo di riferimento per la misura di Cd,As,Ni,Pb
- Decisione 2011/850/UE e relativa "Implementing Provisions on Reporting Guidance"

## 4. TERMINOLOGIA

- DL Detection Limit o Limite di Rivelabilità

## 5. CALCOLO DEL DL PER GLI INQUINANTI DELLA QUALITÀ DELL'ARIA

La determinazione del DL deve essere effettuata per ogni tipologia di strumento attivo nella rete di QA coerentemente con quanto descritto nelle norme UNI EN di riferimento.

	<b>Procedure QA/QC</b> <b>RRQA</b>  <b>GdL3bis</b>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.1
		Revisione:00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 3 DI 9
<b>Trattamento dei dati inferiori al DL per l'invio dati a livello nazionale/europeo</b>		

### 5.1 Determinazione del DL per gli inquinanti gassosi SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, O<sub>3</sub>, Benzene:

- ❑ effettuare almeno 20 misure alla concentrazione di zero e per il benzene alla concentrazione pari al 10% del valore limite annuale;
- ❑ calcolare deviazione standard di ripetibilità allo zero  $S_r$  definita come:

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

In cui:

$S_r$ : deviazione standard di ripetibilità allo zero (in nmol/mol);

$x_i$ : rilevazione  $i$ -esima

$\bar{x}$ : valore medio delle  $n$  misure

$n$ : numero di misure con  $n = 20$

- ❑ calcolare la pendenza  $B$  della funzione di regressione lineare

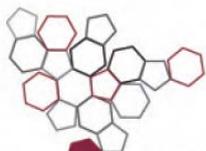
$$y_i = A + B * x_i$$

derivante dall'analisi della risposta dell'analizzatore ad almeno 6 concentrazioni secondo la sequenza: 80%, 40%, 0%, 60%, 20%, 95% del fondo scala del relativo strumento in accordo con la UNI EN relativa (dipende dall'inquinante) (0%, 10%, 50%, 90% per il benzene).

In accordo con quanto riportato nella relativa UNI EN, per ognuna delle concentrazioni devono essere effettuate almeno 5 rilevazioni.

- ❑ Il coefficiente  $B$  è calcolato come:

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



Sistema Nazionale  
per la Protezione  
dell'Ambiente

## Procedure QA/QC RRQA

GdL3bis

Istruzione Operativa

Cod.: IO.3bis.1

Revisione:00

Data emissione:  
25/01/2018

Pag. 4 DI 9

### Trattamento dei dati inferiori al DL per l'invio dati a livello nazionale/europeo

In cui:

$x_i$ : concentrazione i-esima

$\bar{x}$ : valore medio delle n concentrazioni in ingresso  $x_i$

$y_i$ : risposta strumentale alla concentrazione  $x_i$ -esima

#### Esempio:

il fondo scala di un analizzatore di NO è 1000ppb

Per calcolare il coefficiente B è necessario far leggere allo strumento 6 concentrazioni di gas note:

fondo scala	1000	
95%	950	$x_1$
20%	200	$x_2$
60%	600	$x_3$
0	0	$x_4$
40%	400	$x_5$
80%	800	$x_6$
media	491,67	$\bar{x}$

Le risposte dello strumento saranno le  $y_i$ .

- Calcolo del DL (in nmol/mol= ppb) tramite la relazione:

$$DL = 3,3 * \frac{S_r}{B}$$

L'unità di misura delle concentrazioni utilizzate per il calcolo del DL è ppb (o ppm). Pertanto il DL deve essere successivamente convertito in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  secondo i coefficienti calcolati a  $T= 293.15 \text{ K}$  e  $P= 1013 \text{ hPa}$ :

- $\text{NO}_2 (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \text{NO}_2 (\text{ppb}) * 1.912$
- $\text{NO} (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \text{NO} (\text{ppb}) * 1.247$
- $\text{NO}_x (\mu\text{g}/\text{m}^3) = (\text{NO}_2 (\text{ppb}) + \text{NO} (\text{ppb})) * 1.912$
- $\text{O}_3 (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \text{O}_3 (\text{ppb}) * 2,00$

 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<h2>Procedure QA/QC RRQA</h2> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.1
		Revisione:00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 5 DI 9
<h2>Trattamento dei dati inferiori al DL per l'invio dati a livello nazionale/europeo</h2>		

- $SO_2$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) =  $SO_2$  (ppb) \* 2.66
- CO ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) = CO (ppm) \* 1.16
- $C_6H_6$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) =  $C_6H_6$  (ppb) \* 3.25

### 5.2 Determinazione del DL per $PM_{10}$ e $PM_{2.5}$

- effettuare almeno 15 misure della durata di 24 ore ciascuna a concentrazione di zero

**Nota:** Per generare aria di zero è possibile installare un filtro di zero (HEPA) all'ingresso dell'AMS al posto della testa di campionamento usuale.

- calcolare la deviazione standard S definita come:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

In cui:

S: deviazione standard delle n misure;

$x_i$ : rilevazione giornaliera i-esima

$\bar{x}$ : valore medio delle n misure definito "zero level"

n: numero di misure

Il calcolo del DL ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) deve essere calcolato come:

$$DL = 3,3 * S$$

Sia lo zero level che il detection limit devono essere  $< 2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

La norma tecnica CEN/TS 16450:2013 e la successiva EN16450:2017 prevedono che per gli analizzatori automatici di polveri il Detection limit deve essere calcolato in fase di Type Approval, cioè dal costruttore.

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	<b>Procedure QA/QC</b>  <b>RRQA</b>  <b>GdL3bis</b>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.1
		Revisione:00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 6 DI 9
<b>Trattamento dei dati inferiori al DL per l'invio dati a livello nazionale/europeo</b>		

### 5.3 Determinazione del DL per B[a]P

Secondo quanto previsto dalla UNI EN:15549:2008, il limite di rivelabilità per il B[a]P deve essere inferiore a 0.04 ng/m<sup>3</sup>

La determinazione del DL si ottiene dall'analisi del bianco di laboratorio sottoponendo alla procedura analitica 10 filtri. Si determina la media del bianco e la deviazione standard.

$$S_{ifb} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{m} - m_i)^2}{n - 1}}$$

In cui:

$S_{ifb}$ : deviazione standard sui bianchi-filtro di laboratorio in ng;

$\bar{m}$ : media sui bianchi-filtro in ng;

$m_i$ : valore del singolo filtro in ng;

$n$ : numero di filtri analizzati.

Il  $DL_M$  (minima massa rivelabile in ng) per il B[a]P sarà :

$$DL_M = t_{n-1,0.95} * S_{ifb}$$

In cui:

$DL_M$ : valore della minima massa rivelabile del B[a]P espressa in ng;

$t_{n-1,0.95}$  : fattore di t-student al 95% di confidenza con (n-1) gradi di libertà;

$S_{ifb}$ : deviazione standard sui bianchi-filtro in ng.

Il DL, espresso in ng/m<sup>3</sup>, viene calcolato in base al volume nominale giornaliero, come:

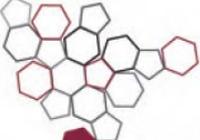
$$DL = \frac{DL_M}{V_n}$$

In cui:

DL: limite di rivelabilità, espresso in ng/m<sup>3</sup>;

$DL_M$ : minima massa rivelabile di B[a]P, espresso in ng;

$V_n$ : volume giornaliero nominale.

 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<b>Procedure QA/QC RRQA  GdL3bis</b>	Istruzione Operativa
		Cod.: 10.3bis.1
		Revisione:00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 7 DI 9
<b>Trattamento dei dati inferiori al DL per l'invio dati a livello nazionale/europeo</b>		

#### 5.4 Determinazione del DL per As, Cd, Pb, Ni

La determinazione del DL per ogni analita si ottiene dall'analisi del bianco filtro di laboratorio per lotto. Si determina la media del bianco e la deviazione standard su almeno 10 filtri.

$$S_{lfb,a} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{m}_a - m_{i,a})^2}{n-1}}$$

In cui:

$S_{lfb,a}$ : deviazione standard sui bianchi-filtro dell'analita  $a$  in ng;

$\bar{m}_a$ : media sui bianchi-filtro dell'analita  $a$  in ng;

$m_{i,a}$ : valore del singolo filtro dell'analita  $a$  in ng;

$n$ : numero di filtri analizzati.

Il DL del metodo (DL in ng) per l'analita  $a$  sarà :

$$DL_M^a = t_{n-1,0.95} * S_{lfb,a}$$

In cui:

$DL_M^a$ : valore del DL for l'analita  $a$  in ng;

$t_{n-1,0.95}$ : fattore di t-student al 95% di confidenza con  $(n-1)$  gradi di libertà;

$S_{lfb,a}$ : deviazione standard sui bianchi-filtro in ng dell'analita  $a$ .

Il DL, espresso in ng/m<sup>3</sup>, viene calcolato in base al volume nominale giornaliero, come:

$$DL^a = \frac{DL_M^a}{V_n}$$

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	<b>Procedure QA/QC</b>  <b>RRQA</b>  <b>GdL3bis</b>	Istruzione Operativa
		Cod.: 10.3bis.1
		Revisione:00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 8 DI 9
<b>Trattamento dei dati inferiori al DL per l'invio dati a livello nazionale/europeo</b>		

In cui:

DL: limite di rivelabilità, espresso in  $\text{ng}/\text{m}^3$ ;

$\text{DL}_M$ : limite di rivelabilità, espresso in ng;

Vn: volume giornaliero nominale.

## 6. TRATTAMENTO DEI DATI INFERIORI AL DL

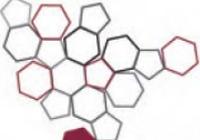
Relativamente al trattamento dei dati inferiori al DL, il confronto tra i valori di concentrazione  $C$  ed il DL va effettuato dopo aver approssimato  $C$  secondo la tabella seguente (*commercial rules* – IPR Guidance):

concentrazione $C$	Arrotondamento
$C \geq 10$	Intero
$1 \leq C < 10$	1 decimale
$0.1 \leq C < 1$	2 decimali
$0.01 \leq C < 0.1$	3 decimali
.....	.....
$10^{-n} \leq C < 10^{-(n-1)}$	$(n+1)$ decimali

I dati inferiori al DL devono essere trattati secondo la seguente procedura:

-)  $C \geq -DL$  : I valori di concentrazione superiori o uguali al valore negativo del DL devono essere accettati "tal quali" e devono essere utilizzati nel calcolo dei dati aggregati.

-)  $-DL \leq C < DL$  : In questo caso, se i valori di concentrazione non sono disponibili è necessario sostituire tali valori con  $C = \frac{DL}{2}$  oppure è necessario utilizzare il valore  $C$  così come riportato dallo strumento. In entrambi i casi questi valori devono essere utilizzati nel calcolo dei dati aggregati.

 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<b>Procedure QA/QC RRQA  GdL3bis</b>	Istruzione Operativa
		Cod.: I0.3bis.1
		Revisione:00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 9 DI 9
<b>Trattamento dei dati inferiori al DL per l'invio dati a livello nazionale/europeo</b>		

-)  $C < -DL$ : I valori di concentrazione strettamente inferiori al  $-DL$  devono essere considerati non validi ai fini della trasmissione dei dati e ai fini del calcolo dei dati aggregati.

Ad esempio se  $DL = 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $C = -2.1134 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Il valore approssimato di  $C = -2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $1 \leq |C| \leq 10$ ) risulta inferiore a  $-DL$ . Il valore non è da considerare valido.

Ai fini della trasmissione dei dati in CE, essi devono essere opportunamente contrassegnati dai flag secondo la seguente tabella:

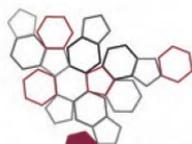
flag	Descrizione		Valore riportato
1	valido	$C \geq -DL$	concentrazione $C$ misurata
2	valido	$-DL \leq C \leq DL$	concentrazione $C$ riportata dallo strumento
3			$C = \frac{DL}{2}$
-1	non valido	$C < -DL$ o dato mancante o altro	$C = -9999$
-99		taratura o manutenzione	Se disponibile: valore $C$ riportata dallo strumento altrimenti: $C = -9999$

5. CONTROLLI DI QA/QC PER ANALIZZATORI DEGLI INQUINANTI GASSOSI NO/NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, E CO  
ISTRUZIONE OPERATIVA IO.3BIS.2

	<b>Procedure QA/QC</b> <b>RRQA</b>  <b>GdL3bis</b>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.2
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 1 DI 16
<b>Controlli di QA/QC per analizzatori degli inquinanti gassosi NO/NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, e CO</b>		

<b>1. SCOPO</b> .....	<b>2</b>
<b>2. CAMPO DI APPLICAZIONE</b> .....	<b>2</b>
<b>3. RIFERIMENTI</b> .....	<b>2</b>
<b>4. TERMINOLOGIA</b> .....	<b>3</b>
<b>5. CONTROLLI DI QA/QC</b> .....	<b>3</b>
<b>5.1 Materiali e campioni</b> .....	<b>3</b>
<b>5.2 Prima installazione e collaudo</b> .....	<b>4</b>
<b>5.3 Controlli periodici</b> .....	<b>5</b>
<b>5.4 Taratura, verifica della taratura e controllo dello scarto tipo di ripetibilità e del limite di rivelabilità</b> .....	<b>8</b>
5.4.1 Criteri di accettabilità .....	<i>8</i>
5.4.2 Limite di rivelabilità .....	<i>9</i>
<b>5.5 Verifica della linearità della funzione di taratura - test del</b> .....	<b>9</b>
5.5.1 Verifica iniziale .....	<i>9</i>
5.5.2 Verifiche successive .....	<i>10</i>
5.5.3 Criteri di accettabilità .....	<i>10</i>
<b>5.6 Controllo a zero e span</b> .....	<b>11</b>
5.6.1 Criteri di accettabilità .....	<i>11</i>
<b>5.7 Verifica dell'efficienza del convertitore per gli strumenti di misura di NO<sub>x</sub></b> .....	<b>13</b>
5.7.1 Procedura operativa .....	<i>13</i>
5.7.2 Criteri di accettabilità .....	<i>15</i>
<b>5.8 Registrazione/sicurezza dei dati</b> .....	<b>15</b>
<b>6. ALLEGATI</b> .....	<b>16</b>

Rev.	del	NOTE
00		Prima emissione



Sistema Nazionale  
per la Protezione  
dell'Ambiente

# Procedure QA/QC RRQA

## GdL3bis

Istruzione Operativa

Cod.: IO.3bis.2

Revisione: 00

Data emissione: 25/01/2018

Pag. 2 DI 16

### Controlli di QA/QC per analizzatori degli inquinanti gassosi NO/NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, e CO

## 1. SCOPO

La presente istruzione operativa descrive i controlli di QA/QC da effettuare durante la prima installazione e per i controlli periodici degli analizzatori per gli inquinanti gassosi (NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, SO<sub>2</sub>) previsti dalle rispettive norme EN, dal manuale ISPRA n.108/2014 "*Linea guida per le attività di assicurazione/controllo qualità (QA/QC) per le reti di monitoraggio della qualità dell'aria ambiente, ai sensi del D.Lgs 155/2010 come modificato dal D.Lgs 250/2012*" e dal D.M. 30/3/2017 "Procedure di garanzia di qualità per verificare il rispetto della qualità delle misure dell'aria ambiente, effettuate nelle stazioni delle reti di misura"

## 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

La presente istruzione operativa si applica agli analizzatori degli inquinanti gassosi installati nelle stazioni delle reti di monitoraggio della qualità dell'aria implementate a livello regionale ai fini dell'applicazione a livello nazionale del D.Lgs. n.155/2010 di recepimento della Direttiva 2008/50/CE che utilizzano i metodi di riferimento previsti dalla stessa Direttiva e prodotti a partire dall'anno 2005. Non si applica agli analizzatori che utilizzano metodi di misura differenti da quelli dei metodi di riferimento descritti dalle norme EN.

## 3. RIFERIMENTI

- UNI EN 14211:2012 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di diossido di azoto e monossido di azoto mediante chemiluminescenza";
- UNI EN 14212:2012 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di diossido di zolfo mediante fluorescenza ultravioletta";
- UNI EN 14625:2012 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di ozono mediante fotometria ultravioletta";
- UNI EN 14626:2012 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di monossido di carbonio mediante spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva";
- manuale ISPRA n.108/2014 "*Linea guida per le attività di assicurazione/controllo qualità (QA/QC) per le reti di monitoraggio della qualità dell'aria ambiente, ai sensi del D.Lgs 155/2010 come modificato dal D.Lgs. 250/2012*."
- D.M. 30/3/2017 Procedure di garanzia di qualità per verificare il rispetto della qualità delle misure dell'aria ambiente, effettuate nelle stazioni delle reti di misura

	<b>Procedure QA/QC</b> <b>RRQA</b>  <b>GdL3bis</b>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.2
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 3 DI 16
<b>Controlli di QA/QC per analizzatori degli inquinanti gassosi NO/NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, e CO</b>		

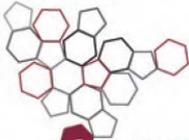
#### 4. TERMINOLOGIA

- ❑ Tempo di risposta: intervallo di tempo dall'istante in cui avviene un cambiamento di concentrazione del campione all'ingresso dell'analizzatore all'istante in cui la lettura in uscita raggiunge un livello corrispondente ad una predefinita variazione della lettura
- ❑ Tempo di residenza all'interno dell'analizzatore: intervallo di tempo necessario all'aria campionata per essere trasportata dall'ingresso dell'analizzatore alla camera di reazione
- ❑ Misura indipendente: misura individuale che non è influenzata da una precedente misura individuale perché separata da almeno 4 tempi di risposta
- ❑ Misura individuale: misurazione mediata su un intervallo di tempo pari al tempo di risposta di un analizzatore
- ❑ Span :campo di lettura che si decide adottare che normalmente corrisponde all'80% del range di certificazione dell'analizzatore o del range definito dall'utente
- ❑ Gas di Span: campione di miscela gassosa contenente una concentrazione nota di inquinante corrispondente al valore considerato di span
- ❑ Aria di zero: aria priva del componente oggetto della misura (e componenti interferenti); può essere acquistata in bombola o prodotta in situ tramite un compressore e una serie di scrubber e/o filtri

#### 5. CONTROLLI DI QA/QC

##### 5.1 Materiali e campioni

- ❑ Materiali di riferimento certificati gassosi a diversa concentrazione di analita conformi ai requisiti descritti nella procedura SNPA IO.3bis.3 "Gestione dei materiali di riferimento gassosi"
- ❑ Per l'ozono: fotometro campione certificato conforme ai requisiti descritti nella procedura SNPA IO.3bis.3 "Gestione dei materiali di riferimento gassosi"
- ❑ Aria di zero conforme ai requisiti descritti nella procedura SNPA IO.3bis.3 "Gestione dei materiali di riferimento gassosi"
- ❑ Datalogger per la registrazione dei dati misurati dagli analizzatori

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	<h1>Procedure QA/QC</h1> <h2>RRQA</h2> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.2
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 4 DI 16
<b>Controlli di QA/QC per analizzatori degli inquinanti gassosi NO/NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, e CO</b>		

## 5.2 Prima installazione e collaudo

Dopo aver installato l'analizzatore secondo le prescrizioni del fabbricante, andranno effettuati i test funzionali previsti dal produttore al fine di verificare il corretto funzionamento dello strumento e del sistema di prelievo, secondo le prescrizioni del fabbricante e i requisiti delle norme EN (ad esempio sul tempo di residenza); tali test devono essere effettuati dal fabbricante/fornitore alla presenza del gestore della rete. Gli esiti di tali controlli dovranno essere registrati nei moduli appositamente predisposti dal fabbricante e conservati per un periodo minimo definito dal sistema di qualità di ogni singolo gestore di rete.

