Delibera n. 137/2021

IL CONSIGLIO SNPA

VISTO l'art. 13 della legge 28 giugno 2016 n. 132 che, al fine di promuovere e indirizzare lo sviluppo coordinato delle attività del Sistema Nazionale a rete per la Protezione dell'Ambiente ha istituito il Consiglio del Sistema nazionale (di seguito Consiglio SNPA), presieduto dal presidente dell'ISPRA e composto dai legali rappresentanti delle agenzie e dal direttore generale dell'ISPRA;

VISTO il Regolamento di funzionamento del Consiglio SNPA approvato con delibera n. 75/2020 del 30 aprile 2020;

VISTO il Programma Triennale SNPA 2018-2020 approvato nella seduta del Consiglio SNPA del 4 aprile 2018;

VISTO il Programma Triennale SNPA 2021-2023 approvato nella seduta del Consiglio SNPA dell'8 aprile 2021 con delibera n. 100/2021;

CONSIDERATO che all'interno del SNPA è emersa la necessità di adottare regole condivise per conseguire obiettivi di razionalizzazione, armonizzazione ed efficacia delle attività e delle informazioni derivanti dalle funzioni assegnate al Sistema dall'art. 3 della l. n. 132/2016;

VISTI l'art. 1, comma 2, del D.M. 30 marzo 2017 del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare "Procedure di garanzia di qualità per verificare il rispetto della qualità delle misure dell'aria ambiente, effettuate nelle stazioni delle reti di misura" e l'art. 17, comma 1-*ter* del decreto legislativo n. 155 del 2010 "Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa" come modificato dal decreto legislativo n. 250 del 2012 che attribuiscono ad ISPRA il compito di adottare apposite linee guida per individuare i criteri diretti a garantire l'applicazione delle procedure di garanzia di qualità (QA/QC) su base omogenea in tutto il territorio nazionale;

CONSIDERATO che la prima raccolta di istruzioni operative armonizzate atte all'implementazione omogenea a livello nazionale delle attività di QA/QC nelle reti di monitoraggio, pubblicata nella linea guida SNPA n. 19/2018 "Procedure operative per l'applicazione e l'esecuzione dei controlli di QA/QC per le reti di monitoraggio della qualità dell'aria" (DOC 35/18 Consiglio SNPA) deve essere ampliata con istruzioni operative che descrivono ulteriori controlli da effettuare sulla strumentazione delle reti di monitoraggio;

CONSIDERATO che nell'ambito del Programma Triennale SNPA 2018-2020 la RR-TEM VI/08 "QA/QC Reti di monitoraggio della qualità dell'aria" coordinata da ISPRA ed afferente al TIC VI "Omogeneizzazione Tecnica" ha predisposto una serie di istruzioni operative armonizzate per l'implementazione omogenea a livello nazionale delle attività di garanzia della qualità (QA/QC) comprensive anche di fogli di calcolo e moduli di registrazione;

VISTO il documento "Procedure operative per l'applicazione e l'esecuzione dei controlli di QA/QC per le reti di monitoraggio della qualità dell'aria - Volume secondo" predisposto dalla RR-TEM VI/08, che integra la Linea Guida SNPA n. 19/2018;

VISTO l'art. 12 del Regolamento del Consiglio SNPA che definisce la rilevanza anche esterna delle deliberazioni del Consiglio e la loro immediata esecutività, fatta salva la possibilità di prevedere nel medesimo provvedimento una diversa efficacia temporale;

VISTA la proposta dei coordinatori del TIC VI;

RITENUTO di adottare il documento proposto;

DELIBERA

1. di approvare il documento "Procedure operative per l'applicazione e l'esecuzione dei controlli di QA/QC per le reti di monitoraggio della qualità dell'aria – Volume secondo", che è parte integrante della presente delibera;
2. ritenere il presente atto, ai sensi dell'art. 12 del predetto Regolamento di funzionamento, immediatamente esecutivo; per il territorio delle Province Autonome di Trento e Bolzano l'atto stesso è applicato nel rispetto delle disposizioni dello statuto di autonomia speciale, delle relative norme di attuazione e della sentenza n. 212/2017 della Corte Costituzionale;
3. di dare mandato ad ISPRA di pubblicare il presente atto sul sito www.snpambiente.it;
4. di dare, altresì, mandato ad ISPRA di dare notizia dell'avvenuta approvazione del presente atto al Ministero della Transizione Ecologica nonché al Presidente della Conferenza delle Regioni e delle Province Autonome.

Roma, 12 luglio 2021

Il Presidente

F.TO

Stefano Laporta

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente

PROCEDURE OPERATIVE PER L'APPLICAZIONE E L'ESECUZIONE DEI CONTROLLI DI QA/QC PER LE RETI DI MONITORAGGIO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA - VOL.2

Delibera del Consiglio SNPA. Seduta del 12.07.2021. Doc. n.137/21

LINEE GUIDA
SNPA | 37 2021

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente

PROCEDURE OPERATIVE PER L'APPLICAZIONE E L'ESECUZIONE DEI CONTROLLI DI QA/QC PER LE RETI DI MONITORAGGIO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA - VOL.2

Delibera del Consiglio SNPA. Seduta del 12.07.2021. Doc. n.137/21

LINEE GUIDA SNPA | **37** 2021

ISBN 978-88-448-1089-4

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 MiTE 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., Andreini B.P., Angiuli L., Baiutti E., Cadoni F., Curci S., De Bortoli A., Fiore M., Ippolito G., Pironi C., Tanganelli G., Tarricone C., Trizio L., 2021. "Procedure operative per l'applicazione e l'esecuzione dei controlli di QA/QC per le reti di monitoraggio della qualità dell'aria – vol. 2". Linee Guida SNPA 37/2021

ISBN 978-88-448-1089-4
© Linee Guida SNPA, 37/2021

Riproduzione autorizzata citando la fonte.

Coordinamento della pubblicazione online:
Daria Mazzella – ISPRA
Copertina:
Elena Porrazzo – Ufficio Grafica ISPRA

Foto di copertina: Damiano Centioli

Dicembre 2021

Abstract
Questo manuale rappresenta una seconda raccolta di istruzioni operative dettagliate, complete di relativi fogli di calcolo e modulistica, che integrano quelle già pubblicate nella linea guida SNPA n.19/2018. Le istruzioni presenti nel manuale sono 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 second collection of standard operating procedures, including specific spreadsheets and forms, that complete the previous Guide Line SNPA n. 19/2018. These procedures are 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)
Bianca Patrizia Andreini (ARPA Toscana)
Lorenzo Angiuli (ARPA Puglia)
Edi Baiutti (ARPA Friuli Venezia Giulia)
Fabio Cadoni (ISPRA)
Savino Curci (Arpa Lombardia)
Alessio De Bortoli (ARPA Veneto)
Michele Fiore (Arpa Sicilia)
Gabriella Ippolito (ARPA Piemonte)
Claudia Pironi (ARPA Emilia Romagna)
Gugliemo Tanganelli (Arpa Toscana)
Claudia Tarricone (ARPA Valle d'Aosta)
Livia Trizio (Arpa Puglia)

Contributi
Paolo D'Auria (ARPA Campania)
Guenther Kerschbaumer (APPA Bolzano)
Alessandro Serci (ARPA Sardegna)
Massimiliano Pescetto (ARPA Liguria)
Anna Crisci (ARPA Basilicata)
Laura Bruno (ARPA Basilicata)
Luca Sartoris (Arpa Piemonte)
Marco Pompei (ARPA Umbria)

Rete di Referenti Tematica RR TEM VI/08 - Procedure di QA/QC per la qualità dell'aria

Damiano Centioli (ISPRA) - Coordinatore
Carlo Colangeli (ARTA Abruzzo)
Anna Crisci (ARPA Basilicata)
Laura Bruno (ARPA Basilicata)
Guenther Kerschbaumer (APPA Bolzano)
Maria Anna Caravita (ARPA Calabria)
Paolo D'Auria (ARPA Campania)
Claudia Pironi (ARPA Emilia Romagna)
Edi Baiutti (ARPA Friuli Venezia Giulia)
Andrea Bolignano (ARPA Lazio)
Massimiliano Pescetto (ARPA Liguria)
Roberto Cresta (ARPA Liguria)
Savino Curci (Arpa Lombardia)
Umberto dal Santo (Arpa Lombardia)
Marco Salustri (ARPA Marche)
Luigi Pierno (ARPA Molise)
Giovanni D'Amore (ARPA Piemonte)
Gabriella Ippolito (ARPA Piemonte)
Lorenzo Angiuli (ARPA Puglia)
Alessandro Serci (ARPA Sardegna (eventuali)
Michele Fiore (Arpa Sicilia)
Bianca Patrizia Andreini (ARPA Toscana)
Elisa Malloci (APPA Trento)
Marco Pompei (ARPA Umbria)
Claudia Tarricone (ARPA Valle d'Aosta)
Alessio De Bortoli (ARPA Veneto)

SOMMARIO

PREMESSA.....5
1. INTRODUZIONE.....5
2. ATTIVITÀ DELLA RR TEM VI/08 E STRUTTURA DEL MANUALE 6
3. CONTROLLI DI QA/QC PER ANALIZZATORI DI BTEX – ISTRUZIONE OPERATIVA IO.SNPA.5.....8
4. TARATURA E CONTROLLI QA/QC PER ANALIZZATORI DI FRAZIONE MOLARE DI OZONO IO.SNPA.6.....24
5. VERIFICA DI PRIMA INSTALLAZIONE E COLLAUDO DELLA STRUMENTAZIONE DI QUALITÀ DELL'ARIA IO.SNPA.7 41
6. VERIFICA DELLE INCERTEZZE DI MISURA DEI METODI DI PROVA IN AUTOMATICO PER LA DETERMINAZIONE DI PM10 E PM2,5 IO.SNPA.8.....71
7. VERIFICA DELLE INCERTEZZE DI MISURA DEI METODI DI PROVA IN AUTOMATICO DI NO_2, O_3 IO.SNPA.9.....81

PREMESSA

Il presente manuale, redatto nell'ambito delle attività della Rete di Referenti Tematica RR TEM VI/08 "Procedure di QA/QC per la qualità dell'aria" nell'ambito del Programma triennale 2018 – 2020 del SNPA, riunisce una serie di istruzioni operative che integra la prima raccolta di procedure pubblicata nel precedente piano triennale con la linea guida SNPA n.19/2018 "*Procedure operative per l'applicazione e l'esecuzione dei controlli di QA/QC per le reti di monitoraggio della qualità dell'aria*" (DOC 35/18 Consiglio SNPA). Questo manuale rappresenta quindi una seconda 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 è stato successivamente 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 dettaglino 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.

A tal fine il sistema SNPA ha adottato nel precedente Piano Triennale la Linea Guida n.19/2018 *"Procedure operative per l'applicazione e l'esecuzione dei controlli di QA/QC per le reti di monitoraggio della qualità dell'aria"* quale 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.

Ora il Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente, adottando il presente manuale quale documento di sistema, integra con una seconda raccolta di istruzioni operative la Linea guida n.19/2018 e, in tal modo, 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 DELLA RR TEM VI/08 E STRUTTURA DEL MANUALE

Il presente manuale costituisce il prodotto delle attività della rete di referenti tematica RR TEM VI/08 "Procedure di QA/QC per la qualità dell'aria", afferente al Tavolo Istruttore del Consiglio TIC VI "Omogeneizzazione tecnica" nell'ambito del Programma triennale 2018 – 2020 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, la Linea Guida n.19/2018 e le procedure operative già in uso nei sistemi di qualità delle singole reti di monitoraggio, la RR TEM VI/08 ha individuato, anche sulla base delle esperienze di implementazione ed applicazione delle attività di QA/QC, quelle per le quali risultava prioritaria la redazione di istruzioni operative armonizzate al fine di eliminare dubbi interpretativi ed 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 della RR TEM per la validazione e l'approvazione, seguendo il seguente approccio di lavoro:

- Individuazione delle priorità da parte della RR TEM sulla base delle esperienze di implementazione delle attività di QA/QC;
- 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 della RR TEM;
- invio a tutti i membri della RR TEM delle istruzioni operative e dei relativi allegati per sperimentazione e verifica;
- discussione e revisione delle istruzioni e relativi allegati in riunioni della RR TEM tenutesi on-line;
- nuovo invio delle istruzioni revisionate ai membri della RR TEM ed approvazione finale in apposita riunione.

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 seconda raccolta di istruzioni operative dettagliate ad integrazione della Linea Guida n.19/2018. Considerata la disomogeneità nell'implementazione dei sistemi di gestione della qualità nelle reti di monitoraggio della qualità dell'aria della ARPA/APPA si deve precisare che le reti di monitoraggio prive di sistemi di gestione della qualità potranno utilizzare le istruzioni operative del presente manuale come modelli a cui riferirsi per l'emissione di nuove procedure; invece le reti con sistema di qualità potranno utilizzare le istruzioni del manuale quali modelli per la verifica ed eventuale adeguamento delle procedure e fogli di calcolo già esistenti nel loro sistema di qualità.

Il manuale è così strutturato:
- nel terzo capitolo si riporta l'istruzione operativa, compreso i relativi fogli di calcolo, che descrive in dettaglio le modalità di esecuzione dei controlli di QA/QC da effettuare nei controlli periodici degli analizzatori di benzene gassoso;
- nel quarto capitolo è riportata l'istruzione operativa che descrive in dettaglio come eseguire la taratura ed i controlli di QA/QC periodici degli analizzatori di ozono;
- 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 della verifica e collaudo durante la prima installazione della strumentazione della qualità dell'aria per la misura degli inquinanti gassosi e per la misura del particolato atmosferico;
- nel sesto capitolo è riportata l'istruzione operativa, corredata di foglio di calcolo, che illustra le modalità per verificare la conformità ai requisiti normativi dell'incertezza dei metodi di misura automatici del PM_{10} e $PM_{2,5}$;
- nell'ultimo capitolo si riporta invece l'istruzione operativa, completa di foglio di calcolo, che descrive in dettaglio le modalità di calcolo dell'incertezza di misura per O_3 e NO_2 e la verifica della conformità ai requisiti normativi.

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. CONTROLLI DI QA/QC PER ANALIZZATORI DI BTEX – ISTRUZIONE OPERATIVA IO.SNPA.5

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	**Istruzione Operativa** **RR TEM VI/08 QA/QC**	**Istruzione Operativa** **Cod.: IO.SNPA.5** **Revisione: 00** **Data emissione:** **Pag. 1 DI 12**
Controlli di QA/QC per analizzatori di BTEX		

1. SCOPO 2
2. CAMPO DI APPLICAZIONE 2
3. RIFERIMENTI 2
4. TERMINOLOGIA 2
5. CONTROLLI DI QA/QC 3
   - 5.1 Materiali e campioni 3
   - 5.2 Prima installazione e collaudo 3
   - 5.3 Controlli periodici 3
   - 5.4 Taratura dell'analizzatore al valore di span 6
     - *5.4.1 Criteri di accettabilità* 6
   - 5.5 Verifica dello scarto tipo di ripetibilità al valore di span (Srs) e al valore del 10% del limite annuale (Srz) 6
     - *5.5.1 Criteri di accettabilità* 7
   - 5.6 Limite di rivelabilità 8
   - 5.7 Verifica della linearità della funzione di taratura- test del "Lack of fit" 8
     - *5.7.1 Criteri di accettabilità* 9
   - 5.8 Controllo dello span 10
     - *5.8.1 Criteri di accettabilità* 10
   - 5.9 Verifica sul collettore di campionamento 11
     - *5.9.1 Verifica della perdita di pressione indotta dal collettore di campionamento* 11
   - 5.10 Registrazione/Sicurezza dei dati 12
6. ALLEGATI 12

Revisione	Data	Oggetto Revisione
00	12/07/2021	Prima emissione

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	**Istruzione Operativa** **RR TEM VI/08 QA/QC**	**Istruzione Operativa** **Cod.: IO.SNPA.5** **Revisione: 00** **Data emissione:** **Pag. 2 DI 12**
Controlli di QA/QC per analizzatori di BTEX		

1. SCOPO

La presente istruzione operativa descrive i controlli di QA/QC da effettuare durante la prima installazione e i controlli periodici degli analizzatori di benzene, previsti dalla norma UNI EN 14662-3:2015 e dal D.M. 30/3/2017. L'applicazione dei controlli previsti da questa istruzione operativa per gli altri inquinanti gassosi misurati dagli analizzatori di BTEX è facoltativa.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

La presente istruzione operativa si applica agli analizzatori di BTEX 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 il metodo di riferimento previsto dalla stessa Direttiva. Non si applica ad analizzatori che utilizzano metodi di misura differenti da quelli del metodo di riferimento descritto dalla norma UNI EN 14662-3:2015 e dal D.M. 30/3/2017.