Inoltre se i dati misurati dallo strumento sono registrati da un computer o da un datalogger è necessario verificare che la risoluzione del datalogger sia uguale/migliore di quella dello strumento ed è necessario verificare la corretta acquisizione sul datalogger dei dati misurati dallo strumento. A tal fine sarà necessario confrontare su almeno un periodo di mediazione previsto dalla normativa i dati misurati e registrati nella memoria interna dell'analizzatore con quelli registrati dal datalogger. Qualora i dati registrati sul datalogger differiscano da quelli registrati nell'analizzatore per più di 1 unità di formato sarà necessario verificare le cause con il fabbricante/fornitore e procedere alle relative azioni correttive.

Durante il collaudo degli analizzatori devono essere effettuate le seguenti prove:

- Taratura con la determinazione dello scarto tipo di ripetibilità allo zero, allo span e del limite di rivelabilità con le procedure descritte nei paragrafi §5.4 (n. 9.3 delle rispettive norme EN);
- verifica dell'efficienza del convertitore (solo per analizzatori di NO<sub>x</sub>) con le modalità descritte al §5.7
- la verifica della linearità dello strumento mediante il test del "Lack of fit" effettuato su sei valori di concentrazione (zero, 20%, 40%, 60%, 80%, 95% dell'intervallo di misura) con la procedura descritta ai paragrafi §5.5 (8.4.6 delle rispettive norme EN);
- verifica del tempo di vita del filtro per il particolato secondo la procedura descritta al (paragrafo 9.3 delle rispettive norme EN).
- Per gli analizzatori di NO/NO<sub>x</sub> è opportuno verificare che il tempo di residenza dell'aria campionata nell'intero sistema di campionamento e nell'analizzatore sia inferiore a 6 secondi per evitare una significativa formazione di NO<sub>2</sub>;

L'effettuazione delle prove di collaudo e dei successivi controlli periodici è basata su tempi di analisi multipli del tempo di risposta dell'analizzatore. E' pertanto necessario individuare il tempo di risposta dell'analizzatore sul relativo certificato di approvazione emesso dalle autorità preposte.

Di tutte le prove effettuate durante il collaudo deve essere tenuta apposita registrazione la cui documentazione deve essere conservata per un periodo minimo definito dal sistema di qualità di ogni singolo gestore di rete.

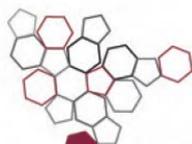
	<b>Procedure QA/QC</b> <b>RRQA</b>  <b>GdL3bis</b>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.2
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 5 DI 16
<b>Controlli di QA/QC per analizzatori degli inquinanti gassosi NO/NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, e CO</b>		

### 5.3 Controlli periodici

I controlli di qualità periodici devono essere effettuati sulla strumentazione nella stazione durante il funzionamento, per assicurare che le incertezze di misura associate ai risultati delle misure degli inquinanti gassosi conservino la conformità agli obiettivi di qualità previsti dal D.lgs. 155/2010, durante il monitoraggio in continuo.

La tabella seguente riporta uno schema riassuntivo della tipologia di intervento sulla strumentazione, la frequenza minima dell'intervento, i criteri di azione e l'azione correttiva da eseguire. Tali attività devono essere effettuate in conformità ai requisiti della UNI EN ISO/IEC 17025:2005 almeno per quanto riguarda i seguenti punti: a) 5.2 relativo alla qualificazione e formazione del personale, da applicare agli operatori cui sono affidate le attività di controllo della qualità; b) 5.3 le condizioni ambientali; c) 5.5 apparecchiature utilizzate; d) 5.6 riferibilità dei risultati; e) 5.4.6 valutazione dell'incertezza di misura; f) 5.4.7 tenuta sotto controllo dei dati.

Nel caso in cui il gestore subappalti ad una ditta esterna la taratura e la verifica della taratura della strumentazione, questa dovrà operare in conformità ai requisiti della ISO 9001:2008 per quanto riguarda l'organizzazione e la tenuta della documentazione e ai requisiti sopra riportati della norma UNI EN ISO17025:2005 per le attività da effettuare sulla strumentazione di rete. Le ARPA/APPA effettuano verifiche ispettive di seconda parte per verificare che la ditta operi in conformità alla ISO 17025 per i requisiti sopra indicati.



Sistema Nazionale  
per la Protezione  
dell'Ambiente

# Procedure QA/QC RRQA

## GdL3bis

Istruzione Operativa

Cod.: IO.3bis.2

Revisione: 00

Data emissione: 25/01/2018

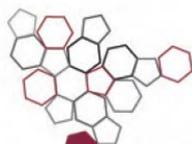
Pag.61 DI 16

### Controlli di QA/QC per analizzatori degli inquinanti gassosi NO/NOx, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, e CO

Interventi sulla strumentazione	Frequenza di intervento	Criteri di azione	Azione correttiva															
Verifica della taratura dell'analizzatore	Almeno ogni tre mesi e dopo la riparazione	Al superamento dell'intervallo di tolleranza previsto dall'utilizzatore	Manutenzione e regolazione															
Controllo della ripetibilità dell'analizzatore allo zero ed allo span (da effettuare in laboratorio o in campo)	In combinazione con la verifica di taratura	Scarto tipo di ripetibilità $\geq$ valori indicati in tabella <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>zero (<math>s_{r,z}</math>)</th> <th>span (<math>s_{r,s}</math>)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>NO</td> <td><math>\geq 1,0</math> nmol/mol</td> <td><math>\geq 0,75\%</math></td> </tr> <tr> <td>SO<sub>2</sub></td> <td><math>\geq 1,0</math> nmol/mol</td> <td><math>\geq 1,5</math> %</td> </tr> <tr> <td>O<sub>3</sub></td> <td><math>\geq 1,5</math> nmol/mol</td> <td><math>\geq 2,0</math> %</td> </tr> <tr> <td>CO</td> <td><math>\geq 0,5</math> <math>\mu</math>mol/mol</td> <td><math>\geq 3,0</math> %</td> </tr> </tbody> </table>		zero ( $s_{r,z}$ )	span ( $s_{r,s}$ )	NO	$\geq 1,0$ nmol/mol	$\geq 0,75\%$	SO <sub>2</sub>	$\geq 1,0$ nmol/mol	$\geq 1,5$ %	O <sub>3</sub>	$\geq 1,5$ nmol/mol	$\geq 2,0$ %	CO	$\geq 0,5$ $\mu$ mol/mol	$\geq 3,0$ %	Manutenzione e regolazione
	zero ( $s_{r,z}$ )	span ( $s_{r,s}$ )																
NO	$\geq 1,0$ nmol/mol	$\geq 0,75\%$																
SO <sub>2</sub>	$\geq 1,0$ nmol/mol	$\geq 1,5$ %																
O <sub>3</sub>	$\geq 1,5$ nmol/mol	$\geq 2,0$ %																
CO	$\geq 0,5$ $\mu$ mol/mol	$\geq 3,0$ %																
verifica delle miscele gassose di lavoro con miscele certificate	Almeno ogni sei mesi	Zero: $\geq$ limite di rivelabilità Span: $\geq \pm 5,0\%$ rispetto all'ultimo valore certificato	Sostituzione miscele di lavoro e/o manutenzione del generatore di aria di zero															
Controllo di zero e span	Almeno ogni due settimane. Consigliato ogni 23 o 25 ore	Zero: $\geq 4$ nmol/mol o $\leq -4$ nmol/mol; $\geq 0,5$ $\mu$ mol/mol o $\leq -0,5$ $\mu$ mol/mol per il CO Span: $\geq \pm 5,0\%$ del valore iniziale di span	Se il superamento del criterio di azione è dovuto ad analizzatore: taratura e regolazione su due livelli di concentrazione Se dovuto a miscela gassosa deteriorata: verifica miscela e sostituzione o impostazione nuovi livelli di controllo															
Verifica della linearità (lack of fit) (in laboratorio o in campo) con miscele gassose o strumenti di riferimento certificati (par. 8.4.2.3 norme EN)	Alla prima installazione, e dopo con frequenza annuale e dopo ogni riparazione;	Verifica dello scostamento dalla linearità $> \pm 4,0\%$ del valore misurato e/o $> 5$ nmol/mol allo zero $> 0,5$ $\mu$ mol/mol per CO	Manutenzione/riparazione dell'analizzatore															

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	<h2>Procedure QA/QC RRQA</h2> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.2
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 7 DI 16
<b>Controlli di QA/QC per analizzatori degli inquinanti gassosi NO/NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, e CO</b>		

Efficienza convertitore (NO <sub>x</sub> ) con miscela gassosa e strumenti di riferimento riferibili	Almeno ogni anno	< 95%	Verifica della perdita della valvola interna di commutazione e sostituzione del convertitore Con valori di efficienza compresi tra il 95% ed il 98% tutti i dati misurati tra il precedente controllo e quello attuale devono essere corretti. L'incertezza della correzione deve essere inclusa nella valutazione dell'incertezza totale
Test sul collettore di campionamento (manifold): a) impatto della caduta di pressione indotta dalla pompa per il manifold b) efficienza di raccolta del campione	Almeno ogni tre anni	a) Impatto > 1% del valore misurato b) Impatto > 2% del valore misurato	a) riduzione del flusso attraverso il manifold fino a che la caduta di pressione soddisfi il criterio b) pulizia/sostituzione/riparazione del manifold
Cambio dei filtri anti particolato nel sistema di campionamento e/o all'ingresso dell'analizzatore	in funzione delle condizioni sito specifiche ed almeno ogni 3 mesi	risposta < 97% al passaggio del gas di span per il filtro	Sostituzione filtri
Verifica o sostituzione delle linee di campionamento	in funzione delle condizioni sito specifiche ed almeno 2 volte l'anno	Perdita di concentrazione del misurando ≥ 2%	Sostituzione linee di campionamento
Sostituzione (se applicabile) di : materiale usurabile e altri consumabili	Come richiesto dal fabbricante e in funzione delle condizioni sito specifiche approvate nella prima installazione	Se necessario	
Manutenzione regolare dei componenti dell'analizzatore	Come richiesto dal fabbricante	Se necessario	



Sistema Nazionale  
per la Protezione  
dell'Ambiente

## Procedure QA/QC RRQA

GdL3bis

Istruzione Operativa

Cod.: IO.3bis.2

Revisione: 00

Data emissione: 25/01/2018

Pag. 8 DI 16

### Controlli di QA/QC per analizzatori degli inquinanti gassosi NO/NOx, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, e CO

#### 5.4 Taratura, verifica della taratura e controllo dello scarto tipo di ripetibilità e del limite di rivelabilità

Le operazioni di taratura degli analizzatori di gas consistono nella determinazione della risposta dello strumento ai valori di zero e span e della sua linearità (lack of fit) nell'intervallo compreso tra zero e il valore massimo di concentrazione per cui lo strumento è certificato.

La taratura deve essere effettuata durante la prima installazione e successivamente con cadenza annuale o dopo ogni riparazione e può essere eseguita in laboratorio o in campo e verrà verificata trimestralmente.

La verifica di taratura consiste nell'effettuazione di 10 misurazioni individuali mediate su un tempo pari al tempo di risposta sia allo zero che alla concentrazione di span pari a circa il 70 - l'80% dell'intervallo di lavoro impostato. E' necessario che il gas fluisca nello strumento per un tempo sufficiente ad ottenere la stabilizzazione della misura pari ad almeno 4 tempi di risposta prima di considerare valide le letture per la verifica. Da queste misurazioni individuali devono essere calcolati lo scarto tipo di ripetibilità allo zero ( $s_{r,z}$ ) e quello alla concentrazione di span ( $s_{r,s}$ ). A tal fine i valori misurati vengono inseriti in un apposito foglio di calcolo Mod.IO.3bis.2.01 che calcola i parametri richiesti e il limite di rivelabilità in conformità alle norme EN di riferimento. (es. analizzatore con tempo di risposta  $t_R = 73$  sec : far stabilizzare la lettura per almeno 5 min ; eseguire le misure individuali ogni 73 sec o ogni minuto e mezzo (90 sec));

I campioni da utilizzare per la taratura e la verifica della ripetibilità durante la prima installazione e dopo ogni riparazione devono essere conformi alle prescrizioni della procedura SNPA IO.3bis.3 "Gestione dei materiali di riferimento gassosi" e devono essere materiali di riferimento o strumenti di riferimento (ad es. per O<sub>3</sub>) certificati da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o da centri riconosciuti nell'ambito del mutuo riconoscimento con una incertezza estesa massima sui valori assegnati non superiore al 5% ad un livello di fiducia del 95%.

##### 5.4.1 Criteri di accettabilità

I criteri di accettabilità delle verifiche di taratura sono basati sui seguenti parametri:

- scarto tipo di ripetibilità allo zero ( $s_{r,z}$ ) ed alla concentrazione di span ( $s_{r,s}$ )
- valori di risposta dello strumento allo "zero" e allo "span"

I valori dello scarto tipo di ripetibilità allo zero ( $s_{r,z}$ ) e di quello alla concentrazione di span ( $s_{r,s}$ ) devono risultare rispettivamente inferiori ai seguenti valori

Gas	scarto tipo di ripetibilità allo zero ( $s_{r,z}$ )	scarto tipo di ripetibilità alla concentrazione di span ( $s_{r,s}$ )
NO	< 1,0 nmol/mol	< 0,75 %
SO <sub>2</sub>	< 1,0 nmol/mol	< 1,5 %
O <sub>3</sub>	< 1,5 nmol/mol	< 2,0 %
CO	< 0,5 μmol/mol	< 3,0%

	<b>Procedure QA/QC</b> <b>RRQA</b>  <b>GdL3bis</b>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.2
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 9 DI 16
<b>Controlli di QA/QC per analizzatori degli inquinanti gassosi NO/NOx, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, e CO</b>		

Inoltre le differenze tra il valore misurato di zero e della concentrazione di span rispetto ai corrispondenti valori delle miscele di riferimento inviate all'analizzatore devono essere inferiori alle tolleranze previste dall'utilizzatore. Tali tolleranze devono comunque essere inferiori alle tolleranze previste per i controlli di zero e span del successivo paragrafo 5.6.

Nel caso in cui uno dei due criteri sopra riportati non sia rispettato sarà necessario effettuare una nuova regolazione e/o una manutenzione. Dopo l'eventuale regolazione occorrerà effettuare nuovamente la verifica della taratura. Tutte le operazioni devono essere effettuate da personale qualificato e devono essere registrate in un apposito modulo del sistema di gestione della qualità come ad esempio l'allegato Mod.IO.3bis.2.07 "Registro degli interventi di manutenzione e di QA/QC".

#### 5.4.2 Limite di rivelabilità

Il limite di rivelabilità viene determinato nel foglio di calcolo Mod.IO.3bis.2.01 con la seguente equazione a partire dallo scarto tipo di ripetibilità allo zero in combinazione con il coefficiente angolare della retta di taratura determinata con il test del Lack of Fit:

$$DL = 3,3 * (s_{r,z} / B)$$

dove

DL= limite di rivelabilità (detection limit) in nmol/mol

S<sub>r,z</sub> = scarto tipo di ripetibilità allo zero in nmol/mol

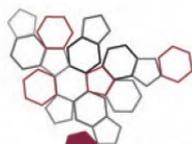
B= coefficiente angolare della funzione di taratura calcolata dal test del lack of fit

### 5.5 Verifica della linearità della funzione di taratura- test del "Lack of fit"

Questa verifica deve essere prevista nell'ambito delle operazioni di taratura durante la prima installazione e successivamente deve essere effettuata con frequenza annuale o dopo ogni riparazione o dopo ogni intervento che potrebbe modificare la relazione fra concentrazione e segnale (per esempio sul sensore, sui circuiti del gas ecc.). Prima di iniziare il test l'analizzatore deve essere regolato ad un valore di concentrazione pari a circa l'80% dell'intervallo di concentrazione permesso.

#### 5.5.1 Verifica iniziale

La prima verifica deve essere effettuata su sei valori di concentrazione nel seguente ordine: 80%, 40%, zero, 60%, 20%, 95% dell'intervallo di misura. Per ogni livello di concentrazione devono essere effettuate almeno 5 misure individuali (mediate sul tempo di risposta dell'analizzatore) che possono essere registrate ai fini della



Sistema Nazionale  
per la Protezione  
dell'Ambiente

## Procedure QA/QC RRQA

### GdL3bis

Istruzione Operativa

Cod.: IO.3bis.2

Revisione: 00

Data emissione: 25/01/2018

Pag. 10 DI 16

### Controlli di QA/QC per analizzatori degli inquinanti gassosi NO/NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, e CO

verifica solo dopo aver raggiunto la stabilizzazione del sistema di misura che si ottiene facendo fluire i campioni gassosi nel sistema per un tempo pari ad almeno 4 tempi di risposta.

I campioni da utilizzare per la verifica della linearità della funzione di taratura durante la prima installazione e dopo ogni riparazione devono essere conformi alle prescrizioni della procedura SNPA IO.3bis.3 "Gestione dei materiali di riferimento gassosi" e devono essere miscele gassose riferibili e strumenti di riferimento riferibili di cui sia stata verificata la linearità e la stabilità dei flussi con un flussimetro certificato ACCREDIA, purché prima del test del "Lack of fit" l'analizzatore in esame venga sottoposto alla verifica della taratura di cui al precedente paragrafo 5.4 con miscele certificate ACCREDIA o equivalenti. I diversi livelli di concentrazione necessari per effettuare la verifica possono essere prodotti tramite uno dei metodi descritti nella procedura SNPA IO.3bis.3 "Gestione dei materiali di riferimento gassosi" (paragrafo 8.4.2.3 delle rispettive norme EN).

#### 5.5.2 Verifiche successive

Può essere previsto di effettuare le verifiche successive alla prima sullo zero e su 3 valori di concentrazione (0%, 60%, 20% e 95% dell'intervallo di certificazione della strumentazione o dell'intervallo di lavoro impostato). Per ogni livello di concentrazione vanno effettuate almeno due ripetizioni (mediate sul tempo di risposta dell'analizzatore) che devono essere registrate previa stabilizzazione del sistema di misura, ottenuta facendo fluire i campioni gassosi nel sistema per un tempo pari ad almeno 4 tempi di risposta.