3. RIFERIMENTI

- UNI EN 14662-3:2015 "Aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione delle concentrazioni di benzene – Parte 3: campionamento automatico con aspirazione e gascromatografia in situ".
- 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 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"
- Linee Guida SNPA 19/2018 "Procedure Operative per l'applicazione e l'esecuzione dei controlli di QA/QC per le reti di monitoraggio della qualità dell'aria"

4. TERMINOLOGIA

- Tempo di risposta: intervallo di tempo calcolato come il tempo intercorrente 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: campione di miscela gassosa contenente una concentrazione nota di inquinante. Nella presente IO il valore di Span è fissato al 70-80% del valore di concentrazione impostato come fondo scala.
- Gas di span: campione di miscela gassosa contenente una concentrazione nota d'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
- DL: Detection Limit o Limite di Rivelabilità

5. CONTROLLI DI QA/QC

5.1 MATERIALI E CAMPIONI

- Materiale di riferimento gassoso certificato a diversa concentrazione, conforme ai requisiti descritti nella procedura SNPA IO.3bis.3 Gestione dei materiali di riferimento certificati gassosi (rif. Linea Guida SNPA 19/2018)
- Aria di zero conforme ai requisiti descritti nella procedura SNPA IO.3bis.3 Gestione dei materiali di riferimento certificati gassosi.
- Datalogger per la registrazione dei dati misurati dagli analizzatori.

5.2 Prima installazione e collaudo

Si rimanda alla procedura operativa IO.SNPA.7 "Verifica di prima installazione e collaudo della strumentazione di qualità dell'aria" di questo manuale.

5.3 Controlli periodici

I controlli di qualità periodici devono essere effettuati sulla strumentazione nella stazione durante il normale 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 nonché garantire la riferibilità delle misure.

La tabella seguente riporta uno schema riassuntivo delle tipologie d'intervento sulla strumentazione, la frequenza minima dell'intervento, i criteri di azione e l'azione correttiva da eseguire. Tali attività devono essere eseguite in

conformità ai requisiti della UNI CEI EN ISO/IEC 17025 almeno per quanto riguarda i seguenti punti della norma: a) 6.2 relativo alla qualificazione e formazione del personale, da applicare agli operatori cui sono affidate le attività di controllo della qualità; b) 6.3 strutture e condizioni ambientali; c) 6.4 dotazioni; d) 6.5 riferibilità metrologica; e) 7.6 valutazione dell'incertezza di misura; f) 7.11 controllo dei dati e gestione delle informazioni.
Nel caso in cui il gestore subappalti a 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; per le attività da effettuare sulla strumentazione di rete si dovrà operare in conformità ai requisiti sopra riportati della norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025. Le ARPA/APPA effettuano verifiche ispettive di seconda parte per verificare che la ditta operi in conformità alla UNI CEI EN ISO/IEC 17025 per i requisiti sopra indicati.

Interventi sulla strumentazione	Frequenza di intervento	Criteri di azione	Azione correttiva
Verifica della taratura dell'analizzatore al valore di span	Almeno mensile e dopo ogni riparazione	Span: ≥ ± 5,0% rispetto al valore della miscela certificata	Manutenzione e regolazione
Verifica della ripetibilità al 10% del valore limite annuale e della ripetibilità di span	Almeno annuale in concomitanza con il lack of fit	Scarto tipo al 10% del valore limite annuale > 0,2 □g/m^3 Scarto tipo di ripetibilità allo span > 0,25 □g/m^3.	Manutenzione e regolazione
Controllo di span	Almeno ogni due settimane. Consigliato ogni 23 o 25 ore	Span: ≥ ± 5,0% rispetto all'ultimo valore certificato	Se il superamento del criterio di azione è dovuto ad analizzatore: taratura e regolazione. Se dovuto a miscela gassosa deteriorata: verifica miscela e sostituzione o impostazione nuovi livelli di controllo
Taratura e verifica della linearità (lack of fit) (in laboratorio o in campo) con miscele certificate	Con frequenza annuale e dopo ogni riparazione;	Verifica dello scostamento dalla linearità > ± 5,0% del valore misurato; valore di zero > 0,5 □g/m3	Manutenzione/riparazione dell'analizzatore e nuova verifica di linearità

Verifica delle miscele gassose di lavoro con miscele certificate	Almeno ogni anno	Span: ≥ ± 5,0% rispetto all'ultimo valore certificato	Sostituzione miscele di lavoro e/o manutenzione del generatore di aria di zero
Test sul collettore di campionamento (manifold): a) impatto della caduta di pressione indotta dalla pompa per il manifold	Almeno ogni tre anni	Impatto>1% del valore misurato	a) riduzione del flusso attraverso il manifold fino a che la caduta di pressione soddisfi il criterio
Cambio dei filtri anti particolato nel sistema di campionamento e/o all'ingresso dell'analizzatore	In funzione delle condizioni sito specifiche e 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 e sostituzione almeno 1 volta 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	

5.4 Taratura dell'analizzatore al valore di span

La taratura dell'analizzatore al valore di span può essere effettuata in laboratorio o presso il sito di misura. Deve essere eseguita durante la prima installazione e successivamente con frequenza almeno mensile nonché dopo una riparazione che potrebbe modificare la relazione fra concentrazione e segnale (per esempio sul sensore, sui circuiti del gas ecc.).

Si somministra allo strumento il gas di span ad una concentrazione pari a circa il 70 - l'80% dell'intervallo di certificazione utilizzando una miscela certificata avente un'incertezza di misura <5%. Si effettuano almeno 5 misurazioni individuali di cui si scarta la prima corsa cromatografica durante il quale l'analizzatore dovrebbe raggiungere la stabilità di misura.

Se la concentrazione massima di benzene registrata in un determinato sito è significativamente inferiore al valore massimo del range di certificazione dello strumento (ad esempio di un fattore 10), le concentrazioni impiegate per il controllo potranno essere ridotte conseguentemente.

5.4.1 Criteri di accettabilità

Se il valore medio delle ultime quattro misurazioni del valore di span differisce per più del 5% rispetto al valore della miscela certificata, è necessario procedere alla manutenzione e alla successiva regolazione dello strumento.

5.5 Verifica dello scarto tipo di ripetibilità al valore di span (S_{rs}) e al valore del 10% del limite annuale (S_{rz})

Le verifiche dello scarto tipo di ripetibilità al valore di span (S_{rs}) e al valore del 10% del limite annuale (S_{rz}) vengono eseguite con frequenza almeno annuale in concomitanza alla verifica di linearità (lack of fit) dell'analizzatore.

Una volta che lo strumento è stato tarato si procede a eseguire 5 misurazioni individuali a una concentrazione di span pari a circa il 70 - l'80% dell'intervallo certificato utilizzando una miscela certificata avente un'incertezza di misura <5% o una miscela prodotta mediante diluizione.
Si scarta la prima misura e si procede a calcolare lo scarto tipo di ripetibilità di span secondo la seguente equazione:

$$S_{rs} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Dove :

S_{rs}= scarto tipo di ripetibilità alla concentrazione di span
x_i= concentrazione i-esima misurata al livello di span
$\bar{x}$ = media delle concentrazioni al livello span
n= numero di misure individuali

Si procede quindi a eseguire 5 misurazioni individuali a una concentrazione pari al 10% del valore limite annuale (0,5 $\mu g/m^3$). Si scarta la prima misura e si procede a calcolare lo scarto tipo di ripetibilità di zero secondo la seguente equazione:

$$S_{rz} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Dove
S_{rz}= scarto tipo di ripetibilità al livello del 10% del limite annuale
x_i= concentrazione i-esima misurata al livello del 10% del limite annuale
$\bar{x}$ = media delle concentrazioni al livello del 10% del limite annuale
n= numero di misure individuali

I campioni da utilizzare per la verifica dello scarto tipo di ripetibilità allo zero e allo span durante la prima installazione e dopo ogni riparazione devono essere conformi alle prescrizioni della procedura SNPA IO.3bis.3 "Gestione dei materiali di riferimento certificati gassosi" (LG SNPA 19/2018) e devono essere miscele gassose riferibili certificate 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%.

5.5.1 Criteri di accettabilità

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

Gas	Scarto tipo di ripetibilità al livello del 10% del limite annuale ($S_{r,z}$)	Scarto tipo di ripetibilità alla concentrazione di span ($S_{r,s}$)
Benzene	< 0,2 μg/m³	< 0,25 μg/m³

Per stabilire l'eventuale superamento dei criteri di azione si inseriscono i valori misurati durante il test nel foglio di calcolo Mod. IO.SNPA.05.01 che calcola i valori di **$S_{r,z}$** e **$S_{r,s}$**
Nel caso in cui uno dei due criteri sopra riportati non sia rispettato, sarà necessario effettuare una nuova regolazione e/o 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" (LG SNPA 19/2018).

5.6 Limite di rivelabilità

Il limite di rivelabilità viene determinato come deviazione standard di 10 analisi al valore nominale prossimo al 10% del valore limite (=0,5 μg/m³) ed è calcolato come:

$DL = 3,3 \cdot S_{r,z}/B$

dove :

DL= limite di rivelabilità dell'analizzatore in μg/m³
$S_{r,z,}$ = deviazione standard al valore di concentrazione di 0,5 μg/m³
B= coefficiente angolare della funzione di taratura calcolata dal test del lack of fit

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

Questa verifica deve essere prevista 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 il 70-80% dell'intervallo di concentrazione permesso.
Deve essere verificata la risposta dello strumento almeno alle seguenti concentrazioni di benzene: 0%, 10%, 50%, 90% del range di concentrazione certificato. Se la concentrazione massima di benzene registrata in un determinato sito è significativamente inferiore al valore massimo del range di certificazione dello strumento (ad esempio di un fattore 10), le concentrazioni impiegate per il controllo potranno essere ridotte conseguentemente.
Per ogni livello di concentrazione devono essere effettuate almeno 3 misure individuali (mediate sul tempo di risposta dell'analizzatore) che possono essere registrate ai fini della verifica solo dopo aver raggiunto la stabilizzazione del sistema di misura. La prima misura per ciascun livello di concentrazione deve essere esclusa per la verifica della linearità.
La verifica della linearità della funzione di taratura viene effettuata mediante l'analisi dei residui: il residuo ad ogni livello di concentrazione è dato dalla differenza tra il valore medio di concentrazione misurato e il valore di concentrazione calcolato con la funzione ottenuta dalla regressione lineare.

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 IO.3bis.3 "Gestione dei materiali di riferimento certificati gassosi" (LG SNPA 19/2018) e devono essere miscele gassose riferibili certificate 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%.

5.7.1 Criteri di accettabilità

I valori misurati vengono inseriti in un apposito foglio di calcolo mod. IO.SNPA.5.02 che calcola la funzione di regressione lineare e i residui relativi in conformità all'allegato A della norma EN di riferimento. Il criterio di azione è uno scostamento dalla linearità (residuo relativo) > ±5% del valore misurato o >0,5 $\mu g/m^3$ allo zero. Qualora il risultato della verifica sia > ± 5% per uno o più residui relativi, lo strumento non può essere utilizzato. Dopo aver chiarito le cause dello scostamento, lo strumento va sottoposto a una verifica dello scostamento dalla linearità che può essere effettuata sia in campo che in laboratorio.
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" (LG SNPA 19/2018).

5.8 Controllo dello span

Tale controllo viene eseguito per verificare il corretto funzionamento dello strumento e per evidenziare le eventuali derive mediante l'utilizzo di un campione di lavoro 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 per tale controllo possono essere generate da una bombola di gas a concentrazione definita, da bombole di gas di lavoro a diluizione dinamica o da tubi a permeazione, in conformità alla IO.3bis.3 "Gestione dei materiali di riferimento certificati gassosi" (LG SNPA 19/2018). Per tali campioni deve essere prevista la verifica almeno annuale tramite l'uso di campioni certificati riferibili ai campioni nazionali 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 IO.3bis.3 "Gestione dei materiali di riferimento certificati 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. Al fine di assicurare il raggiungimento del 75% di dati validi per ogni ora si può programmare l'effettuazione del controllo di span in modo tale che avvenga a cavallo di due periodi orari consecutivi ove possibile (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 del valore di span misurato con il valore di span ottenuto nel primo controllo effettuato a valle dell'ultima taratura valida.

5.8.1 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. IO.SNPA.05.03, che calcola ΔXs tramite la seguente equazione in accordo alla norma EN di riferimento:

Per il controllo di span:

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

ΔXs = 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 del primo 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 ±5% dell'ultimo valore misurato, 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 tarato nuovamente 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 certificati ACCREDIA-LAT o da centri riconosciuti nell'ambito del mutuo riconoscimento e vanno reimpostati i due livelli per il controllo funzionale.
Anche per questa attività la procedura deve prevedere le registrazioni necessarie per la tracciabilità di tutte le operazioni effettuate in 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" (LG SNPA 19/2018).

5.9 Verifica sul collettore di campionamento

5.9.1 Verifica della perdita di pressione indotta dal collettore di campionamento

Per misurare la perdita di pressione indotta dalla pompa del collettore di campionamento, è necessario collegare l'inlet del manometro alla porta di campionamento del collettore, lasciando l'uscita a pressione atmosferica.
La perdita di pressione è calcolata utilizzando la seguente equazione:

$$\Delta X_{\Delta Pm} = b_{gp}\,\Delta Pm * 100$$

dove

- $\Delta X_{\Delta Pm}$ = variazione della risposta dell'analizzatore dovuta alla perdita di pressione indotta dal collettore in %.
- b_{gp} = coefficiente di sensibilità dell'analizzatore ai cambiamenti di pressione del gas campione espresso come percentuale del valore misurato, ottenuto in laboratorio durante i test del type approval
- ΔPm = perdita di pressione indotta dalla pompa del collettore

La variazione della concentrazione misurata indotta dalla caduta di pressione dovuta alla pompa per il manifold deve essere ≤ 1% o ≤ 0,5 μg/m^3. (se il valore è espresso in concentrazione).
Qualora il risultato della verifica sia ≥ 1%, è necessario ridurre il flusso attraverso il collettore o, qualora necessario, riparare o sostituire il collettore.

5.10 Registrazione/Sicurezza dei dati

Analogamente alla verifica del datalogger effettuata durante l'installazione (rif. IO.SNPA.7), 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 controllo, si devono registrare e conservare in modo adeguato i risultati ottenuti.
Tutte le operazioni effettuate sulla strumentazione e tutti i dati misurati durante le operazioni di taratura e di controllo qualità devono essere registrati e conservati nel sistema di registrazione dei dati di cabina ed opportunamente evidenziati con un flag.
Per ogni inquinante gassoso, dovrà essere previsto che tutti i risultati di misura, che vanno utilizzati come dati elementari per successive elaborazioni, debbano essere registrati sul datalogger di cabina con almeno una cifra decimale in più rispetto al relativo valore limite dell'inquinante considerato. La registrazione dei dati dall'analizzatore al datalogger di cabina deve avvenire con una frequenza pari ad almeno due volte per ogni tempo di risposta dell'analizzatore. La percentuale di raccolta dei dati deve essere ≥ 75% del tempo di mediazione.

Tutti i dati misurati con segno negativo dovranno:
-essere accettati e considerati come dati elementari se hanno valori ≥ - DL (limite di rivelabilità)
-essere evidenziati con un flag di invalidazione se hanno valori < - DL

Tutti i dati registrati devono riportare l'orario di conclusione dell'intervallo di rilevamento come fuso orario dell'Europa centrale (CET) (senza tenere conto dell'ora legale)

E' necessario controllare che tutti i dati siano trasmessi al server centrale del gestore della rete di monitoraggio per le successive operazioni di validazione.

6. ALLEGATI

Mod.IO.SNPA.5.01 - foglio di calcolo Ripetibilità e DL
Mod.IO.SNPA.5.02 - foglio di calcolo Lack of fit
Mod.IO.SNPA.5.03 - foglio di calcolo zero e span

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	Istruzione Operativa RR TEM VI/08 QA/QC Controlli di QA/QC per analizzatori di BTEX	Istruzione operativa: IO.SNPA.5 Mod. IO.SNPA.5.01 Revisione: 00 Data emissione: Pag. 1 DI 1

Test: verifica ripetibilità

Istruzioni:	inserire nelle celle in giallo i valori misurati in µg/m^3;

PARAMETRO

Benzene	scarto tipo di		scarto tipo di ripetibilità alla
misura n.1	0,50		40,5
misura n.2	0,40		40,2
misura n.3	0,50		40,3
misura n.4	0,50		40,4
MEDIA	0,48		40,35
SCARTO TIPO	0,05		0,129099445
CV%			0,319949058

ESITO			
Benzene	OK		OK

	installazione	successiva
LOD Benzene	0,16907274	0,169073

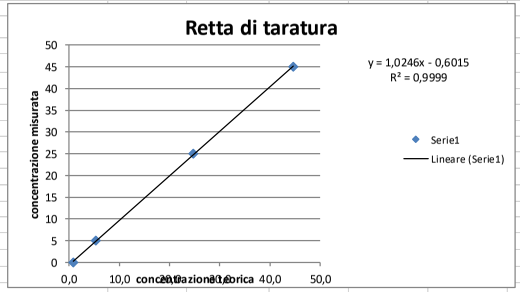
Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	Istruzione Operativa	Istruzione operativa: IO.SNPA.5
		Mod. IO.SNPA.5.02
	RR TEM VI/08 QA/QC	Revisione: 00
	Controlli di QA/QC per analizzatori di BTEX	Data emissione: 06/08/2019
		Pag. 1 DI 1

Test lack of fit: verifica linearità

Lack of fit — **prima installazione e dopo riparazione**

Istruzioni:	inserire nelle celle in giallo i valori misurati in nmol/mol; inserire nelle celle in verde i valori teorici delle concentrazioni immesse nell'analizzatore

Valori misurati (nmol/mol)				
	0%	**50%**	**10%**	**90%**
misura n.1	0,8	24,7	5,3	44,6
misura n.2	0,8	24,8	5,4	44,7
Media	**0,8**	**24,8**	**5,4**	**44,7**
teorico	0	25	5	45
intercetta	0,58916256			
coefficiente angolare	0,97591133			
stima (x_i;y;x)	0,6	25,0	5,5	44,5
Differenza	0,21	-0,24	-0,12	0,14
differenza % dal teorico		-0,95	-2,37	0,32
ESITO	OK	OK	OK	OK



Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	Istruzione Operativa RR TEM VI/08 QA/QC Controlli di QA/QC per analizzatori di BTEX	Istruzione operativa: IO.SNPA.5 Mod. IO.SNPA.5.03 Revisione: 00 Data emissione: Pag. 1 DI 1

Test: verifica span

Istruzioni:	inserire nelle celle verdi il mese di riferimento e il primo valore di span assegnato dopo l'ultima taratura; inserire nelle celle gialle i valori delle letture in µmol/mol	
MESE	primo valore di span assegnato dopo la taratura dell'analizzatore	40

Data			controllo allo span	ΔXs	Esito span
giorno 1					
giorno 2			40,2	0,5	OK
giorno 3			40,4	1	OK
giorno 4			40,5	1,25	OK
giorno 5			40,9	2,25	OK
giorno 6			39,5	1,25	OK
giorno 7			39,2	2	OK
giorno 8			38	5	OK
giorno 9			38,6	3,5	OK
giorno 10			39,6	1	OK
giorno 11			39,2	2	OK
giorno 12			38,5	3,75	OK
giorno 13				100	NON OK
giorno 14				100	NON OK
giorno 15				100	NON OK
giorno 16				100	NON OK
giorno 17				100	NON OK
giorno 18				100	NON OK
giorno 19				100	NON OK
giorno 20				100	NON OK
giorno 21				100	NON OK
giorno 22				100	NON OK
giorno 23				100	NON OK
giorno 24				100	NON OK
giorno 25				100	NON OK
giorno 26				100	NON OK
giorno 27				100	NON OK
giorno 28				100	NON OK
giorno 29				100	NON OK
giorno 30				100	NON OK
giorno 31				100	NON OK

4. TARATURA E CONTROLLI QA/QC PER ANALIZZATORI DI FRAZIONE MOLARE DI OZONO IO.SNPA.6

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	**Istruzione Operativa** **RR TEM VI/08 QA/QC**	**Istruzione Operativa** **Cod.: IO.SNPA.06** **Revisione: 00** **Data emissione:** **Pag. 1 DI 16**
Taratura e controlli QA/QC per analizzatori di frazione molare di ozono		

INDICE

1. SCOPO ED OBIETTIVI 2
2. CAMPO DI APPLICAZIONE 2
3. RIFERIMENTO A DOCUMENTI ESTERNI 3
4. TERMINOLOGIA 3
5. MODALITA' OPERATIVE DI TARATURA 4
   5.1. Materiali e campioni 4
   5.2. Taratura 5
      5.2.1.Generalità 5
      5.2.2.Fase preliminare 5
   5.3. Collegamenti pneumatici 6
   5.4. Regolazione (aggiustamento) 10
      5.4.1.Verifica della linearità "Lack of fit" (frequenza annuale) 11
      5.4.2.Verifica di taratura post regolazione (DM 30/3/2017 cap. 3.1.2.2) 12
      5.4.3.Determinazione del limite di rivelabilità (consigliato annuale) 12
      5.4.4.Calcolo dell'incertezza 13
      5.4.5.Rapporto di taratura dell'analizzatore 14
   5.5.Allineamento del generatore interno alla nuova taratura 14
6. MODALITA' OPERATIVE CONTROLLI QA/QC 15
   6.1. Controllo a zero e span in cabina o da remoto 15
   6.2. Verifica della taratura trimestrale 16
7. MODULI ED ALLEGATI 16

Revisione	Data	Oggetto Revisione
00	12/07/2021	Prima emissione

1. SCOPO ED OBIETTIVI

La presente istruzione definisce le modalità e le responsabilità relative alla gestione ed al controllo della qualità dei dati, conformemente a quanto previsto dall'art. 17 del D.Lgs. 155/2010 e ss.mm.ii. e al D.M. 30/03/2017, attraverso l'individuazione delle attività periodiche da porre in essere sugli analizzatori per il monitoraggio in continuo della concentrazione di ozono in aria ambiente al fine di assicurare la riferibilità delle misure e il rispetto degli obiettivi di qualità fissati dall'Allegato 1 del suddetto D.Lgs. 155/2010.

In particolare l'istruzione descrive:

- la taratura dell'analizzatore;
- la verifica della linearità della funzione di taratura (lack of fit);
- il controllo di zero e di span;
- la verifica della taratura
- la verifica di stabilità dei campioni di lavoro;

L'istruzione individua inoltre le modalità, la frequenza minima degli interventi, i criteri di accettabilità e le azioni correttive da eseguire, le modalità di registrazione e di elaborazione e conservazione dei dati ai fini della tracciabilità delle attività.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

La presente istruzione si applica agli analizzatori della frazione molare di ozono (O_3) in atmosfera installati nelle stazioni della rete di monitoraggio della qualità dell'aria di interesse nazionale implementata a livello regionale ai fini dell'applicazione del D.Lgs. n.155/2010 di recepimento della Direttiva 2008/50/CE, che utilizzano i metodi di riferimento previsti dalla stessa Direttiva.

Può costituire altresì Linea Guida anche per gli analizzatori installati in stazioni di reti di monitoraggio di interesse locale ed per gli analizzatori installati sui mezzi mobili in dotazione alle Agenzie per la Protezione dell'Ambiente (ARPA/APPA). Non si applica agli analizzatori che utilizzano metodi di misura differenti da quello del metodo di riferimento descritto dalla norma EN 14625:2012.

3. RIFERIMENTO A DOCUMENTI ESTERNI[1]

[1] UNI EN 14625:2012 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di ozono mediante fotometria ultravioletta";

[2] 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;

[3] 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.

[4] 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 n. 19/2018

4. TERMINOLOGIA

Taratura: operazione eseguita in condizioni specificate, che in una prima fase stabilisce una relazione tra i valori di una grandezza, con le rispettive incertezze di misura, forniti da campioni di misura e le corrispondenti indicazioni, comprensive delle incertezze di misura associate, e in una seconda fase usa queste informazioni per stabilire una relazione che consente di ottenere un risultato di misura a partire da un'indicazione (VIM 3rd edition – 2.39).

Regolazione (aggiustamento): insieme di operazioni svolte su un sistema di misura, affinché esso fornisca indicazioni prescritte in corrispondenza di determinati valori di grandezze da sottoporre a misurazione

Aria di zero: aria inviata tramite una pompa rotativa al fotometro calibratore UV filtrata mediante passaggio in successione su cartucce di gel di silice e carbone attivo. Tale aria viene utilizzata sia come "aria di zero" sia per la generazione delle concentrazioni di ozono da inviare all'analizzatore per la taratura

Span: campione di miscela gassosa contenente una concentrazione nota di inquinante. Nella presente IO il valore di Span è fissato al 80% del valore di concentrazione impostato come fondo scala

Offset: identifica lo scostamento sistematico dallo zero.

1 Le norme citate si riferiscono all'ultima edizione aggiornata

Tempo di risposta: intervallo di tempo calcolato come il tempo intercorrente 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

Tempo di stabilizzazione: tempo necessario affinché la lettura dello strumento si stabilizzi.

Correzione: compensazione per un effetto sistematico conosciuto

Incertezza: parametro non negativo che caratterizza la dispersione dei valori che sono attribuiti a un misurando, sulla base delle informazioni utilizzate (JCGM 200)

Incertezza tipo composta: incertezza tipo che si ottiene impiegando le singole incertezze tipo associate alle grandezze d'ingresso del modello di misura (JCGM 200)

Incertezza estesa: corrisponde all'incertezza tipo composta moltiplicata per un fattore di copertura K adeguato ad estenderne l'applicazione con un livello di fiducia del 95% (p=0,05).

Campione di misura: campione di misura definito mediante una taratura rispetto ad un campione primario di una grandezza della stessa specie

Campione di riferimento: campione di misura dedicato alla taratura di altri campioni di misura di grandezza di una data specie, nell'ambito di una determinata organizzazione o di un determinato luogo

Campione di misura secondario: campione di misura definito mediante una taratura rispetto ad un campione primario di una grandezza della stessa specie.

Campioni per le tarature: nel caso dell'ozono il campione per le tarature, utilizzato o in laboratorio o in campo, è costituito da un fotometro certificato; tale campione viene utilizzato per l'esecuzione del Lack of fit, per la verifica di taratura e per il calcolo del LoD

Campioni di lavoro: nel caso dell'ozono il campione di lavoro è costituito dal generatore interno dell'analizzatore o da un generatore/fotometro esterno non certificato; tale campione viene utilizzato per i controlli di zero-span periodici

Conferma metrologica: l'insieme delle operazioni richieste per garantire che una apparecchiatura per misurazione sia conforme ai requisiti per l'utilizzazione prevista[2].

$S_{r,z}$: scarto tipo di ripetibilità allo zero.

$S_{r,s}$: scarto tipo allo span.

DL: Detection Limit o Limite di rivelabilità dello strumento

Lack of fit: deviazione dalla linearità della retta di regressione espressa come scostamento massimo della media di una serie di misure effettuate alla stessa concentrazione.

Verifica: insieme di operazioni che consentono di dimostrare che l'analizzatore opera nel rispetto di requisiti predefiniti.

Controllo zero e span: operazione periodica consistente nella verifica della risposta dello strumento nei due punti, zero e span, rappresentativi degli estremi dell'intervallo di misura[3].

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.

5. MODALITA' OPERATIVE DI TARATURA

5.1. Materiali e campioni

- Fotometro campione certificato conforme ai requisiti descritti nella procedura SNPA IO.GdL3BIS.3 "Gestione dei materiali di riferimento certificati gassosi" (rif. Linee Guida SNPA 19/2018);

2 Nota: La conferma metrologica generalmente comprende: la taratura e la verifica; ogni aggiustamento o riparazione necessari e la conseguente nuova taratura; il confronto con i requisiti metrologici per l'utilizzo previsto dell'apparecchiatura; ogni sigillatura ed etichettatura richiesta.
3 Nota: tale operazione viene effettuata anche preliminarmente alla verifica di taratura mediante il fotometro di riferimento

- Aria di zero per generatore di O_3 conforme ai requisiti descritti nella procedura SNPA IO.3BIS.3 "Gestione dei materiali di riferimento certificati gassosi" (ove richiesta dal sistema di taratura);
- Linea di collegamento conforme ai requisiti descritti nella procedura SNPA IO.3BIS.3 "Gestione dei materiali di riferimento certificati gassosi" paragrafo 12;
- Sistema di acquisizione e registrazione dati comprensivo di applicativo avente una risoluzione uguale o migliore alla strumentazione da tarare.

5.2. Taratura

5.2.1. Generalità

Si testano le performance di tutti gli analizzatori in accordo con quanto descritto nella UNI EN 14625:2012 e nel DM30/03/2017.

Tutti i dati ricavati dalle operazioni di taratura, sono reperibili come dati grezzi ed elaborati per mezzo di appositi fogli di calcolo (Mod.IO.3bis.2.02 - Linee Guida SNPA 19/2018).

Le operazioni descritte in questo capitolo possono essere effettuate sia in campo, da tecnici esperti che si occupano della manutenzione della rete, che in laboratorio, da personale delle APPA/ARPA che dispongono di un proprio servizio di Taratura.

Nel caso in cui la taratura venga effettuata dalla ditta di manutenzione della rete, sarà cura dei gestori assicurarsi che le modalità di taratura non si discostino da quelle esposte nei seguenti paragrafi.

In entrambi i casi la taratura non può prescindere da una accurata manutenzione preventiva atta a minimizzare eventuali malfunzionamenti che possano inficiare i risultati.

In particolare si consiglia vengano eseguiti i seguenti controlli:

- verifica delle valvole di switch interne
- controllo della pressione che consiste nell'annotare il valore della differenza di pressione tra la pressione ambiente e la pressione letta dal sensore nella cella dell'apparecchio.
- nel caso di taratura in campo assicurarsi che le linee di campionamento siano pulite e prive di condensa.
- fare in modo che le linee di campionamento da usare per la taratura siano le più corte possibili

5.2.2. Fase preliminare

- Cambiare il filtro dell'analizzatore in taratura e verificare il filtro del calibratore (qualora ne fosse provvisto);
- Lasciare acceso per almeno 4 ore lo strumento da controllare;

- Registrare i parametri dello strumento in particolare : matricola, modello, fondo scala, slope ed offset pre taratura, valori di flusso di aspirazione campione, intensità della lampada, "O_3 measure" ed "O_3 reference";
- Condizionare per almeno 1 ora l'analizzatore in taratura con 400 ppb di ozono forniti dal fotometro calibratore; terminata la passivazione erogare allo strumento O_3 a 400 ppb o a 160 ppb (a seconda del fondo scala adottato) tramite il fotometro di riferimento e dopo un tempo corrispondente a 4 tempi di risposta, si effettuano 10 misurazioni individuali (intervallate da 1 tempo di risposta) e si annotano i risultati.
- Si eroga allo strumento aria di zero e dopo un tempo corrispondente a 4 tempi di risposta, si effettuano 10 misurazioni individuali (intervallate da 1 tempo di risposta) e si annotano i risultati.
- Si calcola lo scarto tipo di ripetibilità allo zero "$S_{r,z}$" e lo scarto tipo di ripetibilità allo span "$S_{r,s}$" dopodiché si calcola inoltre lo scostamento del valore medio della risposta strumentale allo zero e allo span rispetto al valore medio di riferimento del fotometro calibratore, in percentuale per lo span, in valore assoluto per lo zero.
- Nel caso lo strumento fornisca scarto tipo di ripetibilità allo zero "$S_{r,z}$" superiore a 1,5 nmol/mol, scarto tipo di ripetibilità allo span "$S_{r,s}$" superiore a 2,0% oppure scostamenti allo zero e span fuori dai criteri di accettabilità[4] stabiliti che sono (vedi paragrafo 6.1) ±4 nmol/mol per lo zero e ±5% per lo span, si procede con la manutenzione correttiva, con la successiva regolazione (o aggiustamento) su due valori di concentrazione zero e span, e con la registrazione del nuovo valore di offset e slope impostato sull'apparecchio.
- Se stiamo eseguendo una taratura annuale è consigliabile procedere ad una nuova regolazione (o aggiustamento) anche se sono stati rispettati i criteri della verifica di taratura, questo per fissare un punto iniziale su cui misureremo le eventuali derive nel corso dell'anno, tramite le verifiche trimestrali.

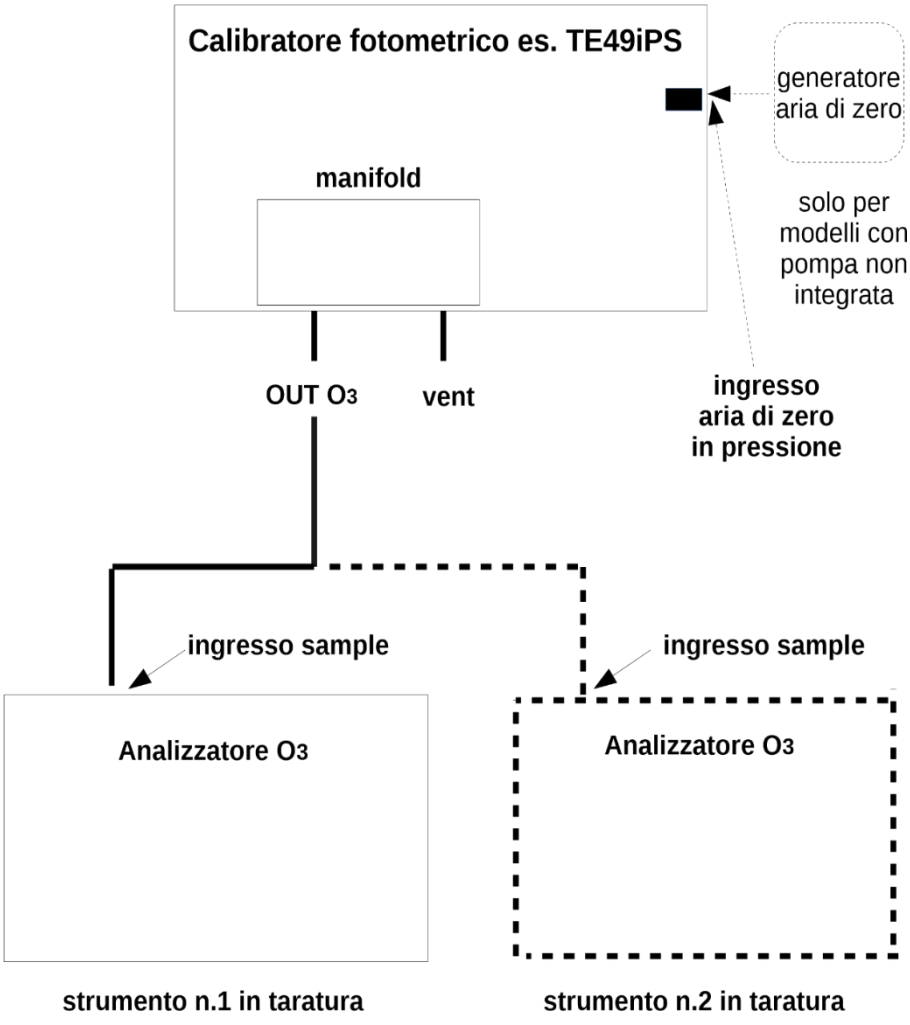
5.3. Collegamenti pneumatici

Si riportano alcuni schemi di collegamento pneumatico tra calibratore e analizzatore[5]

4 Il gestore può fissare intervalli di tolleranza diversi purché inferiori a quelli definiti dal DM 30/03/2017 riportati in questa istruzione.