Per le successive verifiche periodiche possono essere utilizzate delle miscele gassose riferibili e strumenti di riferimento riferibili di cui sia stata verificata la linearità e la stabilità dei flussi con un flussimetro certificato ACCREDIA, purché prima del test del "Lack of fit" l'analizzatore in esame venga sottoposto alla verifica della taratura di cui al precedente paragrafo 5.4 con miscele certificate ACCREDIA o equivalenti.

#### 5.5.3 Criteri di accettabilità

I valori misurati vengono inseriti in un apposito foglio di calcolo Mod. IO.3bis.2.02 e Mod. IO.3bis.2.03 (per il CO) che calcola la funzione di regressione lineare e i residui relativi in conformità agli allegati A delle norme EN di riferimento.

I criteri di azione da adottare sono un residuo relativo dalla funzione di regressione lineare  $> |4|%$  del valore misurato o  $> |5|$  nmol/mol allo zero per NO, SO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> e  $> |0,5|$  µmol/mol per CO. Qualora il risultato della verifica sia  $> \pm |4|%$  (o  $> |5|$  nmol/mol), lo strumento deve essere messo "fuori servizio" fino alla definizione delle cause che hanno portato a uno scostamento dalla linearità. Dopo aver chiarito le cause ed eventualmente risolte tramite un intervento di manutenzione, lo strumento deve essere sottoposto ad una nuova verifica della linearità secondo i criteri adottati durante la prima installazione (zero e 5 livelli diversi di concentrazioni), che può essere effettuata sia in campo che in laboratorio. Tutti i risultati ottenuti dalla verifica di linearità devono essere registrati e conservati in modo idoneo. Registrazione dell'avvenuto controllo deve essere riportato in apposito modulo come ad esempio il Mod. IO.3bis.2. 07 "Registro degli interventi di manutenzione e di QA/QC".

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	<h1>Procedure QA/QC</h1> <h2>RRQA</h2> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: I0.3bis.2
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 11 DI 16
<b>Controlli di QA/QC per analizzatori degli inquinanti gassosi NO/NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, e CO</b>		

In caso di superamento dei livelli di azione, in sede di validazione dei dati si devono verificare gli effetti dello scostamento eccessivo sui parametri misurati.

### 5.6 Controllo a zero e span

Tale controllo viene eseguito per verificare il corretto funzionamento dello strumento e per evidenziare le eventuali derive a due livelli di concentrazione, mediante l'utilizzo di un campione di lavoro di zero e di uno di span. La concentrazione del campione di span deve essere pari a circa il 70-80% del fondo scala impostato. Il controllo deve essere previsto almeno ogni due settimane, ma si raccomanda di prevedere tale controllo ogni 23 o 25 ore, in modo che questo non venga effettuato sempre alla stessa ora.

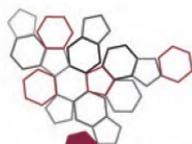
Le miscele gassose di lavoro (campioni di lavoro) per tale controllo possono essere generate da una bombola di gas a concentrazione definita, un generatore di ozono o tubi a permeazione, oppure da bombole di gas di lavoro a diluizione dinamica in conformità alla I0.3bis.3 "Gestione dei materiali di riferimento gassosi". Per tali campioni deve essere prevista la verifica almeno semestrale tramite l'uso di campioni certificati riferibili ai campioni nazionali (campioni di riferimento) con una incertezza estesa massima sui valori assegnati non superiore al 5% (comprensiva dell'incertezza associata al metodo di preparazione) ad un livello di fiducia del 95%. I criteri di accettabilità della verifica sono indicati nella I0.3bis.3 "Gestione dei materiali di riferimento gassosi" unitamente ai requisiti di purezza.

Per quanto riguarda le modalità di effettuazione della verifica, si deve prevedere il raggiungimento della stabilizzazione del sistema di misura. A tal fine i campioni di lavoro di zero e di span nell'analizzatore saranno lasciati fluire nel sistema, dopo che i valori delle letture si siano stabilizzate, per un tempo pari ad almeno 4 tempi di risposta prima di considerare valide le letture per la verifica. Al fine di assicurare il raggiungimento del 75% di dati validi per ogni ora si può programmare l'effettuazione del controllo zero - span in modo tale che avvenga a cavallo di due periodi orari consecutivi (ad es. inizio alle 11:45 e termine 12:15). Per garantire la comparabilità dei dati, le varie fasi del controllo funzionale vanno previste con la medesima durata e la medesima successione.

La procedura deve prevedere un confronto dei valori misurati per i due livelli di concentrazione con i valori ottenuti nel primo controllo effettuato a valle dell'ultima taratura valida.

#### 5.6.1 Criteri di accettabilità

Per stabilire l'eventuale superamento dei criteri di azione si inseriscono i valori misurati durante il test nel foglio di calcolo Mod. I0.3bis.02.04 (per il CO Mod. I0.3bis.02.05), che calcola  $\Delta X_z$  e  $\Delta X_s$  tramite le seguenti equazioni in accordo alla norma EN di riferimento:



Sistema Nazionale  
per la Protezione  
dell'Ambiente

## Procedure QA/QC RRQA

GdL3bis

Istruzione Operativa

Cod.: IO.3bis.2

Revisione: 00

Data emissione: 25/01/2018

Pag. 12 DI 16

### Controlli di QA/QC per analizzatori degli inquinanti gassosi NO/NOx, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, e CO

Per il controllo di zero:

$$\Delta X_z = |Z_i - Z_0|$$

dove

$\Delta X_z$  = differenza tra la lettura del corrente controllo di zero e la lettura del valore di zero dell'ultimo controllo effettuato dopo l'ultima taratura valida

$Z_i$  = lettura del corrente controllo di zero

$Z_0$  = lettura dello zero dell'ultimo controllo effettuato dopo l'ultima taratura valida dell'analizzatore

Per il controllo di span:

$$\Delta X_s = \frac{|S_i - S_0| - \Delta X_z}{S_0} * 100$$

$\Delta X_s$  = differenza espressa in percentuale tra la lettura del corrente controllo di span e la lettura dello span del primo controllo effettuato dopo l'ultima taratura valida dell'analizzatore

$S_i$  = lettura del corrente controllo di span

$S_0$  = lettura dello span dell'ultimo controllo effettuato dopo l'ultima taratura valida dell'analizzatore.

Qualora lo scostamento del valore misurato per il campione di lavoro di span sia superiore al  $\pm 5\%$  del valore misurato immediatamente dopo l'ultima verifica di taratura valida, o qualora lo scostamento del valore misurato del campione di lavoro di zero sia superiore a  $|4|$  nmol/mol per gli inquinanti O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO e a  $|0,5|$   $\mu$ mol/mol per il CO, va prevista un'ulteriore verifica al fine di valutare se gli scostamenti non accettabili siano dovuti allo strumento di misura o al campione di lavoro di controllo. A valle della verifica, la procedura deve prevedere azioni correttive conseguenti per l'analizzatore o per il campione di lavoro. Nel caso che la deriva strumentale sia dovuta all'analizzatore, questo va regolato e sottoposto nuovamente a verifica di taratura seguendo quanto riportato nel paragrafo 5.4.. Nel caso invece la deriva sia dovuta ai campioni di lavoro, bisogna prevedere una nuova assegnazione dei valori ai campioni di lavoro, come descritto nella IO.3bis.3 "Gestione dei materiali di riferimento certificati gassosi", tramite l'uso di campioni di riferimento certificati ACCREDIA-LAT o da centri riconosciuti nell'ambito del mutuo riconoscimento e vanno reimpostati i due livelli per il controllo funzionale. In alternativa potrà essere sostituito il campione di lavoro.

Anche per questa attività la procedura deve prevedere le registrazioni necessarie per la tracciabilità di tutte le operazioni effettuate e la registrazione in apposito modulo come ad esempio il Mod.IO.3bis.2. 07 "Registro degli interventi di manutenzione e di QA/QC".

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	<h1>Procedure QA/QC</h1> <h2>RRQA</h2> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.2
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 13 DI 16
<b>Controlli di QA/QC per analizzatori degli inquinanti gassosi NO/NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, e CO</b>		

### 5.7 Verifica dell'efficienza del convertitore per gli strumenti di misura di NO<sub>x</sub>

L'efficienza del convertitore presente negli analizzatori di NO<sub>x</sub> può influenzare in modo significativo l'accuratezza della misura di NO<sub>2</sub> effettuata con il metodo della chemiluminescenza previsto dalla norma UNI EN 14211:2012. Infatti la misura di NO<sub>2</sub> è basata sulla misura della concentrazione degli ossidi di azoto totali (NO<sub>x</sub>) (somma delle concentrazioni di NO e NO<sub>2</sub> presenti nell'aria espressi come NO), ottenuti previo passaggio dell'aria campionata attraverso un convertitore dove avviene la completa riduzione a NO delle molecole di NO<sub>2</sub>. La concentrazione di NO<sub>2</sub> è calcolata quindi per differenza tra la misura di concentrazione di ossidi di azoto totali NO<sub>x</sub> e quella della concentrazione di NO inizialmente presente nell'aria e misurata senza passaggio sul convertitore. Sia la misura di NO che degli ossidi di azoto totali NO<sub>x</sub> è ottenuta mediante reazione in fase gassosa tra monossido di azoto e un eccesso di ozono. Da questo risulta evidente che l'accuratezza della misura di NO<sub>2</sub> dipende principalmente dalla reazione di riduzione che avviene nel convertitore. Pertanto, per assicurare l'accuratezza delle misure di NO<sub>2</sub> è fondamentale prevedere la verifica dell'efficienza del convertitore.

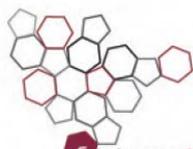
L'efficienza del convertitore viene determinata con misurazioni effettuate con quantità stabili e note di NO<sub>2</sub>. La concentrazione necessaria di NO<sub>2</sub> viene prodotta mediante la reazione in fase gassosa di NO con O<sub>3</sub> (GPT – gas phase titration) come descritto nella IO.3bis.3 "Gestione dei materiali di riferimento gassosi", a partire da una miscela gassosa riferibile ed utilizzando un apposito strumento calibratore i cui regolatori di flusso sono verificati con un flussimetro certificato ACCREDIA per assicurare la stabilità della miscela generata. La verifica dell'efficienza del convertitore per gli NO<sub>x</sub> deve essere prevista almeno con frequenza annuale e ogni volta dopo il cambio del convertitore o interventi sul circuito pneumatico dell'analizzatore a 2 livelli di concentrazione circa il 50% e 95% del massimo dell'intervallo riportato nel certificato della strumentazione per NO<sub>2</sub>, in accordo alla procedura seguente.

#### 5.7.1 Procedura operativa

Prima di eseguire la verifica, lo strumento di misura va tarato sul canale NO e sul canale NO<sub>x</sub> ad un valore di concentrazione compreso tra circa il 50% e 80% (compreso tra circa 450 e 800 nmol/mol) del massimo dell'intervallo di certificazione dell'NO, registrando i relativi valori. Registrare il valore di efficienza del convertitore impostato e settarlo al valore 100%. Effettuare una fase di pulizia facendo fluire aria di zero per almeno 30 minuti prima di iniziare la verifica.

Il test viene eseguito variando la concentrazione di NO nel modo seguente:

- 1) una concentrazione nota pari a circa il 50% del massimo dell'intervallo di certificazione dell'NO viene inviata all'analizzatore fino a raggiungere la stabilizzazione del segnale (periodo di almeno 4 tempi di risposta dell'analizzatore) (circa 480 nmol/mol di NO); poi si registrano 4 misure individuali per ognuno dei canali NO e NO<sub>x</sub>;



Sistema Nazionale  
per la Protezione  
dell'Ambiente

## Procedure QA/QC RRQA

### GdL3bis

Istruzione Operativa

Cod.: IO.3bis.2

Revisione: 00

Data emissione: 25/01/2018

Pag. 14 DI 16

### Controlli di QA/QC per analizzatori degli inquinanti gassosi NO/NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, e CO

- 2) mantenendo costante il gas NO, viene fatto reagire con O<sub>3</sub> per produrre la concentrazione richiesta di NO<sub>2</sub> (50% del range di NO<sub>2</sub>); questa miscela con concentrazione costante di NO<sub>x</sub> (circa 480 nmol/mol di NO<sub>x</sub> di cui circa 131 nmol/mol sono NO<sub>2</sub>) viene erogata fino a stabilizzazione del segnale (periodo di almeno 4 tempi di risposta dell'analizzatore); poi si registrano 4 misure individuali per ognuno dei canali NO e NO<sub>x</sub>;
- 3) il generatore di O<sub>3</sub> viene spento e viene fatto fluire NO (50% del massimo circa 480 nmol/mol) fino a stabilizzazione del segnale (periodo di almeno 4 tempi di risposta dell'analizzatore); poi si registrano 4 misure individuali per ognuno dei canali NO e NO<sub>x</sub>;
- 4) far fluire aria di zero per almeno 30 minuti
- 5) far fluire NO (50% del massimo circa 480 nmol/mol) fino a stabilizzazione del segnale (periodo di almeno 4 tempi di risposta dell'analizzatore); poi si registrano 4 misure individuali per ognuno dei canali NO e NO<sub>x</sub>;
- 6) mantenendo costante il gas NO, viene fatto reagire con O<sub>3</sub> per produrre la concentrazione richiesta di NO<sub>2</sub> (95% del range circa 480 nmol/mol di NO<sub>x</sub> di cui circa 248 nmol/mol sono NO<sub>2</sub>); questa miscela con concentrazione costante di NO<sub>x</sub> viene erogata fino a stabilizzazione del segnale (periodo di almeno 4 tempi di risposta dell'analizzatore); poi si registrano 4 misure individuali per ognuno dei canali NO e NO<sub>x</sub>;
- 7) il generatore di O<sub>3</sub> viene spento e viene fatto fluire NO (50% del massimo) fino a stabilizzazione del segnale (periodo di almeno 4 tempi di risposta dell'analizzatore); poi si registrano 4 misure individuali per ognuno dei canali NO e NO<sub>x</sub>;

La concentrazione media (calcolata sulle 4 misure) di NO e di NO<sub>x</sub> prima e dopo l'aggiunta dell'ozono (fase 1, 3 e 5,7) non può differire di più dell'1%. L'efficienza del convertitore viene calcolata con la seguente formula inserendo tutti i dati misurati di NO e NO<sub>x</sub> nell'apposito foglio di calcolo Mod. IO.3bis.02.06:

$$E_{conv} = \left( 1 - \frac{(NO_x)_i - (NO_x)_f}{(NO)_i - (NO)_f} \right) \times 100\%$$

Dove

$E_{conv}$  = efficienza del convertitore in percentuale

$(NO_x)_i$  = media delle 4 misure individuali al canale NO<sub>x</sub> alla concentrazione iniziale di NO<sub>x</sub>

$(NO_x)_f$  = media delle 4 misure individuali al canale NO<sub>x</sub> alla concentrazione di NO<sub>x</sub> risultante dopo introduzione di O<sub>3</sub>

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	<h1>Procedure QA/QC</h1> <h2>RRQA</h2> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.2
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 15 DI 16
<b>Controlli di QA/QC per analizzatori degli inquinanti gassosi NO/NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, e CO</b>		

$(NO)_i$  = media delle 4 misure individuali al canale NO alla concentrazione iniziale di NO

$(NO)_f$  = media delle 4 misure individuali al canale NO alla concentrazione di NO risultante dopo introduzione di O<sub>3</sub>

### 5.7.2 Criteri di accettabilità

Qualora uno dei due valori dell'efficienza del convertitore così calcolata (dei due valori va preso il più basso) fosse inferiore al 95% si deve procedere alla sostituzione del convertitore. Per alcuni analizzatori a singola cella, un basso valore dell'efficienza del convertitore potrebbe essere dovuto ad una perdita della valvola interna di commutazione dal canale NO al canale NO<sub>x</sub> della cella di reazione; è pertanto consigliabile effettuare un test di tenuta di tale valvola.

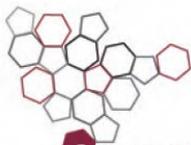
In caso di sostituzione del convertitore deve essere previsto il condizionamento dello strumento (per alcuni tipi di analizzatori il condizionamento del nuovo convertitore può durare anche fino a un mese), la taratura, la verifica della linearità della funzione di taratura e la verifica dell'efficienza del nuovo convertitore.

Qualora dal controllo risultasse un'efficienza del convertitore che rispetti il criterio di azione ma compresa tra il 95 e il 98%, la norma UNI EN14211:2012 suggerisce che deve essere effettuata una correzione di tutti i dati registrati dall'ultima verifica effettuata tramite le equazioni descritte al paragrafo 9.6.3. della norma stessa.

## 5.8 Registrazione/sicurezza dei dati

Analogamente alla verifica del datalogger riportata al paragrafo 5.2, deve essere verificato che i dati di misura siano trasmessi ad un server centrale in modo corretto. Per tale verifica si devono confrontare i dati già controllati per la verifica del datalogger con quelli trasmessi al server centrale. Anche per questo tipo di controlli si devono registrare e conservare in modo adeguato i risultati ottenuti. I dati registrati sul datalogger non devono differire da quelli trasmessi al server centrale. sarà necessario verificare le cause con il fabbricante/fornitore e procedere alle relative azioni correttive.

I dati numerici prodotti nell'esecuzione delle operazioni di cui al punto 5 e le successive elaborazioni, vanno adeguatamente gestiti per prevenire la loro modifica accidentale, per preservarne l'integrità durante le elaborazioni e successivamente archiviati prendendo i provvedimenti necessari per la loro sicurezza e rintracciabilità nel tempo.