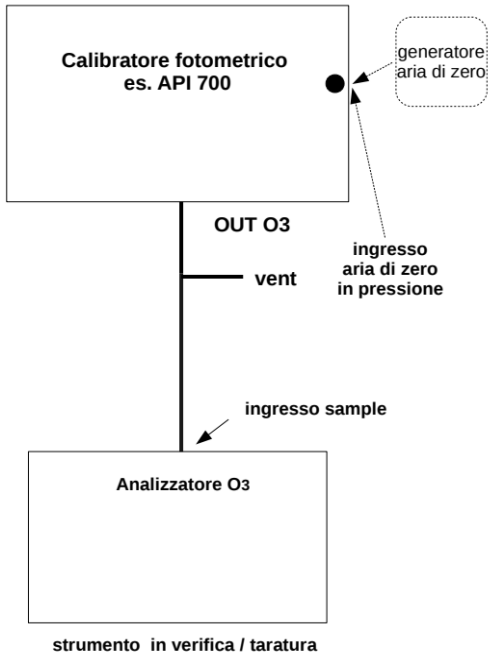
5 La taratura in parallelo di due strumenti è possibile solo per modelli di analizzatori diversi dall' "Horiba"

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	**Istruzione Operativa** **RR TEM VI/08 QA/QC**	**Istruzione Operativa** **Cod.: IO.SNPA.06** **Revisione: 00** **Data emissione:** **Pag. 8 DI 16**
Taratura e controlli QA/QC per analizzatori di frazione molare di ozono		



Verifica e taratura in campo con fotometro portatile

Calibratore senza manifold e vent



5.4. Regolazione (aggiustamento)

La regolazione dello strumento è obbligatoria in caso di mancato rispetto dei criteri per la verifica della taratura e dopo ogni intervento di manutenzione correttiva (DM 30/03/17 cap. 3.1.2.2); si consiglia comunque di effettuare la regolazione almeno una volta l'anno in occasione delle manutenzioni periodiche annuali prima della verifica di linearità (lack of fit).

La regolazione o aggiustamento dell'apparecchio può avvenire in due differenti modalità:

1) mediante le funzioni di "calibrazione" di zero e "calibrazione" di span di cui ogni apparecchio dispone,

oppure

2) calcolando i nuovi parametri di correzione slope/offset a partire dai parametri della retta passante per i due punti zero e span della verifica di taratura e dai vecchi parametri slope/offset impostati sullo strumento. Successivamente i nuovi parametri di correzione slope/offset verranno inseriti nell'apparecchio.

Nel primo caso si segue quanto indicato nel manuale dello strumento erogando le miscele di zero e span della verifica di taratura, il software dello strumento calcolerà e inserirà automaticamente i nuovi parametri slope/offset.

Nel secondo caso si calcola la retta interpolante i punti di zero - span della verifica di taratura.

$$y = mx + q \qquad \{1\}$$

dove :

x = valori di concentrazione dello strumento di riferimento

y= valori di concentrazione forniti dallo strumento in taratura

Una volta calcolati m e q possiamo calcolare i nuovi valori di slope e offset di correzione mediante le seguenti equazioni:

$$nuovo\,offset = (offset\ iniziale - q)/m \qquad \{2\}^{6}$$

$$nuovo\,offset = (offset\ iniziale + q)/m \qquad \{3\}^{7}$$

$$nuovo\,slope = slope\,iniziale/m \qquad \{4\}$$

6 strumento non invertente

7 strumento invertente

nel caso in cui si fosse deciso di porre offset e slope rispettivamente pari a 0 e 1 prima della taratura (ad esempio nel caso in cui abbiamo uno strumento nuovo mai installato) le precedenti formule diventano:

$$nuovo\,offset = -\,q/m \qquad \{5\}$$

$$nuovo\,offset = q/m \qquad \{6\}$$

$$nuovo\,slope = 1/m \qquad \{7\}$$

I nuovi fattori (slope) (offset), così determinati, dovranno essere introdotti nello strumento in taratura per ottenere il valore corretto di concentrazione e rendere effettiva la regolazione.

Nota

Per "strumento invertente" o "non invertente" riportato nelle note 6 e 7 ci si riferisce alla modalità con la quale l'analizzatore in taratura considera il valore di offset impostato. Uno strumento invertente come il Thermo 49C, al posto del parametro offset ha O3BKG, significa che il software dell'apparecchio sottrae il valore di O3BKG alla lettura "grezza" per ottenere il valore corretto letto a display. Uno strumento non invertente come l'API 700 somma alla lettura "grezza" il valore di offset impostato per ottenere il valore corretto a display. Per scoprire se abbiamo uno strumento "invertente" o "non invertente" possiamo alzare il valore di offset impostato, se la lettura a display sale siamo di fronte ad uno strumento non invertente, se diminuisce siamo di fronte ad uno strumento invertente.

5.4.1. Verifica della linearità "Lack of fit" (frequenza annuale)

La verifica della linearità dello strumento viene eseguita mediante il test del "Lack of fit" su sei valori di concentrazione nel seguente ordine: 80%, 40%, zero, 60%, 20%, 95%. Per un fondo scala di 500 ppb le concentrazioni a cui effettuare le prove saranno 400, 200, 0, 300, 100, 475 ppb; è possibile procedere alla riduzione di tali concentrazioni nei casi ed alle condizioni specificate al punto 3.1.2.2 del DM di riferimento, nel qual caso si può effettuare la prova alle seguenti concentrazioni: 160, 80, 0, 120, 40, 190 calcolate rispetto ad un fondo scala di 200 ppb.

Per ogni livello di concentrazione devono essere effettuate almeno 5 misure individuali che possono essere registrate ai fini della verifica solo dopo che è stata raggiunta la stabilità strumentale (paragrafo 5.2.2)
Nel caso in cui l'analisi di regressione lineare evidenzi residui relativi che siano: > |4,0| % del valore misurato e > |5,0| ppb per la concentrazione di zero, lo strumento viene messo fuori servizio fino alla definizione delle cause che hanno portato a uno scostamento dalla linearità. Dopo aver chiarito le cause ed eventualmente averle risolte tramite un intervento di manutenzione, lo strumento deve essere sottoposto ad una nuova taratura secondo quanto esposto al punto 5.2 e seguenti.

5.4.2. Verifica di taratura post regolazione (DM 30/3/2017 cap. 3.1.2.2)

Dopo ogni regolazione occorre ripetere la verifica di taratura, che consiste nel:
• Calcolare lo scarto tipo di ripetibilità allo zero (Sr,z) e quello alla concentrazione di span (Sr,s) con 10 misurazioni indipendenti ad entrambe le concentrazioni.
• Calcolare lo scostamento della lettura dal valore di riferimento allo zero e alla concentrazione di span.
• Lo scarto tipo di ripetibilità allo zero (Sr,z) e quello alla concentrazione di span (Sr,s) devono risultare rispettivamente inferiori a 1,5 ppb ed al 2,0 %.
• Lo scostamento allo zero e quello alla concentrazione di span devono risultare rispettivamente inferiori a ±4 ppb ed al ±5%.

5.4.3. Determinazione del limite di rivelabilità (consigliato annuale)

Il limite di rivelabilità viene determinato, a partire dallo scarto tipo di ripetibilità allo zero,sulla base di 20 misurazioni individuali, in combinazione con il coefficiente angolare della retta di taratura determinata con il test del Lack of fit (vedi punto 5.4.1) tramite la seguente equazione:

$$DL = 3{,}3 * \frac{S_{rZ}}{B} \quad \{8\}$$

dove:
DL = limite di rivelabilità
S_{rz} = scarto tipo di ripetibilità allo zero in ppb ottenuto da 20 misure ripetute nella fase di prima stima o mediante 10 misure ripetute durante le verifiche successive
B = coefficiente angolare della funzione di taratura

Il DL oltre ad essere un parametro che caratterizza lo strumento ci permette di capire quale valore accettare per il gas di "zero" che si utilizza ; tale gas non deve fornire valori superiori al limite di rivelabilità (pg 13 DM 30/03/17).

5.4.4. Calcolo dell'incertezza

La valutazione dell'incertezza di misura è effettuata tenendo conto dell'incertezza del campione di riferimento utilizzato, dello scarto tipo, dei fattori pendenza ed intercetta della regressione lineare calcolata in base ai dati del Lack of Fit e, nel caso di più ripetizioni del ciclo di punti della verifica di linearità, si aggiungono i contributi della deviazione standard sull'intercetta e sulla pendenza dei singoli cicli.
L'incertezza estesa viene calcolata con un fattore di copertura k pari a 2 (livello di confidenza del 95%).
Assumendo inoltre che

$u_{m,regr} = s_m$

$u_{q,regr} = s_q$

$u_{m.cicli} = s_{m\ dei\ singoli\ cicli}$

$u_{q,cicli} = s_{q\ dei\ singoli\ cicli}$

L'incertezza estesa U_{Xr} è quindi espressa dalla equazione:

$$U = 2 \cdot \sqrt{\left(u_{q,fc}^2 + u_{q,regr}^2 + u_{q,cicli}^2\right) + \left(u_{m,fc}^2 + u_{m,regr}^2 + u_{m,cicli}^2\right) \cdot x_r^2} \qquad \{9\}$$

dove:
x_r = valore di misura apparecchio sottoposto a taratura
$u_{q,fc}$ = incertezza tipo composta del fotometro campione (componente costante) da certificato di taratura)
$u_{q,regr}$ = scarto tipo del fattore q (intercetta) della regressione lineare
$u_{m,fc}$ = incertezza tipo composta del fotometro campione (componente relativa) comprensiva del contributo di incertezza dovuto al coefficiente di assorbimento dell'ozono in aria, da certificato di taratura
$u_{m,regr}$ = scarto tipo del fattore m (pendenza) della regressione lineare
$u_{q,cicli}$ = scarto tipo del fattore q (intercetta) dei singoli cicli
$u_{m,cicli}$ = scarto tipo del fattore m (pendenza) dei singoli cicli

5.4.5. Rapporto di taratura dell'analizzatore

Alla fine delle operazioni di taratura nel caso si decidesse di produrre un rapporto lo stesso dovrebbe contenere almeno le seguenti informazioni oltre a quelle relative all'anagrafica dello strumento, alla data di taratura e agli operatori che l'hanno effettuata :

- slope ed offset impostati sullo strumento
- incertezza estesa di taratura stimata per valori prestabiliti di letture

Ad integrazione del rapporto può opzionalmente essere fornito un allegato nel quale vengono riportate le verifiche strumentali eseguite in ottemperanza alle norme di riferimento quali :

- il limite di rivelabilità DL
- scarto tipo di ripetibilità in corrispondenza dello zero e dello span
- il residuo relativo al valore di zero
- il residuo relativo massimo
- i primi valori di zero e span ottenuti dopo la regolazione (aggiustamento) con il generatore di riferimento
- i primi valori di lettura zero e span ottenuti con il generatore interno (IZS), ove presente

Nel caso si decidesse di apporre un'etichetta di taratura sull'analizzatore, si consiglia di riportare sulla stessa almeno le seguenti indicazioni:

- il modello e il numero di serie dell'analizzatore,
- il numero del rapporto di taratura,
- la data della taratura,
- firma del tecnico sperimentatore,
- valori di slope e offset.

5.5. Allineamento del generatore interno alla nuova taratura

I controlli di zero e di span degli analizzatori posti in cabina si possono effettuare utilizzando una sorgente di gas interna all'analizzatore stesso; per questo motivo è importante che al termine della taratura (sia annuale che trimestrale) anche il generatore interno venga allineato ai nuovi parametri di slope ed offset ottenuti.

Per la verifica dell'allineamento, si esegue una lettura a zero ed una alla concentrazione di span che dovrà rispettare i criteri riportati al paragrafo. In caso contrario procedere con un secondo tentativo di riallineamento; se i controlli continuano a non essere soddisfacenti verificare il buon funzionamento della lampada ed eventualmente richiederne la sostituzione.

Le letture conformi saranno registrate su apposito foglio di calcolo Mod.IO.3bis.2.04 (LG SNPA 19/2018) e costituiranno il primo punto, a strumento tarato, per i successivi controlli descritti al punto.

6. MODALITA' OPERATIVE CONTROLLI QA/QC

6.1. Controllo a zero e span in cabina o da remoto

Questo controllo deve essere eseguito in campo o, se possibile, da remoto al più ogni due settimane. E' un'operazione fondamentale e preliminare anche nel caso si esegua la verifica di taratura.

Viene eseguito a due livelli di concentrazione per verificare il corretto funzionamento dello strumento e per evidenziare le eventuali derive.

Le miscele di gas di zero e di span sono generate dall'analizzatore stesso mediante il generatore interno di ozono ed uno scrubber che fornisce aria di zero.

Si calcolano i due parametri ΔX_z e ΔX_s tramite le seguenti equazioni 10 e 11 in accordo alla norma EN di riferimento:

$$\Delta X_Z = |Z_i - Z_0| \quad \{10\}$$

$$\Delta X_s = \frac{|S_i - S_0| - \Delta X_Z}{S_0} * 100 \quad \{11\}$$

dove

ΔX_z = differenza tra la lettura del corrente controllo di zero e la lettura del valore di zero del primo controllo effettuato dopo l'ultima taratura valida

Z_i = lettura del corrente controllo di zero

Z_0 = lettura dello zero del primo controllo effettuato dopo l'ultima taratura valida dell'analizzatore

ΔX_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 del primo controllo effettuato dopo l'ultima taratura valida dell'analizzatore.

I valori di ΔX_z *e* ΔX_s vengono inseriti nell'apposito foglio di calcolo, Mod.IO.3bis.2.04

Sono accettabili scostamenti inferiori al ± 5% per Δx_s, e inferiori a **|4|** ppb per Δx_z.

Nel caso in cui questi limiti siano superati si procede con la verifica di taratura mediante fotometro certificato al fine di accertare se l'anomalia sia dovuta ad una deriva strumentale o alla deriva del generatore interno IZS.
Se l'esito del controllo zero-span è positivo si può procedere con il riallineamento della lampada del generatore IZS, altrimenti lo strumento dovrà essere regolato (paragrafo 5.2) e sottoposto ad una nuova verifica di taratura (vedi punto seguente 6.2)

6.2. Verifica della taratura trimestrale

Con frequenza trimestrale viene effettuata una verifica della taratura in campo utilizzando un fotometro campione certificato da un Laboratorio Accreditato ISO 17025 (raccomandata freq. di taratura biennale). Nel corso delle operazioni di verifica non dovranno essere modificati i valori di offset e slope derivanti dalla taratura precedente di cui al punto 5.2
La verifica di taratura (così come descritta nel punto 5.2.2) consiste nel:

- Calcolare lo scarto tipo di ripetibilità allo zero ($S_{r,z}$) e quello alla concentrazione di span ($S_{r,s}$) con 10 misurazioni indipendenti ad entrambe le concentrazioni.
- Calcolare lo scostamento della lettura dal valore di riferimento allo zero e alla concentrazione di span.
- Lo scarto tipo di ripetibilità allo zero ($S_{r,z}$) e quello alla concentrazione di span ($S_{r,s}$) devono risultare rispettivamente inferiori a 1,5 ppb ed al 2,0 %.
- Lo scostamento allo zero e quello alla concentrazione di span devono risultare rispettivamente inferiori a ±4 ppb ed al ±5%.
- Qualora i criteri non siano soddisfatti occorre intervenire con una manutenzione dello strumento a cui far seguire la regolazione (o aggiustamento) e una nuova verifica di taratura zero span.