Sistema Nazionale  
per la Protezione  
dell'Ambiente

# Procedure QA/QC RRQA

## GdL3bis

Istruzione Operativa

Cod.: IO.3bis.2

Revisione: 00

Data emissione: 25/01/2018

Pag. 16 DI 16

**Controlli di QA/QC per analizzatori degli inquinanti gassosi NO/NOx, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, e CO**

## 6. ALLEGATI

**Allegato 1: Mod.I0.3bis.2.01** - foglio di calcolo Ripetibilità e LOD

**Allegato 2: Mod.I0.3bis.2.02** - foglio di calcolo Lack of fit NO, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>

**Allegato 3: Mod.I0.3bis.2.03** - foglio di calcolo Lack of fit CO

**Allegato 4: Mod.I0.3bis.2.04** - foglio di calcolo zero span NO, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>

**Allegato 5: Mod.I0.3bis.2.05** - foglio di calcolo zero span CO

**Allegato 6: Mod.I0.3bis.2.06** - foglio di calcolo efficienza convertitore NOx

**Allegato 7: Mod.I0.3bis.2.07** "Registro degli interventi di manutenzione e di QA/QC".

## Allegato 1: Mod.I0.3bis.2.01 - foglio di calcolo Ripetibilità e LOD

 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<b>Procedure QA/QC RRQA GdL3bis</b>		Istruzione operativa: I0.3bis.2	
			Mod. I0.3bis.2.01	
			Revisione: 00	
			Data emissione: 25/01/2018	
		<b>Controlli di QA/QC per analizzatori di inquinanti gassosi</b>		Pag. 1 011
<b>Test: verifica ripetibilità</b>				
analizzatore:				
PARAMETRO				
so2	<b>scarto tipo di ripetibilità allo zero (<math>s_{r,z}</math>)</b>		<b>scarto tipo di ripetibilità alla concentrazione di span (<math>s_{r,s}</math>)</b>	
misura n. 1	0,5		500	
misura n. 2	0,5		501	
misura n. 3	2		501	
misura n. 4	3		499	
misura n. 5	5		498	
misura n. 6	0,7		497	
misura n. 7	0,6		502	
misura n. 8	0,5		505	
misura n. 9	0,5			
misura n. 10	0,6			
<b>MEDIA</b>	<b>1,39</b>		<b>500,375</b>	
<b>SCARTO TIPO</b>	<b>1,523482852</b>		<b>2,503568881</b>	
<b>CV%</b>			<b>0,500338522</b>	
<b>ESITO</b>				
<b>NO</b>				
<b>O3</b>				
<b>SO2</b>	<b>NON OK</b>		<b>OK</b>	
<b>CO</b>				
Istruzioni:				
inserire nella cella verde il parametro in misura: NO, O3, SO2, CO; inserire nelle celle gialle i valori misurati in nmd/mol e in $\mu$ md/mol solo per il CO; inserire nelle celle arancioni per il parametro di interesse il coefficiente angolare della retta di taratura calcolato nel test del lack of fit				
	installazione	successiva		
<b>LOD per NO, O3 e SO2</b>	4,97771625	4,977716	1,01	
<b>LOD per CO</b>	4,97771625	4,977716	1,01	
	Data:		Operatore:	

Allegato 2: Mod.I0.3bis.2.02 - foglio di calcolo Lack of fit NO, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	Procedure QA/QC RRQA GdL3bis					Istruzione operativa: I0.3bis.2	
						Mod.I0.3bis.2.02	
						Revisione: <b>00</b>	
	Controlli di QA/QC per analizzatori di inquinanti gassosi					Data emissione: 25/01/2018	
Pag. 1 Di 2							
Test lack of fit: verifica linearità							
Lack of fit							
prima installazione e dopo riparazione							
analizzatore:							
Valori misurati (nmol/mol)							
	80%	40%	0%	60%	20%	95%	
misura n.1							
misura n.2							
misura n.3							
misura n.4							
misura n.5	800,5	362,8	0,4	535,9	185,9	882,8	
<b>Media</b>	800,5	362,8	0,4	535,9	185,9	882,8	
<b>teorico</b>	788,05	363,8	0	535,5	186,5	873	
intercetta	-2,97		intercetta				
coefficiente angolare	1,01		pendenza				
stima (x,y;x)	796,3	366,0	-3,0	540,2	186,2	882,5	
Differenza	4,15	-3,23	3,37	-4,29	-0,30	0,29	
differenza % dal teorico	0,53	-0,89	3,37	-0,80	-0,16	0,03	
<b>ESITO</b>	OK	OK	OK	OK	OK	OK	
<b>Istruzioni:</b>	inserire nelle celle in giallo il codice dell'analizzatore e i valori misurati in nmol/mol; inserire nelle celle in verde i valori teorici delle concentrazioni immesse						
Lack of fit							
verifica successiva							
Valori misurati (nmol/mol)							
	0%	60%	20%	95%			
misura n.1	-0,1	535,9	185,9	882,8			
misura n.2	-0,1	536,1	186,8	881,2			
<b>Media</b>	-0,1	536,0	186,4	882,0			
<b>teorico</b>	0	535,5	186,5	873			
intercetta	-1,61414961						
coefficiente angolare	1,0098474						
stima (x,y;x)	-1,6	539,2	186,7	880,0			
Differenza	1,51	-3,16	-0,37	2,02			
differenza % dal teorico	1,51	-0,59	-0,20	0,23			
<b>ESITO</b>	OK	OK	OK	OK			
	Data:			Operatore:			



Sistema Nazionale  
per la Protezione  
dell'Ambiente

## Procedure QA/QC RRQA GdL3bis

Controlli di QA/QC per analizzatori  
di inquinanti gassosi

Istruzione Operativa

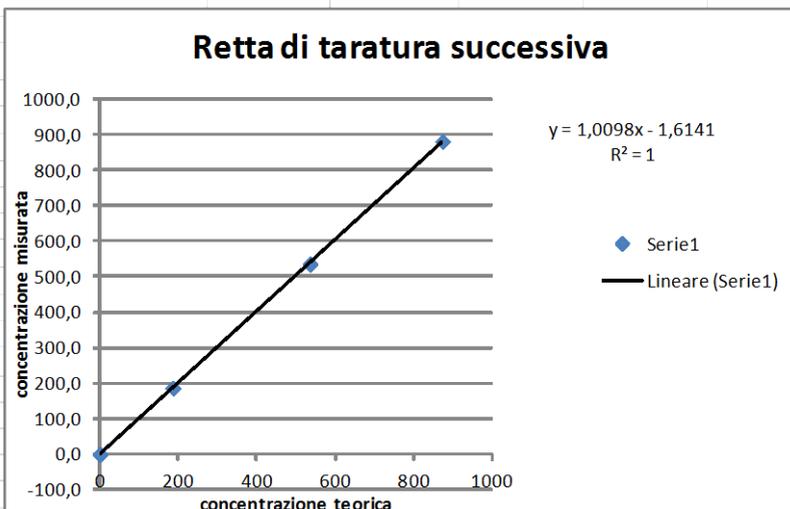
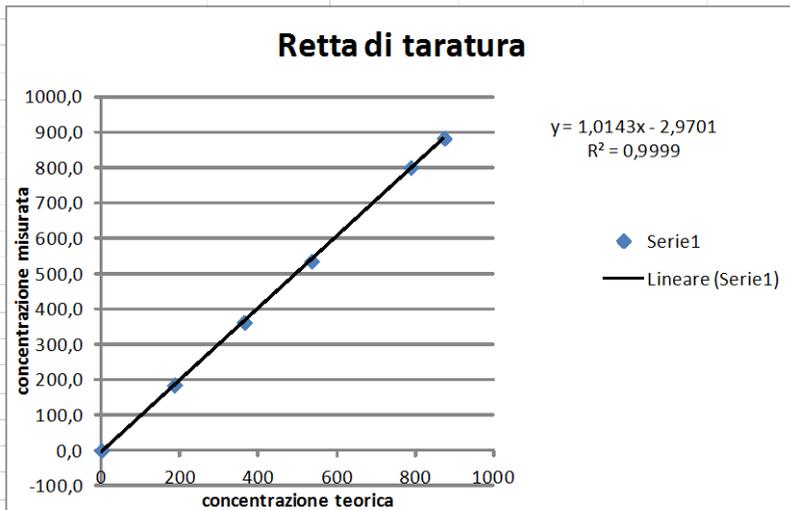
Mod.10.3bis.2.02

Revisione: 00

Data emissione: 25/01/2018

Pag. 2 DI 2

Test lack of fit: verifica linearità



Allegato 3: Mod.I0.3bis.2.03 - foglio di calcolo Lack of fit CO

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	Procedure QA/QC RRQA GdL3bis					Istruzione operativa: I0.3bis.02	
						Mod.I0.3bis.2.03	
						Revisione: <b>00</b>	
	Controlli di QA/QC per analizzatori di inquinanti gassosi					Data emissione: 25/01/2018	
Pag. 1 Di 2							
Test lack of fit: verifica linearità							
<b>Lack of fit CO</b>		prima installazione e dopo riparazione					
analizzatore:							
<b>Valori misurati (<math>\mu\text{mol/mol}</math>)</b>							
		80%	40%	0%	60%	20%	95%
misura n.1							
misura n.2							
misura n.3							
misura n.4							
misura n.5		10,1	4,0	0,4	6,1	2,0	9,5
<b>Media</b>		10,1	4,0	0,4	6,1	2,0	9,5
<b>teorico</b>		10,05	3,99	0	6,01	1,99	9,45
intercetta	0,20	intercetta					
coefficiente angolare	0,98	pendenza					
stima (x,y;x)	10,1	4,1	0,2	6,1	2,2	9,5	
Differenza	0,05	-0,12	0,20	0,00	-0,16	0,03	
differenza % dal teorico	0,51	-3,00		-0,04	-7,86	0,32	
<b>ESITO</b>		OK	OK	OK	OK	NO!!!	OK
<b>Istruzioni:</b>	inserire nelle celle in giallo il codice dell'analizzatore ed i valori misurati in $\mu\text{mol/mol}$ ; inserire nelle celle in verde i valori teorici delle concentrazioni immesse						
<b>Lack of fit CO</b>		verifica successiva					
<b>Valori misurati (<math>\mu\text{mol/mol}</math>)</b>							
		0%	60%	20%	95%		
misura n.1		-0,1	535,9	185,9	882,8		
misura n.2		-0,1	536,1	186,8	881,2		
<b>Media</b>		-0,1	536,0	186,4	882,0		
<b>teorico</b>		0	535,5	186,5	873		
intercetta	-1,61414961						
coefficiente angolare	1,0098474						
stima (x,y;x)	-1,6	539,2	186,7	880,0			
Differenza	1,51	-3,16	-0,37	2,02			
differenza % dal teorico		-0,59	-0,20	0,23			
<b>ESITO</b>		NO!!!	OK	OK	OK		
Data:					Operatore:		



Procedure QA/QC  
RRQA  
GdL3bis

Controlli di QA/QC per analizzatori  
di inquinanti gassosi

Istruzione Operativa

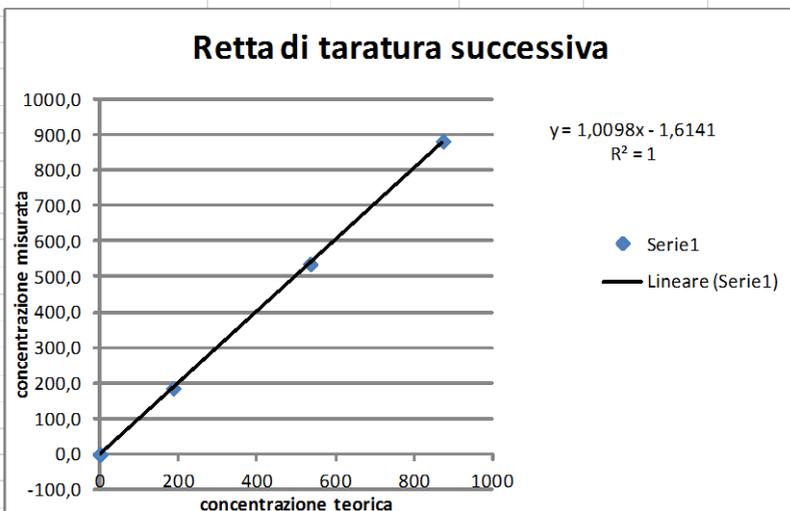
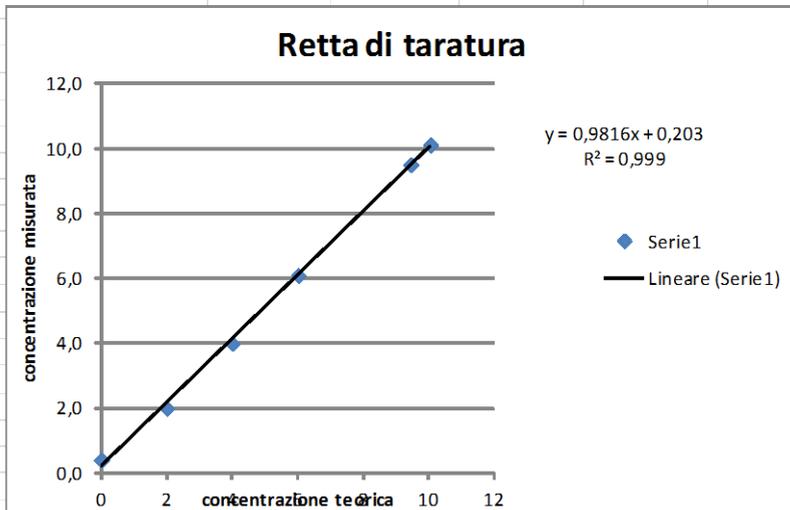
Mod.10.3bis 2.03

Revisione: 00

Data emissione: 25/01/2018

Pag. 2 DI 2

Test lack of fit: verifica linearità

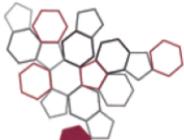




## Allegato 5: Mod.I0.3bis.2.05 - foglio di calcolo zero span CO

 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<b>Procedure QA/QC RRQA GdL3bis</b>		Istruzione operativa: I0.3.bis2			
			Mod.I0.3bis.2.05			
			Revisione: <b>00</b>			
			Data emissione: 25/01/2018			
		<b>Controlli di QA/QC per analizzatori di inquinanti gassosi</b>		Pag.1 D11		
Test: verifica zero span CO						
analizzatore:						
Istruzioni: inserire nelle celle verdi il mese di riferimento e il primo valore di span e di zero assegnati dopo l'ultima taratura; inserire nelle celle gialle il codice dell'analizzatore ed i valori delle letture in $\mu\text{mol/mol}$						
MESE				primo valore di span assegnato dopo la taratura dell'analizzatore		10
				primo valore di zero assegnato dopo la taratura dell'analizzatore		0,3
Data	controllo allo zero	$\Delta X_z$	Esito	controllo allo span	$\Delta X_s$	Esito span
giorno 1	0,3			9,999		
giorno 2	0,3	0	OK	9,999	0,01	OK
giorno 3	0,4	0,1	OK	9,995	-0,95	OK
giorno 4	0,5	0,2	OK	9,948	-1,48	OK
giorno 5	0,5	0,2	OK	9,4	4	OK
giorno 6	0,4	0,1	OK	9,213	6,87	NON OK
giorno 7	0,4	0,1	OK	9,42	4,8	OK
giorno 8		-0,3	OK		103	NON OK
giorno 9		-0,3	OK		103	NON OK
giorno 10		-0,3	OK		103	NON OK
giorno 11		-0,3	OK		103	NON OK
giorno 12		-0,3	OK		103	NON OK
giorno 13		-0,3	OK		103	NON OK
giorno 14		-0,3	OK		103	NON OK
giorno 15		-0,3	OK		103	NON OK
giorno 16		-0,3	OK		103	NON OK
giorno 17		-0,3	OK		103	NON OK
giorno 18		-0,3	OK		103	NON OK
giorno 19		-0,3	OK		103	NON OK
giorno 20		-0,3	OK		103	NON OK
giorno 21		-0,3	OK		103	NON OK
giorno 22		-0,3	OK		103	NON OK
giorno 23		-0,3	OK		103	NON OK
giorno 24		-0,3	OK		103	NON OK
giorno 25		-0,3	OK		103	NON OK
giorno 26		-0,3	OK		103	NON OK
giorno 27		-0,3	OK		103	NON OK
giorno 28		-0,3	OK		103	NON OK
giorno 29		-0,3	OK		103	NON OK
giorno 30		-0,3	OK		103	NON OK
giorno 31		-0,3	OK		103	NON OK
Data:				Operatore:		

Allegato 6: Mod.10.3bis.2.06 - foglio di calcolo efficienza convertitore NOx

 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<p>Procedure QA/QC RRQA GdL3bis</p>		Istruzione operativa: 10.3.bis2	
			Mod.10.3bis.2.06	
	<p>Controlli di QA/QC per analizzatori di inquinanti gassosi</p>		Revisione: 00	
			Data emissione: 25/03/2018	
Pag.1 Di 1				
<b>Test: efficienza convertitore NOx</b>				
analizzatore:				
FASE 1				
concentrazione 50% NO	NO	NOx	Istruzioni	inserire nelle celle evidenziate in giallo i valori di NO e NOx misurati in ogni fase del test
misura 1	480	481		
misura 2				
misura 3				
misura 4				
MEDIA	480	481		
FASE 2				
concentrazione 50% NO <sub>2</sub>	NO	NOx	E <sub>conv</sub> 50%	96,9
misura 1	349	477	Accettabilità	
misura 2			VERIFICA	
misura 3				
misura 4				
MEDIA	349	477		
FASE 3				
concentrazione 50% NO	NO	NOx		
misura 1	480	481		
misura 2				
misura 3				
misura 4				
MEDIA	480	481		
FASE 4				
concentrazione 95% NO <sub>2</sub>	NO	NOx	E <sub>conv</sub> 95%	99,2
misura 1	232	479	Accettabilità	
misura 2			OK	
misura 3				
misura 4				
MEDIA	232	479		
FASE 5				
concentrazione 50% NO	NO	NOx		
misura 1				
misura 2				
misura 3				
misura 4				
MEDIA	#DIV/0!	#DIV/0!		
Data:				
Operatore:				

**Allegato 7: Mod.I0.3bis.2.07** “Registro degli interventi di manutenzione e di QA/QC”.

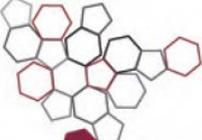
	<h2>Procedure QA/QC – RRQA GdL3bis</h2> <h3>Registro dei controlli di QA/QC e delle manutenzioni</h3>	<p>Istruzione operativa: I0.3.bis.2 Mod. I0.3bis.2.07 rev.00 Data emissione: 25/01/2018</p>
---	---	---

Sito e strumento:					
Data	Operatore	Attività manutenzione	Tipo di controllo QA/QC	esito	Note

Modello I0.3bis.2.07 rev. 00 del xx/xx/20zz

Pagina ....di .....

## 6. GESTIONE DEI CAMPIONI DI RIFERIMENTO GASSOSI - ISTRUZIONE OPERATIVA IO.3BIS.3

 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<h1>Procedure QA/QC RRQA</h1> <h2>GdL3bis</h2>	Istruzione Operativa
		Cod.: I0.3bis.3
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
<b>Gestione dei campioni di riferimento gassosi</b>		Pag. 53 DI 20

<b>1. SCOPO</b> .....	<b>3</b>
<b>2. CAMPO DI APPLICAZIONE</b> .....	<b>3</b>
<b>3. RIFERIMENTI</b> .....	<b>3</b>
<b>4. TERMINOLOGIA</b> .....	<b>5</b>
<b>5. ARIA DI ZERO</b> .....	<b>5</b>
<b>6. CAMPIONI DI RIFERIMENTO</b> .....	<b>7</b>
<b>7. CAMPIONI DI LAVORO</b> .....	<b>10</b>
<b>8. CARATTERISTICHE CONSIGLIATE DEI CAMPIONI DI RIFERIMENTO GASSOSI</b> .....	<b>11</b>
8.1 Campioni gassosi di NO/NO <sub>x</sub> (UNI EN14211:2012).....	<b>11</b>
8.2 Campioni gassosi di CO (UNI EN14626:2012).....	<b>12</b>
8.3 Campioni gassosi di SO <sub>2</sub> (UNI EN14212:2012).....	<b>12</b>
8.4 Campioni gassosi di benzene (UNI EN14662-3:2015).....	<b>13</b>
<b>9. CAMPIONI GASSOSI DI OZONO</b> .....	<b>13</b>
<b>10. MATERIALI E PROCEDURE PER L'UTILIZZO DELLE LINEE DI PRELIEVO DELLE MISCELE GASSOSE IN BOMBOLA</b> .....	<b>15</b>
10.1 Scelta dei materiali.....	<b>15</b>
10.2 Gestione delle linee di prelievo.....	<b>16</b>
10.2.1 A Lavaggio con pompa a vuoto.....	<b>17</b>
10.2.2 B Lavaggio a pressione.....	<b>17</b>
<b>11. MATERIALI E PROCEDURE PER L'UTILIZZO DELLE LINEE DI PRELIEVO DELLE MISCELE GASSOSE GENERATE A PERMEAZIONE</b> .....	<b>18</b>
11.1 Scelta dei materiali.....	<b>18</b>
11.2 Gestione del sistema di permeazione.....	<b>18</b>
<b>12. MATERIALI E PROCEDURE PER L'UTILIZZO DELLE LINEE DI PRELIEVO UTILIZZATE CON I GENERATORI DI OZONO</b> .....	<b>19</b>
12.1 Scelta dei materiali.....	<b>19</b>
12.2 Gestione del sistema di generazione ozono.....	<b>20</b>
<b>13. ALLEGATI</b> .....	<b>20</b>

 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<p><b>Procedure QA/QC RRQA</b></p> <p><b>GdL3bis</b></p>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.3
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 2 DI 20
<b>Gestione dei campioni di riferimento gassosi</b>		

Rev.	del	NOTE
00		Prima emissione

	<b>Procedure QA/QC</b> <b>RRQA</b>  <b>GdL3bis</b>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.3
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 3 DI 20
<b>Gestione dei campioni di riferimento gassosi</b>		

## 1. SCOPO

Nell'ambito della misura dei gas inquinanti in aria ambiente prevista dal D.Lgs. 155/2010 questa istruzione operativa ha lo scopo di illustrare le modalità di gestione delle miscele gassose (campioni di lavoro e di taratura) da utilizzare nelle procedure di QA/QC previste dal manuale ISPRA n.108/2014 "*Linea guida per le attività di assicurazione/controllo qualità (QA/QC) per le reti di monitoraggio della qualità dell'aria ambiente, ai sensi del D.Lgs 155/2010 come modificato dal D.Lgs 250/2012.*" e dal D.M. 30/3/2017 "Procedure di garanzia di qualità per verificare il rispetto della qualità delle misure dell'aria ambiente, effettuate nelle stazioni delle reti di misura".

## 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

La presente istruzione operativa si applica per la gestione e verifica dei campioni gassosi utilizzati nei controlli di QA/QC ed in particolare per la verifica di taratura (corrispondente all'inglese "calibration") e regolazione strumentale degli analizzatori degli inquinanti gassosi installati nelle stazioni delle reti di monitoraggio della qualità dell'aria implementate a livello regionale ai fini dell'applicazione a livello nazionale del D.Lgs. n.155/2010 di recepimento della Direttiva 2008/50/CE che utilizzano i metodi di riferimento previsti dalla stessa Direttiva. Non si applica agli analizzatori che utilizzano metodi di misura differenti da quelli dei metodi di riferimento descritti dalle norme EN.

## 3. RIFERIMENTI

La presente istruzione operativa fa riferimento ai seguenti documenti:

per la **produzione** dei **campioni di riferimento (o di taratura)** gassosi di NO/NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, Benzene (cap 8.4.2.3 , tabella 3 delle rispettive norme EN):

- ❑ EN ISO 6141 (Gas analysis – Requirements for certificates for calibration gases and gas mixtures)
- ❑ EN ISO 6142 (Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method);
- ❑ EN ISO 6143 (Gas analysis – Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures);
- ❑ EN ISO 6144 (Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – static volumetric method) (preparazione di miscela di gas con iniezione statica)

 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<p><b>Procedure QA/QC RRQA</b></p> <p><b>GdL3bis</b></p>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.3
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
<b>Gestione dei campioni di riferimento gassosi</b>		Pag. 4 DI 20

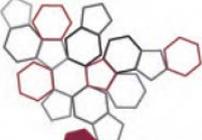
- ❑ EN ISO 6145-6 (Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – using dynamic volumetric methods – Part 6: Critical orifices); (preparazione di miscela di gas con diluente con orifizi critici)
- ❑ EN ISO 6145-7 (Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – using dynamic volumetric methods – Part 7: Thermal mass-flow controllers); (preparazione di miscela di gas con diluente a “thermal mass flow controller”)
- ❑ EN ISO 6145-10 (Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – using dynamic volumetric methods – Part 10: Permeation method) (consigliata per la preparazione di miscela con permeatore p.es. di Benzene oppure SO<sub>2</sub>)

per **la produzione dei campioni di riferimento (o di taratura) di Ozono**

- ❑ ISO 13964:1998, Air quality -- Determination of ozone in ambient air -- Ultraviolet photometric method, capitolo 5.2, punto b
- ❑ EN ISO 6145-6
- ❑ EN ISO 6145-7
- ❑ ISO 13964:1998, capitolo 6.2.1, 6.2.2 e 7.1
- ❑ ISO 15337 Ambient air -- Gas phase titration -- Calibration of analysers for ozone

per **l'utilizzo** dei campioni gassosi di lavoro e di riferimento:

- ❑ ISPRA - Linea Guida n.108/2014 - ISBN 978-88-448-0647-7
- ❑ DM 30 marzo 2017 procedure di garanzia della qualità
- ❑ UNI EN 14211:2012 metodo di riferimento per la misura di (NO<sub>x</sub>)
- ❑ UNI EN 14212:2012 metodo di riferimento per la misura di (SO<sub>2</sub>)
- ❑ UNI EN 14625:2012 metodo di riferimento per la misura di (Ozono)
- ❑ UNI EN 14626:2012 metodo di riferimento per la misura di (CO)
- ❑ UNI EN 14662-3:2015 metodo di riferimento per la misura di (Benzene)

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	<h1>Procedure QA/QC</h1> <h2>RRQA</h2> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.3
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 5 DI 20
<b>Gestione dei campioni di riferimento gassosi</b>		

#### 4. TERMINOLOGIA

- GPT : **G**as **P**hase **T**itration
- LoF : **L**ack **o**f **F**it (verifica di linearità)
- RMP: produttore di materiali di riferimento accreditato
- LAT: laboratorio di taratura accreditato
- SRP : **U**V-**S**tandard **R**eference **P**hotometer (in genere utilizzato per gli standard di riferimento nazionali - p.es. INRIM-03SRP oppure NIST SRP#27 del BIPM prodotto dal NIST)
- Aria di zero: aria priva del componente oggetto della misura (e componenti interferenti)
- Campione di lavoro: miscela gassosa utilizzata per i controlli periodici di zero e span (senza regolazione della risposta strumentale)
- Campioni di riferimento: miscela gassosa utilizzata per la verifica (almeno semestrale) dei campioni di lavoro e per la taratura (anche con regolazione della risposta strumentale).
- MFC : Thermal **m**ass-**f**low **c**ontroller
- PTFE: politetrafluoroetilene (Teflon)
- PFA: perfluoroalcoosi polimero
- PVDF: fluoruro di polivinilidene

#### 5. ARIA DI ZERO

L'aria di zero è necessaria sia per la verifica che per la regolazione della risposta strumentale degli analizzatori. Può essere generata con diversi sistemi e metodi:

- generatore di aria di zero
- compressore di aria con sistema di essiccazione e serie di cartucce filtranti ed eventualmente catalizzatore idrocarburi riscaldato (p.es. a 370°C)

***Nota:** Si sconsiglia l'uso della serie di cartucce filtranti per eseguire le tarature della strumentazione analitica, in quanto i filtri possono creare una depressione nella cella di misura che non rispecchia le condizioni reali di misura. Inoltre non è garantita la tenuta del sistema filtrante (barilotti) e dei raccordi, con il rischio di contaminazione dell'aria di zero.*

 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<p><b>Procedure QA/QC RRQA</b></p> <p><b>GdL3bis</b></p>	Istruzione Operativa
		Cod.: I0.3bis.3
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
<b>Gestione dei campioni di riferimento gassosi</b>		Pag. 6 DI 20

L'aria di zero utilizzata come gas di riferimento DEVE rispettare i criteri di purezza riportati nelle rispettive norme ed è opportuno che siano verificati e rispettati almeno i seguenti criteri:

**aria di zero per gli analizzatori di NO (UNI EN14211, tabella 4c):**

- $\text{NO} \leq 1 \text{ppb}$
- $\text{NO}_2 \leq 1 \text{ppb}$

**aria di zero per gli analizzatori di CO (UNI EN14626, tabella 4b):**

- $\text{CO} \leq 0,1 \text{ppm}$
- $\text{NO} \leq 1 \text{ppb}$
- $\text{N}_2\text{O} \leq 0,5 \text{ppb}$

**aria di zero per gli analizzatori di SO2 (UNI EN14212, tabella 4b):**

- $\text{SO}_2 \leq 1 \text{ppb}$
- $\text{H}_2\text{S} \leq 100 \text{ppb}$
- $\text{NO} \leq 1 \text{ppb}$
- $\text{NO}_2 \leq 1 \text{ppb}$
- m-Xilene  $\leq 1 \text{ppb}$

**per aria di zero per gli analizzatori di Benzene (UNI EN14662-3:2015, tabella 5):**

- Benzene  $\leq 0,10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (-0,03 ppb)
- somma HC eccetto il Benzene  $\leq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- vapore acqueo  $\leq 150 \text{ppm}$

**per aria per gli analizzatori di O<sub>3</sub> e l'aria utilizzata per il generatore di ozono (UNI EN14625, tabella 4):**

- $\text{O}_3 \leq 1 \text{ppb}$
- m-Xilene  $\leq 1 \text{ppb}$
- Toluene  $\leq 1 \text{ppb}$
- vapore acqueo  $\leq 150 \text{ppm}$

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	<h1>Procedure QA/QC</h1> <h2>RRQA</h2> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.3
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 7 DI 20
<b>Gestione dei campioni di riferimento gassosi</b>		

## 6. CAMPIONI DI RIFERIMENTO

I campioni di riferimento utilizzati per la taratura (o per regolazione strumentale) e per la verifica dei campioni di lavoro devono essere generati con i metodi previsti nella tabella 3 nei paragrafi 8.4.2.3 delle relative norme EN:

- DEVONO essere riferibili a campioni nazionali e/o internazionali; ai sensi della normativa vigente la riferibilità è assicurata se i campioni di riferimento sono tarati da Istituti Nazionali Metrologici o da laboratori di taratura accreditati ACCREDIA o da altri enti nell'ambito del mutuo riconoscimento;
- DEVONO rispettare i criteri di purezza riportati nella tabella 4 delle relative norme e devono mantenersi stabili per un periodo idoneo di almeno 12 mesi. Miscele preparate da produttori di materiali di riferimento accreditati (Accredia RMP) sono certificate con un'incertezza che tiene conto della presenza di impurezze e della stabilità della miscela.
- Se si utilizzano bombole a bassa concentrazione l'incertezza estesa relativa al valore certificato deve essere inferiore o uguale al 5% con un intervallo di confidenza del 95%.
- Se si utilizza una bombola ad alta concentrazione accoppiata ad un sistema di diluizione, l'incertezza estesa complessiva (somma in quadratura delle rispettive incertezze) deve essere inferiore o uguale al 5% con un intervallo di confidenza del 95%. In questo caso oltre alla miscela gassosa ad alta concentrazione, anche i sistemi di regolazione dei flussi del diluatore devono essere tarati da un laboratorio di taratura accreditato.
- E' quindi necessario che le bombole di miscela gassose siano prodotte e certificate da un produttore di materiali di riferimento (RMP) e da un centro di taratura (LAT) accreditati Accredia o da centri riconosciuti nell'ambito del mutuo riconoscimento o da Istituti Nazionali Metrologici.

**Nota:** In generale i campioni di riferimento vengono acquistati. E' necessario quindi **in fase di richiesta di acquisto**, indicare il metodo di produzione del gas e richiedere i requisiti di purezza previsti dalla norma.

Nel dettaglio è necessario richiedere al produttore:

- bombola **preparata** secondo la EN ISO 6142 (gravimetria)

oppure

- bombola **analizzata** in conformità alla EN ISO 6143

inoltre si consiglia di richiedere:

- un certificato conforme alla EN ISO 6141, Tabella 1 contenente le seguenti informazioni:

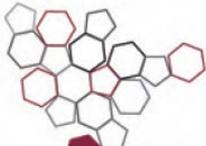
 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<p><b>Procedure QA/QC RRQA</b></p> <p><b>GdL3bis</b></p>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.3
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
<b>Gestione dei campioni di riferimento gassosi</b>		Pag. 8 DI 20

Tabella 1 della norma EN ISO 6141- informazioni obbligatorie che devono essere presenti nel certificato della bombola

informazioni obbligatorie	descrizione vedasi paragrafo della norma EN ISO 6141
n° del certificato	3.2.1
matricola della bombola	3.2.2
produttore della miscela gassosa	3.2.3
data emissione certificato bombola	3.2.6
responsabile	3.2.7
numero di pagine del certificato	3.2.8
componenti IUPAC contenuti	3.3.2 / 3.4.2
composizione miscela (concentrazioni) - <u>compresa la dichiarazione della concentrazione delle impurezze (es: NO<sub>2</sub>)</u>	3.3.3 / 3.4.3
incertezza estesa	2.2.5 / 3.4.5
pressione bombola	3.5.2
norma e n° del tipo di attacco bombola	3.5.4
pressione minima di utilizzo	3.5.5
temperatura di utilizzo e di stoccaggio	3.5.6
scadenza bombola (garanzia di stabilità)	3.5.7

Oltre alle informazioni obbligatorie richieste per il certificato di taratura della bombola nella tabella 1 dalla EN ISO 6141 si consiglia di richiedere anche l'indicazione delle informazioni facoltative richieste sempre nella tabella 1 della norma EN ISO 6141, riportate nella seguente tabella 2.

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	<h2>Procedure QA/QC</h2> <h3>RRQA</h3> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.3
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 9 DI 20
<b>Gestione dei campioni di riferimento gassosi</b>		

Tabella 2 – informazioni facoltative del certificato della bombola (commento: i dati della tabella in arancione sono richiesti come obbligatori in un certificato ACCREDIA)

informazioni facoltative	descrizione vedasi paragrafo della norma EN ISO 6141
cliente	3.2.4
incertezza tipo	3.2.5
composizione nominale	3.3.4 / 3.4.4
referimenti / riferibilità	3.3.6 / 3.4.6
tipo di produzione	3.3.7 / 3.4.7
tipo di analisi	3.3.8 / 3.4.8
data di produzione	3.3.9 / 3.4.9
data analisi	3.3.10 / 3.4.10
nome commerciale della miscela	3.3.11 / 3.4.11
capacità bombola	3.5.1
contenuto bombola	3.5.3

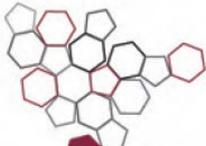
**Nota:** Si consiglia di verificare le concentrazioni dichiarate/certificate e la possibile presenza di impurezze delle miscele “nuove” (appena acquistate) rispetto a miscele certificate acquistate e verificate in precedenza, prima del loro utilizzo come riferimento nella rete di monitoraggio.

**Nota:** Si consiglia di avere più campioni di riferimento, se possibile prodotti in lotti differenti o da produttori differenti o con sistemi di produzione differenti, **per verificarne reciprocamente nel tempo e in particolare prima di trasferire lo standard a un altro campione la stabilità delle miscele di riferimento stesse**, sia per quanto riguarda la concentrazione del parametro di interesse che la presenza (e quantificazione) delle impurezze (ad esempio NO<sub>2</sub> nella miscela di NO).

Il valore misurato deve rimanere all'interno del 5% del valore certificato.

es: una miscela certificata con 800 ppb di NO deve mantenere nel tempo un valore di concentrazione compreso tra 760 ppb e 840 ppb.

**Nota:** Le miscele gassose di riferimento e le miscele di lavoro hanno generalmente certificati che garantiscono la durata della stabilità della miscela. È possibile continuare ad utilizzare la miscela dopo tale periodo verificando il valore della concentrazione con uno strumento regolato con una miscela di riferimento, e attestando che la concentrazione della miscela sia rimasta entro il 5% del valore certificato.

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	<h1>Procedure QA/QC</h1> <h2>RRQA</h2> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.3
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
<b>Gestione dei campioni di riferimento gassosi</b>		Pag. 620 DI 20

**Nota:** Tutte le verifiche relative alle miscele gassose (concentrazioni, impurezze e riferibilità) devono essere documentate ed archiviate.

Si consiglia di usare un "Modello IO.3bis.3.01 registro verifiche" in formato elettronico e cartaceo allegato alla bombola dove vengono riportati tutti i dati e le informazioni relative ad ogni verifica effettuata.

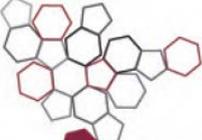
In più si consiglia di usare per ogni bombola un "Modello IO.3bis.3.02 elenco verifiche" in formato elettronico che funge come sommario di tutte le verifiche effettuate per controllare la stabilità del campione nel tempo.

## 7. CAMPIONI DI LAVORO

I campioni di lavoro utilizzati per i controlli di span e lack of fit devono essere generati con i metodi previsti nella tabella 3 nei paragrafi 8.4.2.3 delle relative norme EN.

POSSONO rispettare i criteri di purezza riportati nella tabella 4 delle relative norme (per Ozono la tabella 3 della EN14625), ma è fortemente consigliato che rispettino almeno i seguenti criteri:

- **per miscele di NO** la norma indica **NO<sub>2</sub> ≤1 ppb**, ma essendo molto difficile la produzione e la misura di una concentrazione così bassa di NO<sub>2</sub> in una miscela di NO, per i campioni di lavoro potrebbe essere sufficiente richiedere:
  - NO<sub>2</sub> ≤ 0,5% (misurato con il metodo della chemiluminescenza) rispetto alla concentrazione di NO (es. se la concentrazione di NO è pari a 800 ppb, la massima concentrazione consentita di NO<sub>2</sub> deve essere minore di 4 ppb)
- **per miscele di CO:**
  - CO<sub>2</sub> ≤ 4 ppm,
- **per miscele di SO<sub>2</sub>:**
  - NO ≤ 1 ppb
  - NO<sub>2</sub> ≤ 1 ppb
- **per tutti i gas:**
  - vapore acqueo ≤ 150 ppm

 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<h1>Procedure QA/QC</h1> <h2>RRQA</h2> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.3
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 11 DI 20
<b>Gestione dei campioni di riferimento gassosi</b>		

E' vivamente consigliato verificare i campioni di lavoro prima del primo utilizzo nella rete di monitoraggio della qualità dell'aria. successivamente, come richiesto dal DM 30/3/17 par. 3.1.2.1, i campioni di lavoro DEVONO essere verificati almeno ogni 6 mesi con un analizzatore di riferimento o con l'analizzatore di cabina regolati con un campione di riferimento certificato LAT o equivalente.