In ogni caso procedere al riallineamento della sorgente interna IZS dell'apparecchio ove presente (vedi paragrafo 5.5)
I risultati della verifica della taratura saranno opportunamente registrati sul foglio di calcolo IO.3 bis2.01 (

7. MODULI ED ALLEGATI

I moduli da utilizzare sono quelli già pubblicati nella LG SNPA n.19/2018:

- Mod. IO. 3bis.2.04 foglio di calcolo *controllo zero span*
- Mod. IO. 3bis.2.01 foglio di calcolo *Ripetibilità e Lod*
- Mod. IO. 3bis.2.02 foglio di calcolo *Lack of fit*
- Esempio di Certificato di Taratura del fotometro di riferimento

5. VERIFICA DI PRIMA INSTALLAZIONE E COLLAUDO DELLA STRUMENTAZIONE DI QUALITÀ DELL'ARIA IO.SNPA.7

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	**Istruzione Operativa** **RR TEM VI/08 QA/QC**	**Istruzione Operativa** **Cod.: IO.SNPA.7** **Revisione: 00** **Data emissione:** **Pag. 1 DI 13**
Verifica di prima installazione e collaudo della strumentazione di qualità dell'aria		

1. SCOPO 2
2. CAMPO DI APPLICAZIONE 2
3. RIFERIMENTI 2
4. TERMINOLOGIA 3
5. PRIMA INSTALLAZIONE E COLLAUDO 3
5.1 Materiali e campioni 4
5.2 Verifica di idoneità preliminare 4
5.3 Prima installazione 5
5.3.1 Analizzatori inquinanti gassosi 5
5.3.2 Criteri di accettabilità – sostituzione analizzatori in esercizio 6
5.4 Collaudo 6
5.4.1 Verifica della rappresentatività delle condizioni sito specifiche 7
5.4.2 Verifica su acquisitore e trasmissione dati 7
5.4.3 Analizzatori inquinanti gassosi 7
5.4.4 Analizzatori/campionatori di materiale particolato 10
5.4.5 Criteri di accettabilità 11
5.5 Calcolo incertezza e verifica della conformità agli obiettivi di qualità 11
5.5.1 Criteri di accettabilità 12
5.6 Validazione del software 12
5.7 Registrazione e archiviazione 13
6. ALLEGATI 13

Revisione	Data	Oggetto Revisione
00	12/07/2021	Prima emissione

1. SCOPO

La procedura descrive le verifiche da effettuare durante la prima installazione ed il collaudo della nuova strumentazione inserita nelle reti di misurazione della qualità dell'aria. Le verifiche riguardano gli analizzatori per la misura degli inquinanti gassosi e del materiale particolato compresi i campionatori, in accordo agli indirizzi definiti dalle rispettive norme EN, dalla LG SNPA n.19/2018 e dal D.M. 30/3/2017.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

La presente procedura si applica alla nuova strumentazione installata e messa in esercizio nelle stazioni delle reti di misurazione 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; la nuova strumentazione è riferita, sia alla misurazione degli inquinanti gassosi (NO, NO_2, O_3, CO, SO_2, C_6H_6), che del materiale particolato, compresi i campionatori, ai fini dell'applicazione a livello nazionale degli indirizzi definiti dal D.M. 30/3/2017.

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";
- UNI EN 14662-3:2015 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione delle concentrazioni di benzene – Parte 3: campionamento per pompaggio automatizzato con gascromatografia in situ;
- UNI EN 16450:2017 "Sistemi di misurazione automatici per la misurazione della concentrazione di particolato (PM10; PM2,5)";
- UNI EN 12341:2014 "Aria ambiente – Metodo gravimetrico di riferimento per la determinazione della concentrazione in massa di particolato sospeso PM10 o PM2,5";
- LG Commissione europea "Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods, January 2010";

- 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;
- LG SNPA n.19/2018 "Procedure Operative per l'applicazione e l'esecuzione dei controlli QA/QC per le reti di monitoraggio della qualità dell'aria"
- IO.3bis.2 Controlli di QA/QC per analizzatori di inquinanti gassosi;
- IO.3bis.3 Gestione dei campioni di riferimento gassosi;
- IO.3bis.1 Trattamento dei dati inferiori al DL per l'invio dati a livello nazionale/europeo;
- IO.SNPA.9 Calcolo Incertezza NO_2 e O_3 in aria ambiente;
- IO.SNPA.5 Controlli QA/QC per analizzatori di BTEX.

4. TERMINOLOGIA

- Acquisitore locale di stazione/datalogger di cabina: "sistema di gestione stazione", basato su un PC industriale opportunamente configurato, dotato di software di "base" (sistema operativo, software di rete, ecc.) e "applicativo", ossia un software che gestisce le attività di controllo della strumentazione, di acquisizione, elaborazione e trasmissione dati al server centrale;
- Verifica di idoneità preliminare: valutazione della rappresentatività delle condizioni sito specifiche ambientali del sito di destinazione dello strumento rispetto al sito in cui gli strumenti sono stati testati durante l'approvazione;
- Prima Installazione: inserimento e configurazione del nuovo analizzatore nella stazione/rete di misurazione secondo le prescrizioni del fabbricante e delle rispettive norme di riferimento;
- Collaudo: verifica del corretto funzionamento e dell'effettiva coerenza ai requisiti tecnici minimi secondo le indicazioni del fabbricante e le prescrizioni delle norme richiesti nel bando di gara e relativo capitolato speciale d'appalto (CSA).

5. PRIMA INSTALLAZIONE E COLLAUDO

Con la prima installazione, la nuova strumentazione viene inserita in un sistema rappresentato dalla rete di misurazione. A livello locale, la presenza di condizioni specifiche ambientali e di installazione, possono influenzare le caratteristiche prestazionali dello strumento fino a determinare una difformità ai relativi obiettivi di qualità previsti dalle specifiche norme che disciplinano la qualità dell'aria.

Le verifiche previste dalla presente Istruzione Operativa, sono finalizzate a valutare le caratteristiche prestazionali dello strumento nella stazione di misurazione. Le verifiche sono articolate nella verifica di idoneità preliminare, le verifiche di prima installazione, ed il collaudo; l'attività si conclude con il calcolo dell'incertezza e la verifica di conformità agli obiettivi di qualità.

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 certificati gassosi" (LG SNPA 19/2018);
- Per l'ozono: fotometro campione certificato conforme ai requisiti descritti nella procedura SNPA IO.3bis.3 "Gestione dei materiali di riferimento gassosi";
- Per analizzatori e campionatori PM: campionatori di materiale particolato di riferimento possibilmente utilizzati nei programmi di interconfronto a livello nazionale;
- Per analizzatori e campionatori PM: Flussimetro campione di lavoro per il controllo della portata con indicazione di temperatura e pressione ambientale conforme ai requisiti descritti dal D.M. 30/3/2017;
- Per analizzatori e campionatori PM: campioni di trasferimento della temperatura e pressione tarati da un centro accreditato per la taratura di termometri e barometri da ACCREDIA-LAT o da altro Ente riconosciuto nell'ambito del mutuo riconoscimento conforme ai requisiti descritti dal D.M. 30/3/2017;
- Aria di zero conforme ai requisiti descritti nella procedura SNPA IO.3bis.3 "Gestione dei materiali di riferimento gassosi";
- Acquisitore locale di stazione/datalogger di cabina per la registrazione dei dati misurati dagli analizzatori.

5.2 Verifica di idoneità preliminare

Le verifiche di idoneità preliminare sono finalizzate ad accertare che nelle condizioni sito specifiche di utilizzo della strumentazione i risultati delle misurazioni rispettino i vigenti obiettivi di qualità. Per tale verifica, si valutano le condizioni sito specifiche in cui gli strumenti sono stati testati durante l'approvazione. Per gli analizzatori di materiale particolato, le condizioni sito specifiche sono indicate al paragrafo 8.2 della norma EN 16450:2017 e 9.4.2 della LG Commissione europea "Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods, January 2010" e riguardano, fra l'altro, la composizione della frazione del materiale particolato, umidità e temperatura dell'aria e la velocità del vento.

La verifica di idoneità preliminare, prevista solamente per gli analizzatori di materiale particolato, è effettuata in fase di collaudo e consiste nel valutare che, nel corso dell'approvazione, le prove siano state effettuate in siti con condizioni specifiche ambientali e di installazione rappresentative anche delle condizioni sito specifiche del territorio dove è destinata la strumentazione.

Per tale valutazione, le condizioni meteorologiche sito specifiche sono determinate mediante la consultazione dei dati pubblicati dagli Enti regionali/nazionali preposti; qualora non siano disponibili dati relativi al sito di installazione, sono utilizzati i dati meteorologici relativi a stazioni meteo ubicate nella stessa area o mediante strumenti modellistici.
Sono valutatati i valori medi orari e medi annuali dei parametri meteorologici di temperatura, umidità dell'aria e velocità del vento riferiti al periodo di osservazione annuale (anno civile).

5.3 Prima installazione

Si riferisce alle operazioni effettuate secondo le prescrizioni del fabbricante e dei requisiti fissati nelle norme EN di riferimento, in modo da non comprometterne il normale funzionamento atte a collocare e configurare la strumentazione nella stazione di misura e nel sistema ove sarà successivamente utilizzata (rete di misurazione della qualità dell'aria). In questa fase sono effettuate inoltre, nei casi di condizioni sito specifiche differenti (approvazione-utilizzo), le eventuali prove del fornitore/costruttore finalizzate a dimostrare che l'incertezza di misura dello strumento (campionatore o analizzatore), rispetti i vigenti obiettivi di qualità.
Nella fase di avviamento dello strumento, che segue l'installazione, sono 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 ed i requisiti delle norme EN di riferimento; tali test sono effettuati con i termini e le modalità previsti dal bando di gara.
In fase di prima installazione e fino al collaudo, il gestore della rete verifica, fra l'altro, la diagnostica strumentale nonché i risultati dei controlli zero-span al fine di verificare il corretto funzionamento dello strumento e la stabilità della risposta strumentale. I principali parametri di diagnostica da controllare sono indicati nel modello MO.IO.SNPA.7.01, i relativi intervalli di accettabilità sono quelli definiti dal fabbricante.
La conclusione positiva dell'avviamento determina il successivo utilizzo della strumentazione al fine di raccogliere le informazioni per il collaudo e valutare l'effettiva coerenza con i requisiti tecnici minimi richiesti nel bando di gara.

5.3.1 Analizzatori inquinanti gassosi

La strumentazione dovrà essere collegata al sistema di prelievo ed alla linea di allontanamento dei gas esausti; per quanto attiene la linea di prelievo, il collegamento dovrà essere effettuato con tubazioni in materiale inerte (PTFE) e comunque coerente a quanto previsto dalla IO.3bis.3 "Gestione dei campioni di riferimento gassosi", avente diametro interno (tipicamente 6 x 4 mm) e lunghezza (tipicamente 1,5 m) affinché possa essere rispettato il tempo di

residenza massimo nella linea di campionamento. Il filtro antiparticolato, in materiale inerte, dovrà essere installato a monte dell'intero circuito pneumatico.
Qualora l'installazione riguardi la sostituzione di analizzatori già in esercizio, in particolare quelli finalizzati alla misura degli inquinanti gassosi, l'installazione del nuovo analizzatore sarà effettuata, ove possibile, in parallelo, garantendo la continua manutenzione strumentale (ordinaria, correttiva, ed eventualmente preventiva) come da richiesta del CSA, al fine di gestire il periodo di transizione senza avere una perdita di dati dovuta all'effettuazione delle verifiche; successivamente al collaudo, il nuovo analizzatore rappresenterà lo strumento di misura della stazione. L'installazione in parallelo della strumentazione permette inoltre di verificare la corrispondenza dei dati forniti dai due strumenti valutandone la corrispettiva appartenenza alla stessa popolazione (campione). La valutazione di corrispondenza è effettuata in un campione di dati rappresentato da almeno 10 giorni di misura, e può essere riferita all'analisi grafica/statistica dei valori misurati (correlazione, valutazione andamenti temporali, coincidenza dei valori massimi e minimi), all'analisi non parametrica per serie di dati continui (test di Kolmogorov Sminorv) ed alla valutazione dei dati riferiti ad un tempo di mediazione più basso rispetto a quello orario. In quest'ultimo caso, la comparazione dei dati elementari misurati dai due strumenti, come i dati al minuto, o a 15 o 30 minuti, può fornire informazioni sulla stabilità strumentale.

5.3.2 Criteri di accettabilità – sostituzione analizzatori in esercizio

Le elaborazioni del test di Kolmogorov Smirnov sono effettuate mediante il foglio di calcolo di analisi non parametrica per serie di dati continue fino a 1495 valori MOD.IO.SNPA.7.04.
Le due serie analizzate, appartengono alla stessa popolazione di dati, quando il valore della funzione J dipendente dalla massima differenza, è inferiore a quello di riferimento ad un livello di significatività del 5%. Nel foglio di calcolo, è valutato inoltre il valore di confronto ad un livello di significatività del 1%, questo test non è utilizzato per esprimere il giudizio, ma permette una migliore valutazione da parte dell'operatore sui dati ottenuti.
Per serie di dati inferiori a 25, il valore di riferimento è ottenuto attraverso le tabelle, mentre per valori superiori od uguali è calcolato mediante la formula visibile nel foglio di calcolo.

5.4 Collaudo

La verifica di collaudo rappresenta la serie di operazioni messe in atto al fine di assicurare che la strumentazione installata abbia le caratteristiche in termini di funzioni e prestazioni prestabilite (capitolato, norma EN di riferimento, offerta) e che funzioni correttamente, prima che venga destinata all'utilizzo nel sistema della rete di misurazione. Il collaudo è effettuato secondo le modalità previste dal bando di gara.

5.4.1 Verifica della rappresentatività delle condizioni sito specifiche

In riferimento al paragrafo 5.2, la verifica della rappresentatività delle condizioni sito specifiche riguardante gli analizzatori di materiale particolato, è effettuata in fase di collaudo.

5.4.2 Verifica su acquisitore e trasmissione dati

Verifica risoluzione acquisitore locale di stazione:

Per quanto attiene gli analizzatori automatici, nei quali i dati misurati sono registrati da un acquisitore locale di stazione, in particolare nel caso di collegamento in analogico, verificare che la risoluzione dell'acquisitore sia uguale/migliore di quella dello strumento e che i dati misurati dallo strumento siano acquisiti correttamente dal sistema di acquisizione. A tal fine, sono confrontati i dati misurati e registrati dall'analizzatore con quelli registrati dall'acquisitore locale di stazione su almeno un periodo di mediazione previsto dalla normativa (in funzione della tipologia dell'inquinante: dati orari, almeno 48 valori; dati giornalieri, almeno 2 valori).

Verifica trasmissione dati al server centrale:

Analogamente, si procede alla verifica che i dati di misura siano trasmessi al server della rete in modo corretto. Per tale controllo, si confrontano i dati già controllati per la verifica dell'acquisitore locale di stazione/analizzatore con quelli trasmessi al server della rete.

Criteri di accettabilità verifica risoluzione acquisitore locale di stazione:

I dati registrati dal server di gestione della rete, dall'acquisitore locale di stazione e dall'analizzatore devono coincidere. In caso differiscano fra loro, è effettuata una verifica delle cause assieme al fornitore, procedendo alle relative azioni correttive e registrando la NC come da specifico documento di sistema.

5.4.3 Analizzatori inquinanti gassosi

In fase di verifica di collaudo degli analizzatori per la misurazione degli inquinanti gassosi, sono effettuate le attività di verifica indicate nei punti elenco sottostanti. Questi riscontri possono essere effettuati sia presso il sito di installazione (ovvero presso siti che siano rappresentativi di tutti i siti di misura della rete in cui gli strumenti si dovranno installare) che in laboratorio, immediatamente prima dell'installazione nella stazione di misurazione.

Tutte le prove riguardanti gli analizzatori gassosi devono tener conto del condizionamento in aria ambiente delle linee di campionamento e del filtro delle polveri per un periodo di almeno 30 minuti.