Il valore di concentrazione della miscela di lavoro durante il primo controllo semestrale non deve differire per più o meno del 5% dal valore dichiarato dal produttore. In caso di esito negativo i campioni di lavoro devono essere sostituiti o si deve procedere ad una nuova assegnazione di valore in accordo alla ISO6143 utilizzando miscele di riferimento certificate con incertezza estesa  $\leq 3\%$ .

***Nota** : In generale i campioni di lavoro vengono acquistati. E' necessario quindi in fase di richiesta di acquisto, indicare il metodo richiesto di produzione del gas e specificare i requisiti di purezza previsti dalla norma.*

Nel dettaglio è consigliabile richiedere al produttore le seguenti informazioni:

- bombola preparata secondo la EN ISO 6142 oppure analizzata secondo la EN ISO 6143
- bombola dotata di certificato conforme alla EN ISO 6141 (vedi tabella 1 e 2 relativa ai campioni di riferimento).

***Nota**: è consigliato tarare lo strumento con cui si effettua la verifica della concentrazione delle miscele di lavoro con una miscela di riferimento certificata che abbia la minor incertezza estesa possibile ( $\leq 3\%$ ).*

## 8. CARATTERISTICHE CONSIGLIATE DEI CAMPIONI DI RIFERIMENTO GASSOSI

### 8.1 Campioni gassosi di NO/NOx (UNI EN14211:2012)

Per la verifica dei campioni di lavoro e la taratura del canale NO dell'analizzatore si consiglia :

- l'utilizzo delle bombole a bassa concentrazione (ad esempio 700 ppb o 800 ppb - il 70-80% del range di certificazione dello strumento) preparate secondo la EN ISO 6142 oppure EN ISO 6143.
- In alternativa è possibile l'utilizzo della diluizione dinamica: preparazione di miscela di NO in aria utilizzando un diluatore e una bombola ad alta concentrazione di NO in Azoto secondo la EN ISO 6145-6 oppure EN ISO 6145-7.

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	<h1>Procedure QA/QC</h1> <h2>RRQA</h2> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.3
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 12 DI 20
<h2>Gestione dei campioni di riferimento gassosi</h2>		

Poiché gli strumenti basati sulla chemiluminescenza sono in grado di misurare direttamente solo la concentrazione di NO, la regolazione della risposta strumentale (taratura) può essere effettuata solo per questo componente.

La taratura va effettuata sia sul canale NO che sul canale NO<sub>x</sub> utilizzando il valore certificato di NO e di NO+NO<sub>2</sub> (NO<sub>x</sub>).

In generale se la presenza di NO<sub>2</sub> rispetta quanto richiesto dai criteri di purezza previsti dalla tabella 4a, cioè NO<sub>2</sub> ≤ 1ppb, la concentrazione di NO e quella di NO<sub>x</sub> nella miscela gassosa di riferimento dovrebbero coincidere.

***Nota:** È importante richiedere nel certificato della bombola che sia dichiarata oltre alla concentrazione di NO anche la concentrazione di NO<sub>x</sub> o la concentrazione di NO<sub>2</sub>. Questo permette di regolare il canale NO<sub>x</sub> in maniera precisa, considerando l'esatto valore di NO<sub>x</sub> dichiarato o calcolato come somma di NO+NO<sub>2</sub> = NO<sub>x</sub> in ppb.*

Per la verifica dell'efficienza del convertitore al molibdeno si deve utilizzare la GPT (Gas Phase Titration) con campioni di lavoro ad alta concentrazione e diluente.

Per la sola verifica della misura di NO<sub>2</sub> (misura derivata e non diretta!) è possibile l'utilizzo dei tubi a permeazione secondo la EN ISO 6145-10

### 8.2 Campioni gassosi di CO (UNI EN14626:2012)

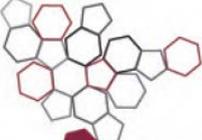
Per la taratura e la verifica dei campioni di lavoro delle miscele di CO si consiglia:

- l'utilizzo delle bombole a bassa concentrazione (ad esempio concentrazione di circa 10 ppm) preparate secondo la EN ISO 6142 oppure EN ISO 6143
- in alternativa è possibile l'utilizzo della diluizione dinamica secondo la EN ISO 6145-6 oppure EN ISO 6145-7: preparazione di miscela di CO in aria con diluente e bombola ad alta concentrazione di CO (ad esempio 500-1000 ppm) in aria.

### 8.3 Campioni gassosi di SO<sub>2</sub> (UNI EN14212:2012)

Per la taratura e la verifica dei campioni di lavoro delle miscele di SO<sub>2</sub> si consiglia:

- l'utilizzo delle bombole a bassa concentrazione (ad esempio concentrazione di circa 140-160 ppb) preparate secondo la EN ISO 6142 oppure EN ISO 6143,
- in alternativa è possibile l'utilizzo della diluizione dinamica secondo la EN ISO 6145-6 oppure EN ISO 6145-7
- nonché la permeazione secondo la norma EN ISO 6145-10

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	<h1>Procedure QA/QC</h1> <h2>RRQA</h2> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.3
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 13 DI 20
<b>Gestione dei campioni di riferimento gassosi</b>		

#### 8.4 Campioni gassosi di Benzene (UNI EN14662-3:2015)

Per la taratura e la verifica dei campioni di lavoro delle miscele di Benzene si consiglia:

- l'utilizzo della permeazione secondo la norma EN ISO 6145-10,
- bombole a bassa concentrazione (ad esempio concentrazione di circa 5ppb-10 ppb) preparate secondo la EN ISO 6142 oppure EN ISO 6143,
- in alternativa è possibile l'utilizzo della diluizione dinamica secondo la EN ISO 6145-6 oppure EN ISO 6145-7 con bombola ad alta concentrazione di Benzene (ad esempio 500 ppb) in azoto.

**Nota:** In particolare per il benzene, è consigliato tarare l'analizzatore con l'utilizzo della permeazione. I tubi di benzene (Toluene, MPO-Xilene ed Etilbenzene), a differenza di quelli di  $NO_2$  e  $SO_2$  sono stabili, di lunga durata e costano poco. In genere si utilizzano flussi che variano tra 0,5 litri/minuto fino a 5 litri/minuto, perciò sono facili da verificare.

**Note:** (per tutti i campioni gassosi ad esclusione dell'ozono)

*Diluizione dinamica:*

- E' necessaria la misura dei flussi con un flussimetro certificato LAT per verificare il corretto rapporto di diluizione.
- Per effettuare il Lack of Fit o la GPT non è necessario l'uso di una bombola certificata LAT.
- Quando il sistema di diluizione dinamica viene utilizzato come riferimento (taratura o verifica delle miscele gassose) è necessario che la bombola ad alta concentrazione sia certificata LAT.

## 9. CAMPIONI GASSOSI DI OZONO (UNI EN14625)

Per la taratura e la verifica della taratura trimestrale degli analizzatori di ozono si deve utilizzare quale campione di riferimento un generatore di ozono con un fotometro UV integrato dotato di certificato di taratura emesso da Istituti Metrologici Primari o da laboratori di taratura accreditati LAT o equivalenti per assicurare la riferibilità a campioni primari nazionali o internazionali (SRP standard reference photometer). Come per gli altri Campioni di riferimento l'incertezza estesa deve essere inferiore al 5% con un intervallo di confidenza del 95%. Come previsto dal paragrafo 3.1.2.1 del D.M. 30/3/2017 è raccomandata la taratura del campione di riferimento con frequenza biennale.

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	<h2>Procedure QA/QC</h2> <h3>RRQA</h3> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.3
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
<b>Gestione dei campioni di riferimento gassosi</b>		Pag. 14 DI 20

Per i controlli di zero e span (descritti al paragrafo 3.1.2.3 del DM 30/3/2017) sugli analizzatori di rete possono essere utilizzati come campioni di lavoro i generatori di ozono di cabina; tali generatori di ozono devono essere sottoposti a verifica di stabilità trimestrale per confronto con il campione di riferimento (DM 30/3/17 par. 3.1.2.1).

**Nota:** Per chi dispone di due o più generatori di ozono con un fotometro a UV integrato è consigliata la taratura annuale di almeno uno (campione di riferimento) degli strumenti disponibili ) in modo da poter effettuare delle verifiche intermedie e utilizzare gli altri strumenti come campioni di trasferimento prorogando la loro frequenza di taratura.

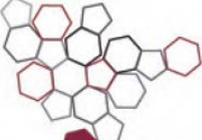
Ad esempio: se si dimostra la stabilità (scostamento  $\leq 2\%$ ) del campione di trasferimento confrontandolo periodicamente con il campione di riferimento, allora è possibile effettuare la taratura del campione di trasferimento presso un centro LAT o equivalente) con una cadenza superiore ai due anni.

Se si utilizza il campione di trasferimento per la taratura degli analizzatori di ozono della rete è opportuno verificarne la stabilità rispetto al campione di riferimento almeno ogni 3 mesi e comunque prima di ogni taratura degli analizzatori e al rientro in laboratorio. Se lo scostamento è superiore a 2% rispetto al campione di riferimento allora è necessario far tarare e certificare nuovamente il campione di trasferimento presso un centro LAT o equivalente.

**Nota :** Si consiglia l'uso di un analizzatore di ozono quale campione di trasferimento dedicato alla verifica del generatore di ozono e altre verifiche in laboratorio. (

Per la generazione di ozono si può utilizzare

- generazione di una concentrazione di ozono con generatore di ozono secondo la norma ISO 13964:1998, 5.2, punto b
- generazione di una concentrazione di Ozono con generatore di ozono diluita in aria con diluatore secondo la norma EN ISO 6145-6 EN ISO 6145-7

 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<h1>Procedure QA/QC</h1> <h2>RRQA</h2> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.3
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 675 DI 20
<b>Gestione dei campioni di riferimento gassosi</b>		

## 10. MATERIALI E PROCEDURE PER L'UTILIZZO DELLE LINEE DI PRELIEVO DELLE MISCELE GASSOSE IN BOMBOLA

Le linee di prelievo utilizzate per il trasporto del gas da una bombola all'analizzatore sono generalmente costituite da:

- riduttore di pressione
- valvola a spillo e valvola di chiusura
- tubo
- raccordi

### 10.1 Scelta dei materiali

#### a. Riduttore di pressione

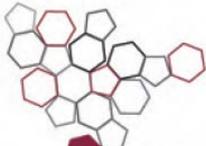
Il riduttore va scelto in base alle proprietà del gas contenuto in bombola (sia per bassa che per alta concentrazione).

- Aria di Zero, CO: si consiglia utilizzare riduttori in acciaio INOX, ma è anche possibile utilizzare riduttori in ottone oppure in ottone cromato;
- NO: si consiglia utilizzare esclusivamente riduttori in acciaio INOX;
- SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e BTX: si consiglia di utilizzare riduttori in acciaio INOX (possibilmente elettropuliti);
- Tutti i riduttori devono essere adatti a pressioni di vuoto e per questo motivo il manometro deve essere in grado di misurare i valori di pressione relativa negativi fino a -1 bar.

#### b. Valvola a spillo e valvola di chiusura

- E' utile che i riduttori siano dotati di una valvola a spillo oltre alla valvola di chiusura a due vie. Quest'ultima può essere montata all'uscita della valvola a spillo oppure alla fine del tubo utilizzato per il trasporto del gas dalla bombola allo strumento;
- La valvola a spillo serve per regolare e mantenere costante il flusso del riduttore di pressione;
- La valvola di chiusura a 2 vie va chiusa dopo l'utilizzo del riduttore e serve per tenere in pressione il riduttore e/o il tubo.

*Nota: si raccomanda il posizionamento della valvola di chiusura all'estremità del tubo verso l'analizzatore in modo tale che il riduttore ed il tubo rimangano sotto pressione ed si eviti l'inquinamento con aria esterna. Inoltre il sistema è subito pronto all'uso (se riutilizzato dopo qualche ora).*

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	<h1>Procedure QA/QC</h1> <h2>RRQA</h2> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.3
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
<b>Gestione dei campioni di riferimento gassosi</b>		Pag. 686 DI 20

*c. Tubi*

- CO: si consiglia utilizzare tubi in PTFE;
- NO: si consiglia utilizzare tubi in PTFE colorati (possibilmente di colori scuri) per evitare il passaggio di radiazioni UV che potrebbero favorire la formazione di NO<sub>2</sub> all'interno dei tubi stessi. Riducendo lo spessore interno dei tubi si facilita ulteriormente la passivazione del sistema di prelievo del gas di taratura;
- SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>: si consiglia l'utilizzo di tubi in PFA oppure PTFE colorato (possibilmente di colori scuri);
- BTX: si consiglia l'utilizzo di tubi in acciaio INOX oppure PFA.

*d. Raccordi (raccordi da avvitare / raccordi rapidi)*

- CO, NO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>: si consiglia l'uso di raccordi in acciaio INOX, PVDF oppure PTFE
- BTX: si consiglia l'uso di raccordi in acciaio INOX ma è possibile utilizzare anche PFA oppure PVDF.

## 10.2 Gestione delle linee di prelievo

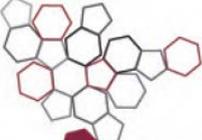
Per il corretto montaggio del riduttore sulle bombole si consigliano le seguenti procedure (vedasi anche ISO 16664:2004)

- Montare meccanicamente il riduttore, possibilmente senza ulteriori adattatori, utilizzando guarnizioni adatte.

*Nota: Quando possibile scegliere il riduttore con il volume interno piccolo poiché minore è la superficie all'interno del riduttore che viene in contatto con il gas di taratura minore è il rischio che ci siano dei fenomeni di passivazione, reazione ecc. con le pareti.*

- dopo aver montato il riduttore bisogna eseguire uno spurgo/lavaggio del volume "morto" del riduttore secondo le procedure descritte nell'allegato delle relative norme EN. Si fa notare che ci sono due sistemi diversi per fare lo spurgo/lavaggio del riduttore:
  - A. Lavaggio con pompa a vuoto (ISO 16664:2004, cap. 5.1 oppure fig.5)
  - B. Lavaggio a pressione

*Nota: è preferibile il lavaggio con pompa a vuoto, perchè si riesce a diluire notevolmente il contenuto di gas rimanente nel riduttore già prima di aprire la valvola della bombola, mentre con il lavaggio a pressione l'ossigeno e altri componenti gassosi presenti nel riduttore vengono compressi e possono reagire con la miscela gassosa (p.es. NO con O<sub>2</sub>) formando dei composti che potrebbero contaminare il riduttore e i tubi connessi ad esso.*

 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<h1>Procedure QA/QC</h1> <h2>RRQA</h2> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.3
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 697 DI 20
<b>Gestione dei campioni di riferimento gassosi</b>		

#### 10.2.1 A Lavaggio con pompa a vuoto

1. Dopo aver montato il riduttore di pressione si attacca una pompa a vuoto al tubo di uscita del riduttore di pressione
2. si fa partire la pompa
3. si apre la valvola di chiusura
4. si apre leggermente la valvola a spillo (se necessario per velocizzare il vuoto)
5. si apre il riduttore (di solito basta un unico giro)
6. si fa andare in vuoto l'intero sistema di prelievo gas (riduttore, tubo, ecc.)
7. aspettare un tempo necessario per evacuare bene il riduttore (di solito almeno un minuto) e chiudere il riduttore
8. aprire lentamente la valvola della bombola in modo tale che la pressione nello stadio primario del riduttore non salga fino alla pressione contenuta nella bombola (con una bombola contenente 150 bar si fa salire la pressione p.es. fino a 80 bar per poi chiudere velocemente la valvola della bombola
9. far fuoriuscire il gas con la pompa a vuoto evacuando nuovamente il riduttore (per almeno 20 secondi)
10. ripetere la procedura a partire dal punto 6 fino al punto 9 per almeno altre 3 volte, facendo però salire la pressione del gas fino alla pressione del gas contenuto nella bombola
11. dopo aver espulso 4 volte gas di taratura si ripete la procedura a partire dal punto 6 fino al punto 8 non chiudendo la valvola della bombola, ma chiudendo la valvola di chiusura all'uscita del riduttore e abbassando del tutto la pressione del riduttore.
12. Adesso il sistema di prelievo è pronto all'uso.

#### 10.2.2 B Lavaggio a pressione (senza pompa a vuoto)

1. Dopo aver montato il riduttore di pressione aprire la valvola di chiusura
2. aprire la valvola a spillo (necessario per velocizzare il deflusso del gas)
3. aprire lentamente il riduttore in modo tale che la pressione nello stadio primario del riduttore non salga fino alla pressione contenuta nella bombola (con una bombola contenente 150 bar si fa salire la pressione p.es. fino a 80 bar per poi chiudere velocemente la valvola della bombola)
4. far fuoriuscire del tutto il gas dal riduttore
5. ripetere la procedura a partire dal punto 3 fino al punto 5 per almeno altre 3 volte, facendo però salire la pressione del gas fino alla pressione del gas contenuto nella bombola

 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<h1>Procedure QA/QC</h1> <h2>RRQA</h2> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.3
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
<b>Gestione dei campioni di riferimento gassosi</b>		Pag. 708 DI 20

6. dopo aver espulso 4 volte gas di taratura si ripete la procedura a partire dal punto 3 fino al punto 4 non chiudendo la valvola della bombola, ma chiudendo la valvola di chiusura all'uscita del riduttore e abbassando del tutto la pressione del riduttore.
7. Adesso il sistema di prelievo gas è pronto all'uso.

**Nota:** dopo la procedura di lavaggio il sistema di prelievo gas è in pressione e se collegato all'analizzatore potrebbe danneggiarlo anche se presente un sistema a bypass. Si raccomanda quindi, prima di collegare un analizzatore di aprire la valvola di chiusura e far uscire il gas in pressione.

## 11. MATERIALI E PROCEDURE PER L'UTILIZZO DELLE LINEE DI PRELIEVO DELLE MISCELE GASSOSE GENERATE A PERMEAZIONE

### 11.1 Scelta dei materiali

#### a. Tubi

- BTX: si consiglia l'utilizzo di tubi in acciaio INOX oppure PFA, possibilmente di diametro piccolo.

Nota: è sconsigliato usare tubi in PTFE, che necessitano di tempi di passivazione lunghi e di tempi di risposta di misura molto elevati soprattutto per gli Xileni.

- SO<sub>2</sub> / NO<sub>2</sub>: si consiglia l'utilizzo di tubi in PFA

Nota: in alternativa è possibile usare tubi in PTFE colorato (possibilmente di colori scuri), che però necessitano di tempi di passivazione più lunghi e il tempo di risposta di misura è più elevato.

#### b. Raccordi da avvitare oppure raccordi rapidi

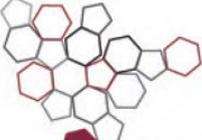
- si consiglia l'uso di raccordi in PFA, INOX, PVDF oppure PTFE

### 11.2 Gestione del sistema di permeazione

Il sistema di permeazione va acceso almeno qualche ora prima (consigliabile un giorno prima) dell'utilizzo, soprattutto per i componenti di BTX.

Note:

- Sarebbe consigliabile non spegnere mai il permeatore.

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	<h1>Procedure QA/QC</h1> <h2>RRQA</h2> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.3
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 719 DI 20
<b>Gestione dei campioni di riferimento gassosi</b>		

- *Se il tubo a permeazione viene utilizzato costantemente si ha la possibilità di pesare i tubi e misurare la differenza di peso per calcolare annualmente la "permeation rate".*
- *Il forno a permeazione andrebbe scaldato e lavato in continuazione senza interruzione.*
- *In un permeatore ideale il flusso di lavaggio rimane costante tutto l'anno anche al variare del flusso totale.*
- *Se si intende spegnere il permeatore per più di qualche minuto, allora sarebbe meglio estrarre il tubo / i tubi di permeazione dal forno per evitare che il gas contenuto nel tubo di permeazione inquina il sistema di diluizione e ciò comporterebbe tempi lunghi di stabilizzazione al successivo utilizzo.*
- *Per prolungare la vita dei tubi a permeazione non utilizzati questi possono essere conservati in un frigorifero, all'interno di un contenitore stagno.*
- *Il rate di permeazione varia in funzione della temperatura del forno. E' fondamentale che la temperatura del forno sia stabile poiché un aumento della temperature di solo 1°C può aumentare la "permeation rate" di ca. 10%. si tenga conto che il rate di permeazione non è lineare con la temperatura*

## 12. MATERIALI E PROCEDURE PER L'UTILIZZO DELLE LINEE DI PRELIEVO UTILIZZATE CON I GENERATORI DI OZONO

### 12.1 Scelta dei materiali

#### a. Tubi

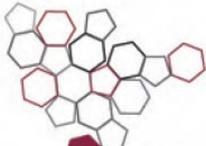
- Ozono: si consiglia l'utilizzo di tubi in PFA. In alternativa è possibile usare tubi in PTFE, che però necessitano di tempi di passivazione lunghi e il tempo di risposta di misura è più elevato.

Nota: *per Ozono NON usare mai tubi in acciaio INOX!*

#### b. Raccordi da avvitare o raccordi rapidi

- si consiglia l'uso di raccordi in PFA, PVDF oppure PTFE.

Nota: *per Ozono NON usare mai raccordi in acciaio INOX!*

 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<p><b>Procedure QA/QC RRQA</b></p> <p><b>GdL3bis</b></p>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.3
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
<b>Gestione dei campioni di riferimento gassosi</b>		Pag. 20 DI 20

### 12.2 Gestione del sistema di generazione Ozono

Accendere il generatore di Ozono possibilmente almeno qualche ora prima dell'utilizzo. Generare una concentrazione alta (es. 400 ppb) e passivare il generatore, i tubi e i filtri utilizzati per il collegamento agli strumenti da tarare. È importante che i filtri siano puliti.

## 13. ALLEGATI

Allegato 1: "Mod.IO.3bis.3.01 registro verifiche bombola periodiche"

Allegato 2: "Mod.IO.3bis.3.02 elenco verifiche"

## Allegato 1: Mod.I0.3bis.3.01 registro verifiche bombola periodiche

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>		Procedure DA/OC RRDA GdL3bis				Istruzione operativa: I0.3.bis.3				
						Mod. I0.3bis.3.01				
		<b>Registro verifiche bombola periodiche</b>				Revisione: 00				
						Data emissione: 25/01/2018				
Pag.1 Di 1										
<b>bombola MARCA sn.xxxxx (data di produzione yy/YY/yyyy / data di scadenza stabilità zz/zz/zzz)</b>										
sito utilizzo (se fisso) / nome rete	Laboratorio rete ARPA/APPA		stazione ARPA AAA		stazione ARPA AAA		stazione ARPA AAA		stazione ARPA BBB	
Nota: verifica / installazione	prima verifica		installazione		verifica semestrale		disinstallazione per verifica		installazione	
data di installazione / disinstallazione	29/05/2016		20/06/2016				15/05/2017		20/01/2017	
nome del tecnico che ha eseguito l'installazione										
conc. nominale NO / NOx (ppb)	800	800			795	796	775	777		
conc. verificata NO / NOx (ppb)	<b>795</b>	<b>796</b>			<b>775</b>	<b>777</b>	<b>730</b>	<b>732</b>		
conc. verificata NO2 (ppb)	<b>1</b>		<b>0</b>		<b>2</b>		<b>2</b>		<b>0</b>	
differenza dalla conc. Nominale di NO / NOx	<b>0,6%</b>	<b>0,5%</b>			<b>2,5%</b>	<b>2,4%</b>	<b>5,8%</b>	<b>5,8%</b>		
incertezza conc. verificata U (2 Sigma) (%)	1,7 % ( $\pm \pm 13,9$ ppb)				1,8 % ( $\pm \pm 14,7$ ppb)		1,8 % ( $\pm \pm 14,7$ ppb)			
pressione bombola (bar)	160 bar		156 bar		122 bar		60 bar		40 bar	
data della verifica	<b>30/05/2016</b>				<b>22/11/2016</b>		<b>16/05/2017</b>			
stazione / sito della verifica	Laboratorio Rif. Rete ARPA/APPA				stazione ARPA AAA		stazione ARPA AAA			
analizzatore utilizzato per la verifica (marca, modello, matricola)	THERMO TEI 42i Nox Nr.				Horiba APNA370 Nox Nr.		Horiba APNA370 Nox Nr.			
campione di riferimento utilizzato per la taratura (s.n. bombola + n° certif.										
incertezza campione di riferimento U (2 Sigma) (%)	1,4%				1,5%		1,5%			
nome del tecnico responsabile per la verifica										

## Allegato 2: "Mod.I0.3bis.3.02 elenco verifiche"

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>		Procedure QA/QC RRQA GdI.3bis  <b>Elenco verifiche bombola</b>		Istruzione operativa: I0.3bis.3										
				Mod. I0.3bis.3.02										
				Revisione: 00										
				Data emissione: 25/01/2016										
Pag. 1 di 1														
bombola MARCA sn.00000 (data di produzione yy/YY/yyyy / data di scadenza stabilita zz/zz/zz)														
	Nota verifica	conc. nominale NO / NOx (ppb)	conc. verificata NO / NOx (ppb)	conc. verificata NO2 (ppb)	differenza dalla conc. Nominale di NO / NOx	esito verifica	incertezza conc. verificata U (2 Sigma) (%)	pressione bombola (bar)	data della verifica	stazione / sito della verifica	analizzatore utilizzato per la verifica	campione di riferimento utilizzato per la taratura (s/n bombola + nr certif.	incertezza campione di riferimento U (2 Sigma) (%)	nome del tecnico responsabile per la verifica
1	prima verifica	800 / 800	795 / 796	1 ppb	0,6 % 0,5 %	OK	1,7 % (± ±13,9 ppb)	160 bar	30/05/2016	Laboratorio Rif. Rete ARPA/APPA	THERMO TEI 421 Nux Nr.		1,4%	
2	verifica semestrale	800 / 800	793 / 795	2 ppb	0,9 % 0,6 %	OK	1,8 % (± ±14,7 ppb)	122 bar	22/11/2016	stazione ARPA AAA	Horiba APNA370 Nux Nr.		1,5%	
3	verifica	800 / 800	789 / 791	2 ppb	1,4 % 1,2%	OK	1,8 % (± ±14,7 ppb)	60 bar	16/05/2017	Laboratorio Rif. Rete ARPA/APPA	Horiba APNA370		1,5%	

## 7. CONTROLLI DI QA/QC PER CAMPIONATORI GRAVIMETRICI DI $PM_{10}$ E $PM_{2,5}$ - ISTRUZIONE OPERATIVA IO.3BIS.4



Sistema Nazionale  
per la Protezione  
dell'Ambiente

# Procedure QA/QC RRQA

GdL3bis

Istruzione Operativa

Cod.: IO.3bis.4

Revisione: 00

Data emissione: 25/01/2018

Pag. 76 DI 10

## Controlli di QA/QC per campionatori gravimetrici di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>

<b>1. SCOPO</b> .....	<b>2</b>
<b>2. CAMPO DI APPLICAZIONE</b> .....	<b>2</b>
<b>3. RIFERIMENTI</b> .....	<b>2</b>
<b>4. MODALITÀ OPERATIVE</b> .....	<b>3</b>
<b>4.1 Materiali e campioni</b> .....	<b>3</b>
<b>4.2 Caratteristiche del flussimetro campione e relativa taratura</b> .....	<b>3</b>
4.2.1 Criteri di accettabilità della taratura del flussimetro campione.....	4
4.2.2 Campione di riferimento per la temperatura e la pressione ambientale.....	5
<b>4.3 Controllo e taratura dei sensori e della portata dei campionatori</b> .....	<b>5</b>
4.3.1 Operazioni preliminari sul campionatore e sul flussimetro.....	6
4.3.2 Controllo dei sensori di temperatura e pressione ambientale.....	6
4.3.2.1 Criteri di accettabilità del controllo dei sensori ambientali.....	6
4.3.3 Controllo della portata.....	7
4.3.3.1 Criteri di accettabilità del controllo della portata.....	7
4.3.3.2 Criteri di accettabilità del controllo dei sensori ambientali.....	8
<b>4.4 Controllo di tenuta della linea di campionamento</b> .....	<b>8</b>
<b>4.5 Manutenzione dei campionatori</b> .....	<b>8</b>
<b>4.6 Registrazione e sicurezza dei dati</b> .....	<b>9</b>
<b>5. ALLEGATI</b> .....	<b>9</b>
<b>APPENDICE 1: ESEMPIO DI REGOLAZIONE DEI SENSORI E DELLA PORTATA DEI CAMPIONATORI: IL CASO DEI CAMPIONATORI TECORA</b> .....	<b>10</b>

Rev.	del	NOTE
00		Prima emissione

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	<h1>Procedure QA/QC</h1> <h2>RRQA</h2> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.4
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 77 DI 10
<h2>Controlli di QA/QC per campionatori gravimetrici di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub></h2>		

### 1. SCOPO

La presente istruzione operativa descrive i controlli di QA/QC da effettuare sui campionatori di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub> conformi al metodo di riferimento definito dalla norma UNI EN 12341:2014. I controlli periodici descritti da questa procedura sono quelli previsti dal manuale ISPRA n.108/2014 *“Linea guida per le attività di assicurazione/controllo qualità (QA/QC) per le reti di monitoraggio della qualità dell’aria ambiente, ai sensi del D.Lgs 155/2010 come modificato dal D.Lgs 250/2012”* e dal D.M. 30/3/2017.

### 2. CAMPO DI APPLICAZIONE

La presente istruzione operativa si applica ai campionatori di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub> utilizzati per il metodo di riferimento gravimetrico UNI EN12341:2014 in dotazione alle reti di monitoraggio della qualità dell’aria implementate a livello regionale ai fini dell’applicazione a livello nazionale del D.Lgs. n.155/2010 di recepimento della Direttiva 2008/50/CE. La presente istruzione si applica sia ai campionatori rilocabili in siti differenti che a quelli installati permanentemente nelle stazioni delle reti di monitoraggio. E’ possibile applicare la presente istruzione anche a campionatori gravimetrici che lavorano a portata differente da quella di 2,3 m<sup>3</sup>/h (38,33 L/min) del metodo di riferimento. Non si applica agli analizzatori di PM che utilizzano metodi di misura automatici.

I controlli di QA/QC devono essere effettuati per assicurare che le incertezze di misura associate ai risultati delle misure degli inquinanti gassosi conservino la conformità agli obiettivi di qualità previsti dal D.lgs. 155/2010, durante il monitoraggio in continuo.

Nei paragrafi successivi sono descritti i controlli da effettuare, la relativa frequenza minima di esecuzione, i criteri di azione e l’azione correttiva da eseguire. Tali attività devono essere effettuate in conformità ai requisiti della UNI EN ISO/IEC 17025:2005 almeno per quanto riguarda i seguenti punti: a) 5.2 relativo alla qualificazione e formazione del personale, da applicare agli operatori cui sono affidate le attività di controllo della qualità; b) 5.5 apparecchiature utilizzate; c) 5.6 riferibilità dei risultati; d) 5.4.6 valutazione dell’incertezza di misura; e) 5.4.7 tenuta sotto controllo dei dati.

Nel caso in cui il gestore subappalti ad una ditta esterna la taratura e la verifica della taratura della strumentazione, questa dovrà operare in conformità ai requisiti della ISO 9001 per quanto riguarda l’organizzazione e la tenuta della documentazione e ai requisiti sopra riportati della norma UNI EN ISO17025 per le attività da effettuare sulla strumentazione di rete. Le ARPA/APPA effettuano verifiche ispettive di seconda parte per verificare che la ditta operi in conformità alla ISO 17025 per i requisiti sopra indicati.

### 3. RIFERIMENTI

- UNI EN 12341:2014 “Aria ambiente - Metodo gravimetrico di riferimento per la determinazione della concentrazione in massa di particolato sospeso PM<sub>10</sub> o PM<sub>2,5</sub>”;

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	<h2>Procedure QA/QC RRQA</h2> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: I0.3bis.4
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 3 DI 10
<h2>Controlli di QA/QC per campionatori gravimetrici di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub></h2>		

- manuale ISPRA n.108/2014 "*Linea guida per le attività di assicurazione/controllo qualità (QA/QC) per le reti di monitoraggio della qualità dell'aria ambiente, ai sensi del D.Lgs 155/2010 come modificato dal D.Lgs 250/2012.*
- D.M. 30/3/2017 Procedure di garanzia di qualità per verificare il rispetto della qualità delle misure dell'aria ambiente, effettuate nelle stazioni delle reti di misura
- Manuali d'uso dei campionatori
- Manuali d'uso dei flussimetri campioni per la taratura della portata

#### 4. MODALITÀ OPERATIVE

##### 4.1. Materiali e campioni

- Flussimetro campione di riferimento per la taratura della portata nel campo consigliato 10-50 L/min dotato di sensori di temperatura e pressione ambientale; il flussimetro e i sensori devono essere dotati di certificato di taratura emesso da centri di taratura riconosciuti nell'ambito del mutuo riconoscimento ( es. Accredia-LAT o altri);
- Flussimetro campione di lavoro per la taratura della portata nel campo 10-50 L/min dotato di sensori di temperatura e pressione ambientale
- Eventuale PC e software per la registrazione dei dati dei flussimetri
- In alternativa campione primario di temperatura e campione primario di pressione

##### 4.2. Caratteristiche del flussimetro campione e relativa taratura

I flussimetri campione da utilizzare per la taratura della portata dei campionatori gravimetrici di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub> devono operare nel campo di portata tra 10 e 50 L/min.

Quelli attualmente più diffusi nelle reti di monitoraggio misurano la portata volumetrica nel campo di misura tra 0 e 50 L/min di un campionatore di PM utilizzando un trasduttore di pressione che determina la caduta di pressione causata dall'aspirazione attraverso il tubo di Venturi. Il segnale del trasduttore di pressione viene inviato al microprocessore e viene elaborato tramite un algoritmo insieme ai dati di pressione barometrica e di temperatura ambiente. I sensori di temperatura e pressione ambientale sono in genere integrati nello strumento. E' opportuno che lo strumento mostri in tempo reale la portata volumetrica alle condizioni ambiente e alle condizioni standard, la pressione barometrica, la temperatura ambiente ed il valore di temperatura della eventuale sonda di misura esterna. In alcuni casi è possibile registrare i dati misurati con il flussimetro tramite l'uso di apposito software.

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	<h2>Procedure QA/QC</h2> <h3>RRQA</h3> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: 10.3bis.4
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 4 DI 10
<h2>Controlli di QA/QC per campionatori gravimetrici di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub></h2>		

Il flussimetro campione deve essere sottoposto alle operazioni di manutenzione previste dal produttore.

La taratura dello strumento deve essere eseguita presso centri di taratura accreditati da firmatari degli accordi di mutuo riconoscimento EA o ILAC in accordo alla ISO 17025. La taratura dello strumento deve essere eseguita sul sensore di temperatura, sul sensore di pressione e sulla misura della portata su differenti punti per ogni grandezza.

La taratura sulla misura della portata nel campo di misura dello strumento deve essere eseguita su almeno 3/5 punti di cui uno intorno a 38,3 l/min ed uno a circa 16,6 l/min, rappresentativi delle portate di funzionamento dei campionatori di PM.

La taratura del sensore di temperatura deve essere eseguita su almeno 5 punti di misura equidistanti nel campo di misura tra -10 e 40°C.

La taratura del sensore di pressione deve essere eseguita su almeno 5 punti equidistanti nel campo di misura tra 600 e 1020hPa.

Si consiglia che il certificato di taratura ACCREDIA o equivalente sia rinnovato ogni 2 anni.

#### 4.2.1 Criteri di accettabilità della taratura del flussimetro campione

Ai fini dell'utilizzo del flussimetro come campione per le tarature, l'incertezza estesa risultante dal certificato di taratura sulla misura della portata, sulla misura della temperatura ambiente e sulla pressione ambiente deve rispettare le prescrizioni fissate nel paragrafo 7 della norma EN12341:2014 e nei paragrafi 3.3.3.3 e 3.3.3.5 del DM 30/3/2017 e in particolare deve essere pari a:

- per la portata:  $\leq 1\%$  alle condizioni di laboratorio
- per la temperatura ambiente:  $\leq 1,5^\circ\text{C}$
- per la pressione ambiente:  $\leq 0,5\text{ kPa}$

Ai fini del solo controllo periodico (verifica della taratura) della portata è ammesso l'utilizzo di un flussimetro campione di riferimento con incertezza estesa sulla portata  $\leq 2\%$  come previsto nel paragrafo 7.6 della norma EN12341:2014 e nel paragrafo 3.3.3.4 del DM 30/3/2017.

*E' possibile utilizzare un flussimetro campione di lavoro esclusivamente per i controlli periodici con frequenza diversa da quella prevista; in questo caso l'incertezza estesa sulla portata deve rispettare le prescrizioni fissate nel paragrafo 7.6 della norma EN12341:2014 e nel paragrafo 3.3.3.4 del DM e deve pertanto essere  $\leq 2\%$ . Il flussimetro campione di lavoro può essere tarato per confronto con il flussimetro di riferimento dall'unità che effettua i controlli di QA/QC.*

Si deve mantenere apposita registrazione della verifica della conformità delle incertezze riportate nel certificato di taratura e di chi l'ha effettuata.