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

Analizzatori CO, NOx, O_3 e SO_2:

- verifica su acquisitore e trasmissione dati;
- determinazione dello scarto tipo di ripetibilità allo zero e del limite di rivelabilità con le procedure descritte nella IO.3bis2 "Controlli di QA/QC per analizzatori di inquinanti gassosi" (9.3 delle rispettive norme EN) mediante campioni per le tarature;
- verifica dell'efficienza del convertitore (solo per analizzatori di NOx) con le modalità descritte nella IO.3bis2 "Controlli di QA/QC per analizzatori di inquinanti gassosi";
- verifica della linearità dello strumento mediante il test del "Lack of fit" effettuato su sei valori di concentrazione (80 %,40 %, zero, 60 %, 20 %, 95 % del massimo dell'intervallo di certificazione) con la procedura descritta più sotto (8.4.6 delle rispettive norme EN UNI EN di riferimento) mediante campioni di lavoro;
- tempo di residenza nella linea di prelievo - per gli analizzatori di CO, O_3, SO_2 e NO/NOx verifica del tempo di residenza dell'aria campionata nell'intero sistema di campionamento e nell'analizzatore sia inferiore a quanto previsto al paragrafo 9.3 della rispettiva norma UNI EN di riferimento. Tale verifica riveste particolare significato per gli analizzatori NO/NOx al fine di evitare una significativa formazione di NO_2;

Analizzatori di benzene:

Qualora le verifiche riguardino analizzatori dotati di modalità di autocorrezione per il decadimento della lampada PID, si dovrà procedere, prima dell'effettuazione delle verifiche sotto riportate, alla disattivazione di questa funzione.
In coerenza alla IO Controlli QA/QC per analizzatori di BTEX sono previsti:

- verifica su acquisitore e trasmissione dati;
- verifica della linearità dello strumento mediante il test del "Lack of fit" effettuato su quattro valori di concentrazione (zero, 10 %, 50 %, 90 % del massimo dell'intervallo di certificazione con la procedura descritta di seguito (paragrafo 9.6.2 della norma UNI EN 14662-3:2015) mediante campioni di lavoro;

- determinazione dello scarto tipo di ripetibilità allo span e ad un valore di concentrazione pari a un decimo del valore limite con le procedure descritte nel paragrafo n. 9.3 della norma UNI EN 14662-3:2015;
- determinazione del limite di rilevabilità, attraverso la combinazione tra il valore dello scarto tipo di ripetibilità ad un valore di concentrazione pari a un decimo del valore limite del benzene ed il coefficiente angolare della funzione di taratura;
- verifica dei picchi del cromatogramma tramite il limite di rivelabilità determinato;

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

La prima verifica deve essere effettuata su sei valori di concentrazione nel seguente ordine: 80%, 40%, zero, 60%, 20%, 95% del massimo dell'intervallo di certificazione; per ogni livello di concentrazione sono effettuate almeno 5 misure individuali (mediate sul tempo di risposta dell'analizzatore) che possono essere registrate ai fini della 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.
Relativamente agli analizzatori di benzene, sono impostati quattro valori di concentrazione compreso lo zero (0 %, 10 %, 50 %, 90 % del massimo intervallo di certificazione); per ogni livello sono effettuate almeno 3 misurazioni indipendenti, la prima delle quali deve essere scartata.
I campioni da utilizzare per la verifica della linearità della funzione di taratura durante la prima installazione devono essere conformi alle caratteristiche indicate nei paragrafi 9.5.2. e 9.6.1.1 delle norme EN di riferimento e della IO GdL3bis3 "Gestione dei campioni di riferimento gassosi". I diversi livelli di concentrazione necessari per effettuare la verifica possono essere prodotti tramite uno dei metodi descritti nella procedura IO.3bis.3 "Gestione dei campioni di riferimento gassosi" (paragrafo 8.4.2.3 delle rispettive norme EN). Le verifiche iniziali di linearità sono effettuate con i termini e le modalità previsti dal bando di gara. Le prove possono essere effettuate sia in laboratorio che in campo.
I criteri di accettabilità sono indicati al § 5.3 IO.3bis.2 Controlli di QA/QC per analizzatori di inquinanti gassosi.
L'elenco dei campioni utilizzati per le prove è indicato nel certificato rilasciato dal fornitore.
I diversi livelli di concentrazione necessari per effettuare la verifica sono prodotti mediante diluitore dinamico, il quale rappresenta uno dei metodi descritti nel paragrafo 8.4.2.3 delle rispettive norme EN. Le specifiche tecniche di tali apparecchiature sono allegate al verbale di collaudo.

Limite di rilevabilità

Le modalità di determinazione del limite di rilevabilità sono indicate nella IO.3bis.1 Trattamento dei dati inferiori al DL per l'invio dati a livello nazionale/europeo.

Verifica di efficienza del convertitore per gli strumenti di misura NOx

La verifica di efficienza del convertitore per gli strumenti di misura NOx è determinata secondo quanto indicato al § 5.7 IO.3bis.2 Controlli di QA/QC per analizzatori di inquinanti gassosi.

5.4.4 Analizzatori/campionatori di materiale particolato

- ❑ verifica rappresentatività condizioni sito specifiche (umidità, temperatura e velocità del vento);
- ❑ verifica su acquisitore e trasmissione dati;
- ❑ controllo della portata;
- ❑ controllo della tenuta della linea di prelievo (in condizioni di caduta di pressione almeno del 75 % di quella massima permessa dal fabbricante);
- ❑ test di calibrazione del sistema di misura della massa (solo analizzatori automatici);
- ❑ verifica in parallelo tra metodo automatico e metodo di riferimento.

Verifica in parallelo tra metodo automatico e metodo di riferimento

I controlli di prima installazione e collaudo relativi agli analizzatori di materiale particolato comprendono anche la verifica in parallelo tra metodo automatico e metodo di riferimento.

La verifica ha una durata di almeno 16 giorni ed è organizzata, in relazione alle dimensioni della fornitura, secondo i seguenti criteri:

- la verifica è effettuata possibilmente su tutti gli analizzatori installati, sia con campionatori gravimetrici di riferimento del gestore della rete, sia con altri campionatori gravimetrici messi a disposizione dal fornitore; sono utilizzate tuttavia solo membrane filtranti fornite e pesate dal gestore della rete;

- per grandi forniture la verifica è effettuata su un numero di analizzatori presi a campione in relazione alla tipologia di sito di misurazione (urbano, suburbano e rurale). Il numero minimo di analizzatori da verificare inizialmente, da considerarsi come criterio indicativo, è riferito ad almeno il 20 % della fornitura.

La verifica in parallelo è possibilmente estesa nel periodo di garanzia anche ai restanti analizzatori della fornitura.
Sono predisposti almeno 16 filtri bianchi di quarzo condizionati e pesati da inserire dentro il campionatore di riferimento e, nel caso di analizzatori che utilizzano filtri, altrettanti filtri bianchi utilizzati per le misurazioni dello strumento automatico da caricare all'interno dell'analizzatore stesso. In caso di analizzatori bicanale di materiale particolato che utilizzano filtri, si procede al posizionamento dei filtri (in questo caso 16 per il PM10 e 16 per il PM2,5) nel caricatore.
Il campionatore e lo strumento devono essere posizionati in modo che gli effetti di disomogeneità spaziale della concentrazione di composto nell'aria campionata siano trascurabili rispetto ad altri contributi all'incertezza.

Durante questa prova devono essere controllati, anche da remoto, i parametri operativi di diagnostica strumentale applicabili relativi a portata, caduta di pressione nel filtro di campionamento, tempo di campionamento, volume campione, concentrazione di massa, temperatura ambiente, pressione ambiente, temperatura dell'aria nella sezione di misurazione.
In relazione a quanto previsto dalla UNI EN 16450:2017, per l'elaborazione dei dati e per l'emissione del Rapporto di verifica ai fini della valutazione dell'esito del collaudo, è utilizzato il foglio di calcolo Mod. IO.SNPA.7.05 basato sull'incertezza tra i due sistemi messi a confronto calcolata dalle differenze di tutti i risultati su 24 ore ottenuti nella prova.

5.4.5 Criteri di accettabilità

Analizzatori inquinanti gassosi

I criteri di accettabilità dei parametri verificati in fase di prima installazione sono mostrati nella colonna "criteri di azione" Tabella § 5.3 IO.3bis.2 Controlli di QA/QC per analizzatori di inquinanti gassosi, nonché ai paragrafi 9.4.2 – tabella 6 delle rispettive norme EN.
Per quanto attiene la verifica di efficienza del convertitore per gli strumenti NOx è richiesta un'efficienza ≥ 98 %.

Analizzatori/campionatori di materiale particolato
I criteri di accettabilità dei parametri verificati in fase di prima installazione sono mostrati nella colonna "criteri di azione" Tabelle 3.3.3.12 – 3.4.2.15 del DM 30.3.2017 e delle Linee Guida e paragrafo 1, punto B, allegato VI del D.Lgs. 155/2010.
L'esito della verifica in parallelo tra metodo automatico e metodo di riferimento è da ritenersi positivo quando l'incertezza riferita alla differenza tra le coppie di dati giornalieri messi a confronto non supera 2,5 µg/m3.

5.5 Calcolo incertezza e verifica della conformità agli obiettivi di qualità

A conclusione delle procedure di verifica, qualora il collaudo abbia avuto esito positivo, si procede al calcolo dell'incertezza ed alla verifica di conformità agli obiettivi di qualità.
Il calcolo dell'incertezza di misura è effettuata in conformità al paragrafo 9 delle rispettive norme EN per gli inquinanti gassosi ed alle procedure previste dalla IO.SNPA.8 "Calcolo Incertezza inquinanti aria ambiente".
L'incertezza di misura, è valutata in accordo alla norma UNI EN ISO 14956:2004, affinché rispetti i vigenti obiettivi di qualità dei dati.

5.5.1 Criteri di accettabilità

Gli obiettivi di qualità dei dati di riferimento sono definiti dall'allegato I del D.Lgs. 155/2010 e dalla direttiva 2008/50/CE.

5.6 Validazione del software

Il software predisposto in relazione al paragrafo 5.3, finalizzato a verificare la corrispondenza, ovvero la non significativa differenza tra le letture ottenute da due diversi strumenti posti in parallelo che misurano lo stesso agente inquinante, è stato validato utilizzando i dati tratti da:

Hollander Myles, Wolfe Douglas A. 1999, Nonparametric Statistical Mathods 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, 787 pp.

Dati Grezzi NON cumulati

	n1	n2
1	0,15	0,94
2	1,05	0,02
3	1,1	0,03
4	0,8	0,66
5	0,11	0,15
6	0,37	0,19
7	0,13	0,23
8	0,32	0,2
9	1,19	0,06
10	1,91	0,97

Valore calcolato di J funzione Kolmogorov Smirnov dal software
(Differenza MAX x n1 x n2 = 0,60 x 10 x 10) = 60
Valore di riferimento riportato dalla tabella mostrata nel foglio relativo alle note teoriche: (colonna n2 = 10 riga n1= 10) = 70
Poiché il valore di J risulta inferiore a quello di riferimento, le due serie non risultano essere significativamente differenti.

5.7 Registrazione e archiviazione

Gli esiti dei controlli sulla strumentazione, sia in laboratorio, che presso la stazione di misura, sono registrati nei moduli appositamente predisposti dal gestore e/o fornitore ed archiviati nel protocollo informatico aziendale del gestore.
Per il collaudo, è redatto il verbale MOD.IO.SNPA.7.02. predisposto per tipologia di strumentazione, al quale sono allegati i moduli relativi agli esiti dei controlli/verifiche effettuate in laboratorio e/o presso la stazione di misura.
I valori dell'incertezza della strumentazione, comprensivi dei dati delle specifiche tecniche, sono registrati nel file informatico riferito al Modello MOD.IO.SNPA.7.03
L'archiviazione del verbale di collaudo e del file relativo ai valori dell'incertezza è regolata dai documenti di sistema del gestore della rete.

6. ALLEGATI

MOD.IO.SNPA.7.01 - elenco diagnostica strumentale prima installazione
MOD.IO.SNPA.7.02.01 - modello di verbale collaudo analizzatore BTEX
MOD.IO.SNPA.7.02.02 - modello di verbale collaudo Campionatore PM
MOD.IO.SNPA.7.02.03 - modello di verbale collaudo analizzatore CO
MOD.IO.SNPA.7.02.04 - modello di verbale collaudo analizzatore O3
MOD.IO.SNPA.7.02.05 - modello di verbale collaudo analizzatore PM
MOD.IO.SNPA.7.02.06 - modello di verbale collaudo analizzatore SO2
MOD.IO.SNPA.7.02.07 - modello di verbale collaudo analizzatore NOX
MOD.IO.SNPA.7.03 - modello archiviazione specifiche strumentali analizzatori
MOD.IO.SNPA.7.04 – foglio di calcolo test di Kolmogorov Smirnov
MOD.IO.SNPA.7.05 – foglio di calcolo elaborazione Incertezza sistemi in parallelo PM

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	**Istruzione Operativa** **RR TEM VI/08 QA/QC**	**Istruzione Operativa** **Cod.: Mod.IO.SNPA.7.01** **Revisione: 00** **Data emissione:** **Pag. 1 DI 3**
Elenco parametri di diagnostica strumentale		

MATERIALE PARTICOLATO

Parametro Diagnostica	Valore riferimento	UM
conteggio in aria		cpm
Pressione atmosferica media		kPa
Concentrazione di massa		µg/m^3
conteggio bianco filtro campione	fra 20000 e valore conteggio Air	cpm
percentuale del tempo effettivo di campionamento rispetto al tempo programmato	100	%
flusso radioattività di fondo	1-150	cpm
conteggio beta della massa di PM campionata		
Differenza massima fra la temperatura esterna e la temperatura nella zona d'accumulo	± 50	K
flusso di campionamento	2,3	m^3/h
volume di campionamento	55,2	m^3
controllo di tenuta linea prelievo	< 5	ml/(min*Kpa)
caduta di pressione massima sul filtro (da verificare che sia lineare nel tempo)	4 - 60	kPa
controllo della portata	± 4	%
temperatura esterna media		K
Temperatura filtro media		K

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	**Istruzione Operativa** **RR TEM VI/08 QA/QC**	**Istruzione Operativa** **Cod.: Mod.IO.SNPA.7.01** **Revisione: 00** **Data emissione:** **Pag. 2 DI 3**
Elenco parametri di diagnostica strumentale		

Analizzatori CO

Parametro Diagnostica	Valore riferimento	UM
rapporto CO meas/ CO ref (valore utilizzato per calcolare conc. CO)	1,1 – 1,3	-
uscita rivelatore IR in fase reference	2500-4800	mV
uscita rivelatore IR in misura	2500-4800	mV
flusso di aspirazione campione	800 ± 80	cc/min

Analizzatori Ozono

Parametro Diagnostica	Valore riferimento	UM
uscita del rivelatore UV in misura	2500-5000	mV
uscita del rivelatore UV in fase reference	2500-4500	mV
uscita rivelatore di riferimento del generatore O_3 (intensità lampada generatore UV)		mV
flusso di aspirazione campione	800 ± 80	cc/min
tensione lampada UV generatore O_3		mV
flusso campione cella a	0,4 – 1,6	l/min
flusso campione cella b	0,4 – 1,6	l/min
intensità lampada cella a	50,0-150,0	Hz
intensità lampada cella b	50,0-150,0	Hz

Analizzatori biossido di zolfo SO_2

Parametro Diagnostica	Valore riferimento	UM
flusso del campione	650 ± 65	cc/min
tensione uscita fotomoltiplicatore		mV
lettura istantanea lampada UV	1000-4000	mV
tensione alimentatore alta tensione	400-900	V

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	**Istruzione Operativa** **RR TEM VI/08 QA/QC**	**Istruzione Operativa** **Mod.IO.SNPA.7.01** **Revisione: 00** **Data emissione:** **Pag. 3 DI 3**
Elenco parametri di diagnostica strumentale		

Ossidi di azoto

Parametro Diagnostica	Valore riferimento	UM
flusso di aspirazione campione	500 ± 50 0,35 – 0,90	cc/min l/min
flusso ozonatore	80 ± 20 0,050	cc/min l/min
segnale PMT con zero NOx (offset sottratto dal segnale PMT)	-20 +150	mV
tensione alimentatore alta tensione PMT	400-900	V
temperatura convertitore molibdeno	315 ± 5 300-350	°C
pressione cella di reazione	< 10	mmHg

Analizzatori BTEX

Parametro Diagnostica	Valore riferimento	UM
pressione ingresso del carrier		mBar
flusso campione	1,5 ± 0,2	ml/min
Segnale pid*		count
temperatura del fornetto	50-70	°C

*la tensione della lampada PID è molto variabile a seconda della concentrazione letta durante la fase di analisi. È invece opportuno verificare se lo strumento esegue correttamente la procedura di auto-zero, portando la tensione del PID a zero all'inizio dell'analisi.

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	**Istruzione Operativa** **RR TEM VI/08 QA/QC**	**Istruzione Operativa** **Mod.IO.SNPA.7.02.01** **Revisione: 00** **Data emissione:** **Pag. 1 DI 2**
Verbale di verifica collaudo BTEX		

Classificazione _____

UO/SETTORE

Data effettuazione __/ /_____

Ordine di acquisto n° Del

DATI DEL BENE SOTTOPOSTO A VERIFICA			
Tipologia del bene	Analizzatore/i di BTEX	Inventario	
Tipo/Modello	N° serie/matricola **Anno di produzione:**		
Sito di installazione:			
Ditta costruttrice:			
Ditta installatrice: **installazione effettuata il:**			

PERSONALE ARPA PRESENTE ALLA VERIFICA		
Nominativo	**Funzione**	**Firma**

PERSONALE DELLA DITTA CHE EFFETTUERÀ LA VERIFICA	
Nominativo	**Firma**

VERBALE DELLA VERIFICA

VERIFICA LINEARITA' (Lack of fit) - prova effettuata in laboratorio (EN 14662-3:2015 punto 9.6.2)	Esito
Viene allegata documentazione specifica (Rapporto di Prova del) - Allineamento Allineamento 80 % fondo scala - Verifica multipunto	
VERIFICA DELLA CATENA METROLOGICA – Viene confrontato il valore al display dello strumento, con quello visualizzato sull'acquisitore e quello letto dal server centrale da remoto. Verifica della corretta visualizzazione del dato con rispettiva unità di misura.	Esito

dati istantanei

ppb	**Strumento**	**Acquisitore**	**SERVER**
Acquisitore Server			

dati orari

data/ora	**Strumento**	**Acquisitore**	**SERVER**

VERIFICA RIPETIBILITA' A 0,5 nmol/mol (EN 14662-3:2015 punto 9.3)	Esito
VERIFICA RIPETIBILITA' ALLO SPAN (EN 14662-3:2015 punto 9.3)	Esito
VERIFICA LIMITE DI RILEVABILITA' (calcolato) Riferimento dichiarato dal costruttore: _____ nm/mol	Esito
I_{det} [nmol/mol]:	
VERIFICA DEI PICCHI DEL CROMATOGRAMMA TRAMITE LIMITE RILEVABILITA'	Esito

Allegati report delle prove con relativi certificati
È presente il manuale d'uso e manutenzione in lingua italiana □ Sì □ No
LA VERIFICA HA AVUTO ESITO POSITIVO □ Sì □ No

Nominativo verbalizzante	**Firma**

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	**Istruzione Operativa** **RR TEM VI/08 QA/QC**	**Istruzione Operativa** **Mod.IO.SNPA.7.02.02** **Revisione: 00** **Data emissione:** **Pag. 1 DI 2**
Verbale di verifica collaudo Campionatore PM		

Verbale di collaudo

Classificazione _____

■ **UO/SETTORE**

Data effettuazione / /

Ordine di acquisto n° del / /

DATI DEL BENE SOTTOPOSTO A VERIFICA			
Tipologia del bene	Campionatore/i PM	Inventario	
Tipo/Modello	N° serie/matricola: Anno di produzione:		
Sito di installazione:			
Ditta costruttrice			
Ditta installatrice **installazione effettuata il**			

PERSONALE ARPA PRESENTE ALLA VERIFICA		
Nominativo	**Funzione**	**Firma**

PERSONALE DELLA DITTA CHE EFFETTUERÀ LA VERIFICA	
Nominativo	**Firma**

VERIFICA RAPPRESENTATIVITA' CONDIZIONI SITO SPECIFICHE	
Dati meteo forniti da_____ relativi al sito _____ dal_____ al _____	
	ESITO

VERBALE DELLA VERIFICA

Tipo di controllo	Grandezze da misurare	Criteri di azione	ESITO
Controllo dei sensori di Temperatura e Pressione dello strumento. (I campioni di misura di trasferimento – certificati dal centro ACCREDIA-LAT o ALTRO Ente riconosciuto – devono avere un'incertezza estesa minore o uguale di +/- 1.5 °C o uguale a +/- 0,5 kPa per la misura della pressione)	valore assoluto della differenza tra la temperatura misurata dal campione di trasferimento e la temperatura segnata dallo strumento (lo stesso per pressione)	≤ 3 K(o e°C) ≤ 1 kPa	Analizzatore P = kPa T = °K Flussimetro P = kPa T = °K
Controllo della portata (Il misuratore di flusso campione non deve avere un'incertezza estesa nella misura maggiore del 2 % nelle condizioni di laboratorio)	Valore assoluto della differenza tra la portata misurata dal campione di trasferimento ed il valore richiesto per il corretto funzionamento della testa di campionamento	≤ 5 %	Analizzatore = m^3/h Flussimetro = m^3/h
Controllo della tenuta della linea di prelievo (in condizioni di caduta di pressione almeno del 75% di quella massima permessa dal fabbricante) [Massima caduta di pressione permessa dal fabbricante: 40 kPa	Portata delle perdite	< 1% della portata nominale di campionamento	
Controllo in parallelo		≤ 2,5	$\mu g/m^3$

Controllo dei parametri operativi (dal al):

PARAMETRO	U.M.	Valore	riferimento
portata:	m^3/h		2,3 m^3/h
caduta di pressione massima sul filtro:	kPa		4-60 kPa
volume campionato:	m^3		55,3 m^3
tempo di campionamento:	%		> 75 %
temperatura ambiente media	K		
temperatura media dell'aria nella sezione di misura	K		
pressione ambiente media	kPa		

È presente il manuale d'uso e manutenzione in lingua italiana ☐ Sì ☐ No

LA VERIFICA HA AVUTO ESITO POSITIVO ☐ Sì ☐ No

Nominativo verbalizzante	**Firma**

ALLEGATI

1. Certificato di calibrazione
2. Certificato di taratura del flussimetro utilizzato per il collaudo –

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	**Istruzione Operativa** **RR TEM VI/08 QA/QC**	**Istruzione Operativa** **Mod.IO.SNPA.7.02.03** **Revisione: 00** **Data emissione:** **Pag. 1 DI 2**
Verbale di verifica collaudo analizzatore CO		

Verbale di collaudo

Classificazione _____

■□**UO/SETTORE**

Data effettuazione / / _____

Ordine di acquisto n°

DATI DEL BENE SOTTOPOSTO A COLLAUDO			
Tipologia del bene	Analizzatore/i di Monossido di Carbonio	Inventario	
Tipo/Modello	N° serie/matricola **Anno di produzione:**		
Sito di installazione:			
Ditta costruttrice			
Ditta installatrice **installazione effettuata il**			

PERSONALE ARPA PRESENTE ALLA VERIFICA		
Nominativo	**Funzione**	**Firma**

PERSONALE DELLA DITTA CHE EFFETTUERÀ LA VERIFICA	
Nominativo	**Firma**

VERBALE DELLA VERIFICA

VERIFICA LINEARITA' (Lack of fit) - prova effettuata in laboratorio (EN 14626:2012 punto 9.6.3)	Esito
Viene allegata documentazione specifica (Rapporto di Prova _____ del _____) - Allineamento 80 % fondo scala - Verifica multipunto	
VERIFICA DELLA CATENA METROLOGICA – Viene confrontato il valore al display dello strumento, con quello visualizzato sull'acquisitore e quello letto dal server centrale da remoto. Verifica della corretta visualizzazione del dato con rispettiva unità di misura.	Esito

dati istantanei

UM: ppm	Strumento	Acquisitore	SERVER
Acquisitore Server			

dati orari

data/ora	Strumento	Acquisitore	SERVER

VERIFICA RIPETIBILITA' DELLO ZERO (EN 14626:2012 punti 8.4.5, Tabella 6 – RIF ≤ 0,5 µmol/mol) 10 prove di lettura zero, 1 minuto di misura e 3 minuti di attesa	Esito
S_r [µmol/mol]:	
VERIFICA LIMITE DI RILEVABILITA' (calcolato) [EN 14626:2012 punti 8.4.6] Riferimento dichiarato dal costruttore _____ µmol/mol	Esito
I_{det} [µmol/mol]:	
TEMPO DI RESIDENZA LINEA DI PRELIEVO (EN 14626:2012 punto 9.6.3.2 - ANNEX D - RIF ≤ 6 sec)	Esito
- Flusso analizzatore CO: ____ ml/min - Lunghezza massima tubo collegamento analizzatore: _____ m - Tempo di residenza linea di prelievo: ____s	

Allegati report delle prove con relativi certificati

È presente il manuale d'uso e manutenzione in lingua italiana ☐ **Sì** ☐ **No**

LA VERIFICA HA AVUTO ESITO POSITIVO ☐ Sì ☐ No

Nominativo verbalizzante	**Firma**

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	Istruzione Operativa RR TEM VI/08 QA/QC Modello archiviazione specifiche strumentali analizzatori				Istruzione operativa: IO.SNPA.7 Mod. IO.SNPA.7.03 Revisione: 00 Data emissione: Pag. 1 DI 1				
Stazione	**Analizzatore**	**Marca e modello**	**Anno fabbricazione**	**N.ro serie**	**Data collaudo**	**LOD calcolato (nmol/mol – µmol/mol)**	**LOD costruttore**	**Incertezza % al VL o al VO calcolato**	**tempo risposta (s)**

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	Istruzione Operativa RR TEM VI/08 QA/QC calcolo test di Kolmogorov Smirnov 1495 dati	Istruzione operativa: IO.SNPA.7 Mod. IO.SNPA.7.04 Revisione: 00 Data emissione: Pag. 1 DI 1

TEST KOLMOGOROV SMIRNOV PER SERIE DI DATI CONTINUI

Le conclusioni si riferiscono ad un intervallo di confidenza del 95%, ovvero è accettato un rischio del 5% di giungere a conclusioni errate

I test condotti sono a due code (bilaterali). In questa versione il numero MASSIMO di dati elaborabili è pari a 1495

Data analisi		Analisi dati derivanti da	
Operatore			

TEST KOLMOGOROV SMIRNOV

N.B. I test è costruito per confrontare i dati di strumenti che lavorano in parallelo, la numerosità dei dati deve essere la stessa e NON devono essere presenti celle vuote

Data la numerosità dei gruppi, dove per entrambi la numerosità dei dati è inferiore a 25, si procede al confronto con i valori tabulati riportati nelle tabelle Kolmogorov

VALORE CALCOLATO

Il valore calcolato di J (funzione di Kolmogrov Smirnov) è pari a

TEST ESEGUITI:

VALORI RIFERIMENTO:

CONCLUSIONI PER IL TEST CONDOTTO AL 5% DI SIGNIFICATIVITA'

N° Dati inseriti colonna 1	N° Dati inseriti colonna 2
0	0

GIUDIZIO COMPLESSIVO (a carico dell' operatore):

Inserire nelle rispettive colonne i dati relativi a:

DEFINIZIONI	
Strumento 1	Strumento 2
Metodo 1	Metodo 2
Colonna 1	Colonna 2

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	Istruzione Operativa RR TEM VI/08 QA/QC	operativa: IO.SNPA.7 Mod. IO.SNPA.7.05 Revisione: 00
	Elaborazione incertezza sistemi in parallelo PM	Data emissione: Pag. 1 DI 1

Data analisi		Analisi dati derivanti da	
Operatore			

Giorni camp	Analiazzatore	Sistema iferimento	
1			0,00
2			0,00
3			0,00
4			0,00
5			0,00
6			0,00
7			0,00
8			0,00
9			0,00
10			0,00
11			0,00
12			0,00
13			0,00
14			0,00
15			0,00
16			0,00
17			0,00
18			0,00
36			0
		RIFERIMENTO	2,5

6. VERIFICA DELLE INCERTEZZE DI MISURA DEI METODI DI PROVA IN AUTOMATICO PER LA DETERMINAZIONE DI PM_{10} E $PM_{2,5}$ IO.SNPA.8

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	**Istruzione Operativa** **RR TEM VI/08 QA/QC**	**Istruzione Operativa** **Cod.: IO.SNPA.8** **Revisione: 00** **Data emissione:** **Pag. 1 DI 9**

VERIFICA DELLE INCERTEZZE DI MISURA DEI METODI DI PROVA IN AUTOMATICO PER LA DETERMINAZIONE DI PM10 E PM2,5

1. SCOPO 2
2. CAMPO DI APPLICAZIONE 2
3. RIFERIMENTI 2
4. TERMINOLOGIA 2
5. MODALITÀ OPERATIVE 3
   - 5.1 Materiali e campioni 3
   - 5.2 Procedura 3
     - *5.2.1 Calcolo della concentrazione di polveri – Metodo gravimetrico* 5
     - *5.2.2 Calcolo dell'incertezza della misura del gravimetrico di riferimento* 5
       - *5.2.2.1 Calcolo dell'incertezza tra campionatori* 6
     - *5.2.3 Calcolo dell'incertezza della misura dello strumento automatico* 7
6. ALLEGATI 9

Revisione	Data	Oggetto Revisione
00	12/07/2021	Prima emissione

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	**Istruzione Operativa** **RR TEM VI/08 QA/QC**	**Istruzione Operativa** **Cod.: IO.SNPA.8** **Revisione: 00** **Data emissione:** **Pag. 2 DI 9**

VERIFICA DELLE INCERTEZZE DI MISURA DEI METODI DI PROVA IN AUTOMATICO PER LA DETERMINAZIONE DI PM10 E PM2,5

1. SCOPO

La presente istruzione operativa specifica le modalità per determinare l'incertezza di misura degli analizzatori di polveri automatici e per verificarne la conformità ai requisiti normativi.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

La presente istruzione operativa si applica alle misure dei parametri PM_{10} e $PM_{2.5}$, effettuate in automatico 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 il metodo di riferimento previsto dalla stessa Direttiva.

3. RIFERIMENTI

- Decreto Legislativo n° 155 del 13 agosto 2010;
- Decreto Ministeriale 30.03.2017 "Procedure di garanzia di qualità per verificare il rispetto della qualità delle misure dell'aria ambiente, effettuata nelle stazioni delle reti di misura";
- JCGM 100:2008 - GUM 1995 Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement
- UNI EN 16450:2017 "Aria ambiente - Sistemi di misura automatici per la misurazione della concentrazione del particolato (PM_{10}; $PM_{2.5}$)"
- UNI CEI ENV 13005 "Guida all'espressione dell'incertezza di misura" Luglio 2000;
- UNI EN 12341:2014 "Aria ambiente - Metodo gravimetrico di riferimento per la determinazione della concentrazione in massa di particolato sospeso PM_{10} o $PM_{2.5}$"
- Guide to demonstration of the equivalence of ambient air monitoring methods", EC Working group on Guidance for the Demonstration of the equivalence. Gennaio 2010

4. TERMINOLOGIA

I termini utilizzati sono definiti all'interno del presente documento secondo quanto indicato dalle norme tecniche.

5. MODALITÀ OPERATIVE

Tutta la catena strumentale utilizzata per la determinazione dell'incertezza di misura deve essere sottoposta ai controlli periodici previsti dal DM 30.03.2017 e dalle norme di riferimento.
Gli strumenti gravimetrici utilizzati per i controlli in parallelo dovranno possibilmente aver partecipato agli interconfronti nazionali organizzati da ISPRA o ad eventuali altri interconfronti sia internazionali che locali.

5.1 Materiali e campioni

- campionatore di misura automatico;
- campionatore gravimetrico;
- bilancia analitica con risoluzione uguale o minore di 10 µg
- supporto filtrante per gravimetria: filtri in fibra di quarzo, fibra di vetro, PTFE, fibra di vetro con supporto in PTFE.

5.2 Procedura

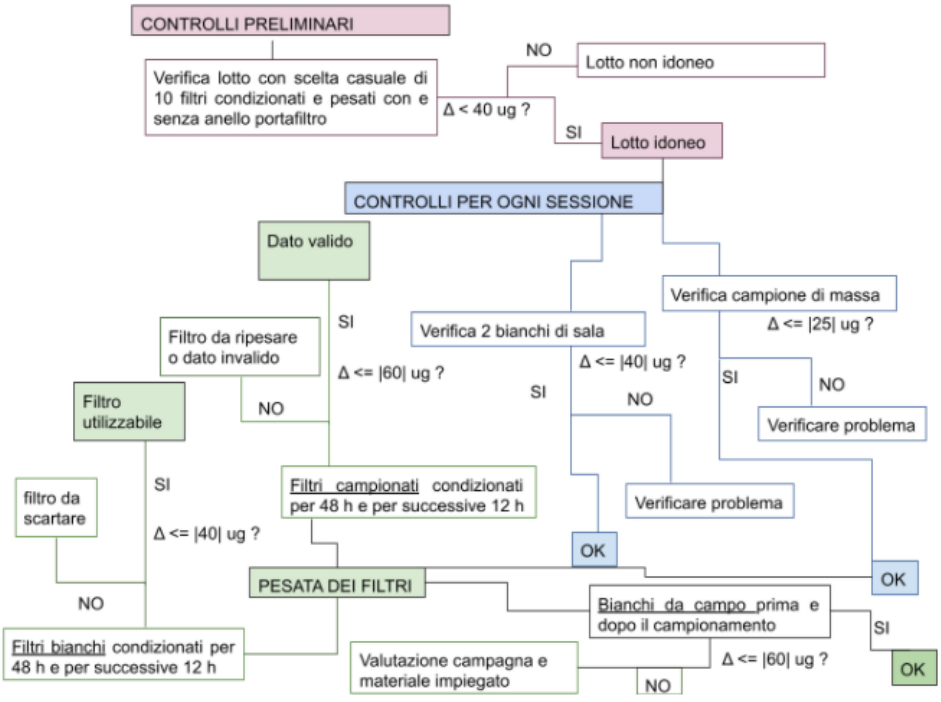
I controlli per ogni singolo strumento richiedono almeno 40 misure nel periodo autunno/inverno (01.10-31.03) e 40 misure nel periodo primavera/estate (01.04-30.09) per un totale di almeno 80 misure in parallelo.
Durante la campagna, qualora si riscontrassero errori tecnici dovuti al maneggiamento dei filtri, è possibile, previa documentazione del problema, rimuovere fino al 2,5 % di coppie di dati (Reference-AMS) anomali nel caso si siano raccolti un numero di dati ≥40.
Di tutti i dati, almeno il 20% di quelli ottenuti con lo strumento di riferimento deve essere maggiore di 28 µg/m^3 per il PM_{10} e maggiore di 17µg/m^3 per il $PM_{2.5}$
Nel caso non fosse possibile rispettare il criterio sopra riportato, perché in presenza di livelli molto bassi di concentrazione, sarà sufficiente avere almeno 16 coppie di dati più alti dei limiti indicati, compatibilmente con le caratteristiche del sito di misura.

I filtri necessari per la misura gravimetrica devono essere pesati con l'idonea strumentazione.
La procedura adottata prevede l'utilizzo di filtri pesati sia per il campionatore gravimetrico che per quello automatico qualora quest'ultimo sia del tipo che utilizza filtri singoli come mezzo filtrante.