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	<b>Procedure QA/QC</b>  <b>RRQA</b>  <b>GdL3bis</b>	Istruzione Operativa
		Cod.: I0.3bis.4
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 5 DI 10
<b>Controlli di QA/QC per campionatori gravimetrici di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub></b>		

Si precisa che durante l'utilizzo del flussimetro campione di riferimento le letture della portata dovranno essere corrette per lo scostamento rispetto ai campioni di riferimento utilizzati dal centro di taratura Accredia e riportati nel certificato di taratura. Ad esempio si può correggere per il fattore correttivo calcolato dai valori riportati sul certificato Accredia del flussimetro campione tramite la seguente equazione:

$$f_c = \frac{qvr}{qvm}$$

Dove qvr = portata volumetrica di riferimento del certificato Accredia misurata dal laboratorio di taratura

qvm = portata volumetrica misurata dal flussimetro di riferimento in taratura

In alternativa è possibile correggere le letture del flussimetro campione di riferimento sottraendo/sommando direttamente lo scostamento riportato nel certificato di taratura Accredia.

E' consigliato che il gestore della rete effettui dei controlli intermedi (tra due tarature Accredia) atti a verificare nel tempo l'idoneità all'uso del flussimetro.

#### 4.2.2. Campioni di riferimento per la temperatura e la pressione ambientale

Per il controllo dei sensori di temperatura e pressione ambientale dei campionatori gravimetrici è possibile utilizzare qualsiasi altra tipologia di campione di riferimento (non integrati nel flussimetro di riferimento) purché dotati di certificato di taratura Accredia o equivalente i cui valori di incertezza estesa rispettino i criteri di accettabilità riportati al paragrafo 4.2.1.

### 4.3. Controllo e taratura dei sensori e della portata dei campionatori

Il controllo dei sensori di temperatura e pressione e della portata dei campionatori installati permanentemente in stazioni di monitoraggio deve essere eseguito con frequenza almeno trimestrale o dopo ogni intervento di manutenzione correttiva a seguito di malfunzionamento/guasto. Per i campionatori rilocabili in siti differenti deve essere effettuato dopo ogni riposizionamento o dopo ogni intervento di manutenzione correttiva a seguito di malfunzionamento/guasto. La taratura dei sensori e della portata dei campionatori deve essere eseguita con frequenza almeno annuale.

 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<p><b>Procedure QA/QC RRQA</b></p> <p><b>GdL3bis</b></p>	Istruzione Operativa
		Cod.: I0.3bis.4
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 6 DI 10
<p><b>Controlli di QA/QC per campionatori gravimetrici di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub></b></p>		

#### 4.3.1. Operazioni preliminari sul campionatore e sul flussimetro

Prima di iniziare qualsiasi operazione accertarsi che il campionatore sia a regime (accesso e funzionante da almeno 30 minuti) al flusso voluto.

Posizionare il flussimetro campione nelle vicinanze del campionatore gravimetrico almeno dieci minuti prima di eseguire la misura ed accenderlo affinché lo strumento avvii l'autodiagnosi e raggiunga l'equilibrio termico con l'ambiente nel quale il campionatore deve essere verificato/tarato.

La posizione (orizzontale o verticale) del flussimetro al momento dell'accensione deve essere mantenuta per tutto il periodo di misura. L'eventuale cambiamento di posizione può comportare infatti errori nella misura della portata dovuta ad alterazioni della misura di pressione. Qualora si utilizzi una sonda di temperatura collegata esternamente al flussimetro, questa deve essere posizionata vicino al sensore di temperatura ambientale del campionatore. Dopo il periodo di stabilizzazione procedere al controllo dei sensori di temperatura e pressione ambientale. Solo dopo il controllo dei sensori con esito positivo si può procedere al controllo della portata.

#### 4.3.2. Controllo dei sensori di temperatura e pressione ambientale

Dopo la stabilizzazione ed aver posizionato l'eventuale sensore esterno di temperatura vicino a quello del campionatore, eseguire la verifica dei sensori di temperatura e pressione ambientale del campionatore con quelli del flussimetro campione nel modo seguente. Effettuare la lettura della temperatura e della pressione sul campione contemporaneamente alla lettura della temperatura e della pressione indicata sul display del campionatore. Registrare i dati misurati nell'apposito Modulo I0.3bis.4.1 e verificare che rispetti i criteri di accettabilità. Con le stesse modalità dovrebbe essere verificato anche il sensore di temperatura sul filtro se facilmente accessibile in campo.

##### 4.3.2.1. Criteri di accettabilità del controllo dei sensori ambientali

Verificare che lo scostamento della temperatura e della pressione ambientale indicate dal campionatore rispetto a quelle di riferimento indicate dal campione non sia superiore rispettivamente a  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  e a  $\pm 1\text{ kPa}$  come richiesto dalla norma EN12341:2014 e dal paragrafo 3.3.3.2 del DM 30/3/2017. In caso negativo si devono appurare i motivi dello scostamento ed effettuare una nuova taratura/regolazione dei sensori del campionatore come indicato nel manuale del fabbricante.

In appendice 1 è riportata come esempio la procedura per la regolazione/taratura dei sensori dei campionatori di marca TCR Tecora.

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	<b>Procedure QA/QC</b>  <b>RRQA</b>  <b>GdL3bis</b>	Istruzione Operativa
		Cod.: I0.3bis.4
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 7 DI 10
<b>Controlli di QA/QC per campionatori gravimetrici di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub></b>		

#### 4.3.3. *Controllo della portata*

Il controllo della portata istantanea deve essere eseguito solo a valle del controllo con esito positivo dei sensori di temperatura e pressione del campionatore, qualora questi siano utilizzati per la regolazione e il mantenimento della costanza del flusso di aspirazione, e dopo almeno 30 minuti di funzionamento del campionatore alla portata da controllare. Per i campionatori rilocabili il controllo della portata deve essere effettuato dopo il test di tenuta pneumatica.

Per effettuare il controllo della portata istantanea è necessario installare la testa di misura del flussimetro campione sulla sonda di prelievo del campionatore sostituendola alla testa di campionamento per il PM<sub>10</sub> e/o PM<sub>2,5</sub>. Attendere che il flusso d'aria del campionatore si sia stabilizzato. Eseguire la verifica nel modo seguente: effettuare almeno 5 letture della portata sul flussimetro campione intervallate da almeno 1 minuto e registrarle nell'apposito modulo I0.3bis.4.1. E' facoltativa la registrazione anche della portata indicata contemporaneamente sul display del campionatore. Calcolare il valore medio delle 5 letture del campione e correggerlo per il fattore correttivo calcolato dai valori riportati nel relativo certificato di taratura Accredia come riportato al paragrafo 4.2.1

##### 4.3.3.1. *Criteri di accettabilità del controllo della portata*

Verificare che lo scostamento del flusso medio, così calcolato a partire dalle misure indicate dal flussimetro campione, rispetto a quella nominale per il corretto funzionamento del campionatore (38,33 l/min indicato dal fabbricante per il corretto funzionamento della testa di prelievo), non sia superiore al  $\pm 5\%$  come richiesto dalla norma EN12341:2014 e dal paragrafo 3.3.3.4 del DM 30/3/17. In caso negativo si devono appurare i motivi dello scostamento e ad esempio verificare che non ci siano perdite lungo la linea di campionamento e ripetere la prova. Qualora l'esito della prova sia ancora superiore al criterio di accettabilità si deve procedere ad un intervento di manutenzione effettuato dall'assistenza tecnica e a una nuova taratura del regolatore di flusso del campionatore come indicato nel manuale del fabbricante.

In appendice 1 è riportata come esempio la procedura per la regolazione della portata dei campionatori di marca TCR Tecora.

Anche se non esplicitamente richiesto dalla norma EN12341:2014 o dal DM 30/3/2017 è possibile effettuare ulteriori verifiche:

- 1) verificare la costanza della portata istantanea del campionatore dal calcolo del coefficiente di variazione percentuale delle 5 misure effettuate con il flussimetro campione: è consigliabile che tale valore sia inferiore al 5%.

 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<h2>Procedure QA/QC RRQA</h2> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: 10.3bis.4
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 8 DI 10
<h3>Controlli di QA/QC per campionatori gravimetrici di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub></h3>		

- 2) Verificare lo scostamento tra la media delle letture della portata istantanea effettuate con il flussimetro campione e la media di quelle indicate dal display del campionatore: è consigliabile che non differiscano per più del 5%
- 3) Verificare la costanza della portata sulle 24 ore che viene registrata in genere dal campionatore stesso tramite il calcolo del coefficiente di variazione percentuale che è consigliabile sia inferiore al 2%

#### 4.3.3.2. Verifica del volume campionato

Annualmente è opportuno effettuare una verifica del contatore volumetrico interno al campionatore per confronto con un contatore esterno dotato di certificato di taratura Accredia o equivalente. Lo scostamento sul volume misurato deve essere inferiore al 2%.

#### 4.4. Controllo di tenuta della linea di campionamento

Il controllo di tenuta pneumatica della linea di campionamento, comprensiva dei filtri, deve essere effettuata con la periodicità e le prescrizioni indicate dal fabbricante per i campionatori installati permanentemente nelle stazioni di monitoraggio. Per i campionatori rilocabili in siti differenti il test di tenuta deve essere effettuato dopo ogni riposizionamento e prima della verifica della portata se le sonde di campionamento vengono smontate per il trasferimento.

Una volta l'anno si deve effettuare un test in cui si raggiunga una caduta di pressione di almeno il 75% di quella massima prevista dal fabbricante.

#### 4.5. Manutenzione dei campionatori

La periodicità delle operazioni di manutenzione viene definita in base alle informazioni fornite dal fabbricante e in funzione del numero di campioni prelevato. Le operazioni che richiedono lo smontaggio della testa di campionamento devono avvenire con lo strumento spento, e senza cassette filtranti in posizione di campionamento.

Regolarmente si procede alla pulizia degli ugelli impattatori e della superficie d'impatto della testa di campionamento selettiva. La superficie d'impatto deve essere ricoperta con uno strato sottile di grasso siliconico. La pulizia e l'ingrassaggio devono essere effettuate almeno ogni 30 prelievi per il PM<sub>10</sub> e 15 per il PM<sub>2,5</sub>. Se la concentrazione di PM è elevata si procede alla pulizia e ingrassaggio con frequenza maggiore (ad es. ogni 10 prelievi) che deve essere determinata dal gestore della rete. Qualora al controllo la superficie di impatto risultasse poco sporca sarà sufficiente ruotarla per esporre all'uscita degli ugelli una superficie pulita.

 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<h1>Procedure QA/QC</h1> <h2>RRQA</h2> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: IO.3bis.4
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag. 9 DI 10
<h2>Controlli di QA/QC per campionatori gravimetrici di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub></h2>		

Durante l'assemblaggio della testa è buona norma stendere un velo di grasso siliconico sui filetti e negli innesti, questo garantirà una maggiore durata delle guarnizioni O-ring e renderà il montaggio più agevole.

Una volta ogni sei mesi è opportuno procedere alla pulizia del tubo che unisce la testa di campionamento con il corpo dello strumento campionatore.

La manutenzione preventiva della pompa deve essere effettuata con gli intervalli previsti dal fabbricante.

L'avvenuta manutenzione deve essere registrata in un modulo come ad esempio quello allegato alla presente istruzione modulo "Registro manutenzione esterna"

#### 4.6. Registrazione/sicurezza dei dati

I dati numerici prodotti nell'esecuzione delle operazioni di cui ai paragrafi precedenti e le successive elaborazioni, vanno adeguatamente gestiti per prevenire la loro modifica accidentale, per preservarne l'integrità durante le elaborazioni e successivamente archiviati prendendo i provvedimenti necessari per la loro sicurezza e rintracciabilità nel tempo secondo quanto previsto dal sistema di gestione della qualità del gestore della rete.

### 5. ALLEGATI

**Allegato 1: Mod.IO.3bis.4.01** - registro controllo sensori e portata

**Allegato 2: Mod.IO.3bis.4.02** "Registro degli interventi di manutenzione e taratura".

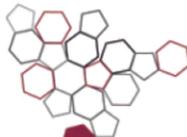
 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<h2>Procedure QA/QC</h2> <h3>RRQA</h3> <h3>GdL3bis</h3>	Istruzione Operativa
		Cod.: 10.3bis.4
		Revisione: 00
		Data emissione: 25/01/2018
		Pag.10 DI 10
<h2>Controlli di QA/QC per campionatori gravimetrici di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub></h2>		

### APPENDICE 1: ESEMPIO DI REGOLAZIONE DEI SENSORI E DELLA PORTATA DEI CAMPIONATORI: IL CASO DEI CAMPIONATORI TECORA

La sequenza di operazioni da effettuare per la taratura dei sensori di temperatura, pressione e flusso ambientale è la seguente:

- 1) accendere lo strumento flussimetro campione e posizionarlo come descritto al paragrafo 5.3.3 precedente. Posizionare il sensore di temperatura di riferimento del flussimetro campione vicino al sensore di temperatura ambientale del campionatore. Lasciare stabilizzare la lettura per alcuni minuti.
- 2) Dopo la stabilizzazione, dal menu principale del campionatore accedere all'opzione <6> IMPOSTAZIONI e quindi selezionare il tasto <3> "Cal. Temperature"; inserire la Password e quindi selezionare <1> Temp. Ambiente; dopo qualche istante verrà visualizzata la temperatura misurata dallo strumento che dovrà essere confrontata con quella riportata dal flussimetro campione e nel caso vi sia una differenza superiore a  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  si inserirà attraverso la tastiera del campionatore il valore riportato dal flussimetro. Premendo ENTER due volte si uscirà dalla taratura del sensore di temperatura.
- 3) Dal menu principale accedere all'opzione <6> IMPOSTAZIONI e quindi selezionare il tasto <2> "Cal. Pressioni", inserire la Password e quindi selezionare <1> Press. Ambiente. Dopo qualche istante verrà visualizzata la pressione misurata dallo strumento che dovrà essere confrontata con quella riportata dal flussimetro campione e nel caso vi sia una differenza superiore  $\pm 1$  kPa sarà sufficiente inserire attraverso la tastiera del campionatore il valore del riferimento; premendo ENTER due volte si uscirà dalla taratura del sensore di pressione.
- 4) Effettuare il controllo della portata attivando dal menù TEST l'opzione "Flusso automatico" ed introducendo il valore di portata richiesto. Dopo stabilizzazione per almeno 30 min procedere con il controllo della portata come descritto al paragrafo 4.3.3 precedente. Qualora l'esito del controllo sia negativo procedere alla taratura nel modo seguente. Con il flussimetro in posizione di misura dal menu principale accedere all'opzione <6>, IMPOSTAZIONI e quindi selezionare il tasto <4> (Cal gas meter) e dare ENTER; inserire la password richiesta e dare ENTER; compare la schermata con 2 righe riportanti i flussi di 2 e 10 L/min con a fianco i rispettivi coefficienti (di solito vicini a 1.00); per aumentare il flusso diminuire i coefficienti e viceversa per diminuire il flusso aumentare i coefficienti, modificando la seconda cifra decimale di una unità alla volta; con il cursore sulla seconda riga premere il tasto ENTER per accedere ad altri due coefficienti per i 20 e i 30 L/min e cambiare anche questi. Modificare i coefficienti in modo che la portata letta sul flussimetro sia pari a 38,33 L/min. Solitamente i quattro coefficienti vanno impostati tutti con lo stesso valore; infine per uscire dal menu premere MENU (non ENTER altrimenti non li tiene in memoria)

Allegato 1: Mod.I0.3bis.4.01 - registro controllo sensori e portata

 <p>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</p>	Procedure QA/QC RRQA GdL3bis		Istruzione operativa: I0.3.bis.4	
			Mod.I0.3bis.4.01	
	Controlli di QA/QC per campionatori di PM		Revisione: 00	
			Data emissione: 25/01/2018	
controllo sensori ambientali e portata				
<b>Strumento sotto esame:</b>				
Produttore:		Modello:		matricola N:
volume al contatore:		portata nominale		<b>38,33</b>
<b>sito di installazione:</b>				
<b>campione di riferimento</b>				
Produttore:		Modello:		matricola N:
Produttore:		Modello:		matricola N:
<b>verifica sensore temperatura</b>				
Temperatura °C	lettura campione di riferimento Tref	lettura campionatore Tmis	scostamento	
misura n.1	15	17	-2	
misura n.2	14	17	-3	
misura n.3	15	17	-2	
MEDIA	14,7	17,0	-2,3	
SCARTO TIPO	0,58	0		
CV%	3,9	0		
<b>Differenza massima permessa = ± 3°C</b>		<b>esito</b>	<b>OK</b>	
<b>verifica sensore pressione</b>				
Pressione hPa (mbar)	lettura campione di riferimento Pref	lettura campionatore Pmis	scostamento	
misura n.1	1002	1001	1	
misura n.2	1003	1003	0	
misura n.3	1002	1005	-3	
MEDIA	1002	1003	-0,7	
SCARTO TIPO	0,58	2		
CV%	0,1	0,2		
<b>Differenza massima permessa = ± 10mbar</b>		<b>esito</b>	<b>OK</b>	

portata L/min	lettura campione di riferimento Qref	lettura campionatore Qmis	scostamento %
misura n.1	38,33	38,254	0,20
misura n.2	38,35	38,732	-1,00
misura n.3	38,27	38,561	-0,76
misura n.4	38,52	38,332	0,49
misura n.5	38,43	38,335	0,25
MEDIA	38,38	38,443	-0,5
SCARTO TIPO	0,10	0,20	
CV%	0,25	0,52	
ESITO accettabile se $36,414 \leq Q_{ref} \leq 40,247$	OK		
ESITO accettabile se $15,833 \leq Q_{ref} \leq 16,943$	NON OK		
Istruzioni:	inserire nelle celle gialle i valori misurati in °C per la temperatura, in mbar per la pressione e in L/min per la portata; i dati nelle celle arancioni sono per controllo facoltativo		
	Data:	Operatore:	
	Ora:		

**Allegato 2: Mod.I0.3bis.4. 02** "Registro degli interventi di manutenzione e taratura".

 <p><b>Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente</b></p>	<p><b>Procedure QA/QC – RRQA</b> <b>GdL3bis</b> <b>Registro interventi manutenzione e taratura</b> <b>campionatori</b></p>	<p>Istruzione operativa: I0.3.bis.4 Mod. I0.3bis.4.02 rev.00 Data emissione: 25/01/2018</p>
---	--	---

Data	Operatore	Verifica tenuta Positivo/negativo	Pulizia Testa	Verifiche metrologiche			Taratura Si/no	Note
			Si/no	Controllo portata Positivo/negativo	Controllo temperatura Positivo/negativo	Controllo pressione Positivo/negativo		

Pagina .....di .....