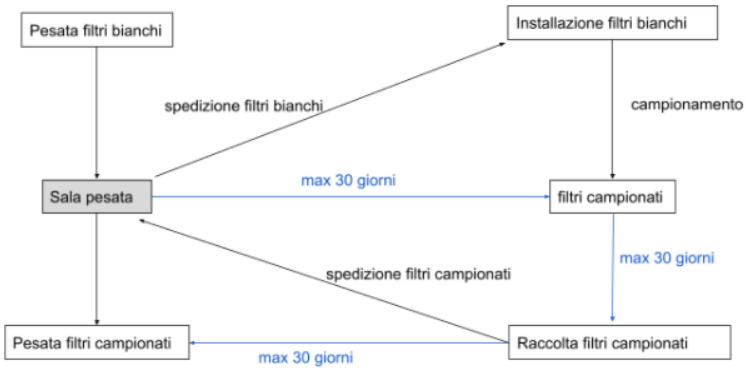
Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	**Istruzione Operativa** **RR TEM VI/08 QA/QC**	**Istruzione Operativa** **Cod.: IO.SNPA.8** **Revisione: 00** **Data emissione:** **Pag. 4 DI 9**

VERIFICA DELLE INCERTEZZE DI MISURA DEI METODI DI PROVA IN AUTOMATICO PER LA DETERMINAZIONE DI PM10 E PM2,5

Il condizionamento dei filtri e le procedure di pesata avvengono all'interno di una cabina climatizzata (sala di pesata) e dotata di sistema di registrazione di temperatura e umidità (datalogger) dei valori medi orari.
Le attività periodiche e le condizioni operative per la bilancia e la sala di pesata sono indicate al punto 3.3.3.12 del DM 30.03.17.
Si riporta in figura un riassunto delle operazioni necessarie per la gestione dei filtri utilizzati per il controllo.



Le procedure adottate devono prevedere che il trasporto dei filtri avvenga in modo da non influenzare il risultato della pesata, secondo modalità e criteri che garantiscano il rispetto delle tempistiche sotto riportate o un periodo più lungo se si dimostra che la stabilità dei filtri rimane entro i limiti sopra riportati.



5.2.1 Calcolo della concentrazione di polveri – Metodo gravimetrico

La concentrazione di polvere viene calcolata applicando la seguente formula:

$$C(\mu g/m^3) = (m_c - m_b) / V$$

C = concentrazione di PM10 o PM2,5 media sulle 24 ore in µg/m^3 ottenuta mediante determinazione gravimetrica;
m_c= massa filtro campionato in µg;
m_b= massa filtro bianco depositata in µg;
V = volume campionato in m^3 (volume a temperatura ambiente, non normalizzato).

5.2.2 Calcolo dell'incertezza della misura del gravimetrico di riferimento

Le componenti che contribuiscono all'incertezza sulla concentrazione di massa di PM sono quelle relative alla massa, alla misura del flusso di campionamento, alla misura del tempo di campionamento e l'incertezza intrinseca dello strumento u_{bs} secondo la seguente formula.
L'equazione che esprime il valore di incertezza è la seguente:

$$u_c^2 = \frac{u^2(m_1 - m_u)}{(m_1 - m_u)^2} + u^2(\varphi) + \frac{u^2(t)}{t^2} + \frac{u_{bs}^2}{L^2}$$

dove:

u (m)= incertezza sulla misura della massa di particolato depositato su filtro (µg)
m_l = massa del filtro campionato
m_u = massa del filtro bianco
u(φ)= incertezza del flusso (m^3/h)
u(t)= incertezza sulla misura del tempo di campionamento (h)
t = tempo di campionamento (h)
u_{bs} = incertezza di campo tra campionatori
L = limite giornaliero (µg/ m^3)
Il valore di incertezza estesa è espresso dalla seguente formula:

$U = 2u_c$

L'incertezza della misura del tempo risulta trascurabile rispetto alle altre componenti.
L'incertezza sulla misura della massa viene calcolata tenendo conto dei contributi più rilevanti indicati dalla norma. Nel caso specifico si utilizzano i contributi derivanti da:

- incertezza d'uso della bilancia u(m_{ba}) - dato sperimentale,
- effetto dell'umidità sui filtri bianchi u(m_{lp}) - dato sperimentale,
- effetto dell'umidità sui filtri campionati u(m_{hp}) - dato sperimentale,
- isteresi u(m_h) - valore indicato dalla norma.
- valutazione incertezza risultante dalla variabilità dei filtri bianchi di campo u(m_{fb}) - valore indicato dalla norma.

Per quanto riguarda il flusso di campionamento la norma prevede uno scostamento massimo del 2% dalla portata di riferimento pari a 2,3 m^3/h, inoltre l'incertezza del flussimetro (riferimento esterno) utilizzato per i controlli di flusso deve essere inferiore al 2%.

5.2.2.1 Calcolo dell'incertezza tra campionatori

L'incertezza tra campionatori u_{bs} è data dalla seguente relazione:

$$u^2_{bs} = \frac{\sum (X_{i,1} - X_{i,2})^2}{2n}$$

dove
$xi_{,1}$,$x_{i,2}$ = sono i risultati ottenuti da misurazioni effettuate in parallelo (nel giorno i-esimo)
n = rappresenta il numero di misure effettuate
Il valore di incertezza u_{bs} dovrebbe essere inferiore a 2,0 µg/m^3.
Per quanto riguarda l'incertezza di campo tra i campionatori (u_{bs}), si può considerare quella ottenuta durante gli interconfronti o qualora quest'ultima non sia disponibile si considera il valore standard riportato dalla norma pari a u_{bs} = 2/√3 µg/m^3

5.2.3 Calcolo dell'incertezza della misura dello strumento automatico

Il calcolo viene effettuato utilizzando la serie di dati ottenuti durante la campagna di misura, rispettivamente dal sistema di misura automatico (AMS) e da quello gravimetrico (RM).
Teoricamente, se i due metodi (AMS e RM) fossero equivalenti, la relazione tra i dati ottenuti da entrambi i metodi potrebbe essere descritta come lineare yi = xi ma essendo i misurandi normalmente differenti la relazione che meglio li descrive è del tipo:

$$y_i = a + b * x_i$$

dove
y_i = rappresenta il risultato di un misuratore automatico per un periodo i di 24 h espresso in µg/m^3 ed effettuato alle condizioni ambiente
x_i = rappresenta la media dei risultati ottenuti dal campionatore di riferimento per un periodo i di 24h (espresso in µg/m^3 ed effettuati alle condizioni ambiente)
a = intercetta della retta di taratura
b = slope della retta di taratura
La relazione tra la serie di dati ottenute da campionatore gravimetrico e da analizzatore automatico si ottiene utilizzando una tecnica di regressione che porta al trattamento simmetrico di entrambe le variabili: regressione ortogonale
Perché il gruppo di dati completo possa venire accettato devono essere soddisfatte le seguenti condizioni
• $|b-1| \leq 2u(b)$ (la pendenza "b" deve essere insignificativamente diversa da 1) {4}

• $|a| \leq 2u(a)$ (intercetta "a" deve essere molto vicina allo zero[8]) {5}

dove
u(b) = incertezza standard della pendenza, calcolata come radice quadrata della varianza
u(a) = incertezza standard dell'intercetta, calcolata come radice quadrata della varianza.

Il calcolo dell'incertezza relativa al metodo che si sta confrontando con il metodo di riferimento viene così espresso:
$u^2(y_i) = [RSS/(n-2)] - u^2(RM) + [a+(b-1)L]^2$
dove
$u(y_i)$ = incertezza relativa ai risultati y_i ottenuti dal misuratore che si sta testando
RSS = somma dei residui al quadrato derivanti dalla regressione ortogonale
n = numero di risultati delle medie giornaliere
u(RM)= incertezza random relativa al metodo di riferimento
L = limite giornaliero pari a 50 µg/m^3 per il PM10 o pari a 30 µg/m^3 per il PM2.5
La somma dei residui al quadrato viene così calcolata :

$$RSS = \sum_{i=1}^{n} (y_i - a - bx_i)^2$$

$[RSS/(n-2)] - u^2(RM)$ rappresenta l'incertezza random relativa al campionatore automatico.

$[a+(b-1)L]$ rappresenta la deviazione dei risultati ottenuti dal campionatore al valore limite.

Per l'elaborazione dei dati ottenuti dal confronto delle misure gravimetrico/automatico ed il calcolo dell'incertezza estesa relativa percentuale del metodo sottoposto a controllo, si utilizza il foglio di calcolo "http://ec.europa.eu/jrc/sites/jrcsh/files/aquilarivm_pm_equivalence_v2.9.xls" prodotto dal gruppo di lavoro AQUILA (Network of National Air Quality Reference Laboratories); l'elaborazione dei dati avviene secondo una regressione ortogonale. L'incertezza estesa percentuale è calcolata al valore limite come si evince dalla formula precedente.

[8] Nel caso in cui l'intercetta sia molto vicina allo zero, la retta di taratura si può semplificare forzando la funzione di regressione ortogonale attraverso l'origine (0,0)

VERIFICA DELLE INCERTEZZE DI MISURA DEI METODI DI PROVA IN AUTOMATICO PER LA DETERMINAZIONE DI PM10 E PM2,5

Il foglio di calcolo restituisce un giudizio positivo nel caso l'incertezza estesa sia ≤ al 25% e giudizio negativo in caso di superamento del 25% ed è costituito da due parti: "foglio dati" e "foglio risultati" che potranno essere compilate nel modo seguente:

il FOGLIO denominato "DATA" contiene campi obbligatori e campi opzionali da compilare nel modo seguente :

Campo obbligatorio
inserire le due serie di dati: "candidate method misure"(cm) – dati relativi al campionatore automatico e "reference method"-(RM) – dati relativi al campionatore gravimetrico, per ottenere la retta di regressione

Campi opzionali:

- Date:giorni del campionamento
- Study: Agenzia
- Site: tipo di stazione (BU,TU, BR,BS)
- Something: campo libero
- Orientation: natura del filtro dello strumento di riferimento (FV,TF)
- Something: marca o medello del campionatore di riferimento
- Year
- Metainfo: supporto filtrante dell'AMS

Nel FOGLIO "RESULT"compilare i seguenti campi:

- Substance: PMxx
- Unit :unità di misura
- Limit value PM10 = 50 µg/m3
- Limit value PM2.5= 30 µg/m3
- RM uncertainty: incertezza del metodo di riferimento (ubs,RM)
- Confidence Level: 97.5%
- Max Uncertainty: 25%

6. ALLEGATI

MOD.IO.SNPA.8.01-foglio di calcolo del gruppo di lavoro europeo "Aquila"
(https://ec.europa.eu/jrc/sites/jrcsh/files/aquila-rivm_pm_equivalence_v2.9.xls)

7. VERIFICA DELLE INCERTEZZE DI MISURA DEI METODI DI PROVA IN AUTOMATICO DI NO_2, O_3 IO.SNPA.9

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	**Istruzione Operativa** **RR TEM VI/08 QA/QC**	**Istruzione Operativa** **Cod.: IO.SNPA.9** **Revisione: 00** **Data emissione:** **Pag. 1 DI 13**

VERIFICA DELLE INCERTEZZE DI MISURA DEI METODI DI PROVA IN AUTOMATICO DI NO_2, O_3

1. SCOPO 2
2. CAMPO DI APPLICAZIONE 2
3. RIFERIMENTI 2
4. TERMINOLOGIA 2
5. CONTROLLI QA/QC 2
   - 5.1 Determinazione dell'incertezza composta 4
   - 5.2 Determinazione delle incertezze parziali 4
     - *5.2.1 Incertezza di ripetibilità di zero ($u_{r,z}$) e di span ($u_{r,s}$)* 5
       - *5.2.1.1 Incertezza di ripetibilità di zero e di span al valore limite orario* 5
       - *5.2.1.2 Incertezza di ripetibilità di zero e di span al valore limite sulle 8h* 6
       - *5.2.1.3 Incertezza di ripetibilità di zero e di span al valore limite annuale* 7
     - *5.2.2 Incertezza dovuta alla non linearità - lack of fit (u_l)* 7
     - *5.2.3 Incertezza dovuta alla variazione di pressione dell'aria campionata (u_{gp})* 8
     - *5.2.4 Incertezza dovuta alla variazione di temperatura dell'aria (u_{gt})* 9
     - *5.2.5 Incertezza dovuta alla variazione di temperatura ambiente (u_{st})* 9
     - *5.2.6 Incertezza dovuta alla variazione del voltaggio elettrico (u_V)* 10
     - *5.2.7 Incertezza dovuta all'effetto di mediazione (averaging effect - u_{av})* 10
     - *5.2.8 Incertezza di deriva di lungo termine di zero ($u_{d,z}$) e di span ($u_{d,s}$)* 11
     - *5.2.9 Incertezza della calibrazione (u_{cg})* 12
     - *5.2.10 Incertezza dovuta al convertitore nella misura dell'NO2 ($u_{EC,lh}$) e ($u_{EC,la}$)* 13
6. ALLEGATI 13

Revisione	Data	Oggetto Revisione
00	12/07/2021	Prima emissione

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	**Istruzione Operativa** **RR TEM VI/08 QA/QC**	**Istruzione Operativa** **Cod.: IO.SNPA.9** **Revisione: 00** **Data emissione:** **Pag. 2 DI 13**

VERIFICA DELLE INCERTEZZE DI MISURA DEI METODI DI PROVA IN AUTOMATICO DI NO_2, O_3

1. SCOPO

La presente istruzione operativa specifica la procedura per determinare l'incertezza di misura dei parametri NO_2 e O_3 e per verificarne la conformità ai requisiti normativi.

2. CAMPO DI APPLICAZIONE

La presente istruzione operativa si applica alle misure dei parametri NO_2, e O_3, effettuate in automatico 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 il metodo di riferimento previsto dalla stessa Direttiva.

3. RIFERIMENTI

- Decreto Legislativo n° 155 del 13 agosto 2010;
- Decreto Ministeriale 30.03.2017 "Procedure di garanzia di qualità per verificare il rispetto della qualità delle misure dell'aria ambiente, effettuata nelle stazioni delle reti di misura
- UNI EN ISO 20988: 2007 - Qualità Aria 'Linee guida per la stima dell'incertezza di misura;
- UNI EN 14211:2012 "Ambient air quality – Standard method for the measurement of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence";
- UNI EN14625:2012 "Ambient air quality – Standard method for the measurement of the concentration of ozone by ultraviolet photometry".

4. TERMINOLOGIA

I termini utilizzati sono definiti all'interno del presente documento secondo quanto indicato dalle norme tecniche.

5. CONTROLLI QA/QC

Nella determinazione dell'incertezza di misura si utilizza l'approccio metrologico che prevede di suddividere l'intero processo in fasi distinte, associando ad ognuna di esse una incertezza parziale, per poi giungere all'espressione finale dell'incertezza.

Questi passaggi prevedono: definizione dei misurandi, identificazione delle sorgenti di incertezza, quantificazione dei componenti dell'incertezza, calcolo dell'incertezza composta, calcolo dell'incertezza estesa.

L'incertezza composta (u_c) risulta data dalla seguente espressione, dove u_{pi} indica le diverse incertezze parziali:

$$u_c = \sqrt{\sum u_{pi}^2} \qquad \{1\}$$

In seguito, l'incertezza estesa (Uc), espressa con un intervallo di fiducia del 95%, è data da:

$$U_c = K \cdot u_c \qquad \{2\}$$

dove il fattore di copertura K=2
L'incertezza estesa si trasforma in incertezza estesa relativa al limite normativo ($U_{c,rel}$), secondo le seguenti relazioni:

$$U_{c,rel} = \left(\frac{U_c}{l_h}\right) \cdot 100 \cdot \quad \text{per valori limite orari} \qquad \{3\}$$

$$U_{c,rel} = \left(\frac{U_c}{l_a}\right) \cdot 100 \quad \text{per valori limite annuali} \qquad \{4\}$$

con:
l_h = valore limite orario o valore limite media mobile 8 ore, espresso in ppm o ppb
l_a = valore limite annuale espresso in ppm o ppb

Al fine di rifiutare o accettare l'idoneità per l'uso della procedura di misurazione, si confronta l'incertezza estesa relativa ($U_{c,rel}$) calcolata con il valore di incertezza richiesta (U_{rif} = 15%) indicato nell'allegato I, tabella 1, del D.Lgs.155/2010.
Il calcolo e la verifica dell'incertezza devono essere effettuati compilando il relativo modulo MOD.IO.SNPA.9.01.
La corretta compilazione del modulo permette la verifica automatica dell'incertezza, poiché esso contiene tutti i fattori e le equazioni specificate nel presente documento.
Il modulo deve essere compilato per ogni analizzatore e la verifica deve essere ripetuta una volta all'anno per una valutazione dell'incertezza che si potrà applicare ai dati dell'anno trascorso.

5.1 Determinazione dell'incertezza composta

L'incertezza composta è data dalla seguente relazione per O_3:

$$uc = \sqrt{u_{r,z}^2 + u_{r,s}^2 + u_l^2 + u_{gp}^2 + u_{gt}^2 + u_{st}^2 + u_V^2 + u_{AV}^2 + u_{dl,z}^2 + u_{dl,s}^2 + u_{cg}^2} \quad \{5\}$$

per NO_2

$$uc = \sqrt{2u_{r,z}^2 + 2u_{r,s}^2 + u_l^2 + u_{gp}^2 + u_{gt}^2 + u_{st}^2 + u_V^2 + u_{AV}^2 + u_{dl,z}^2 + u_{dl,s}^2 + u_{EC}^2 + u_{cg}^2} \quad \{6\}$$

Le cui incertezze parziali considerate sono definite nel presente documento:
$u_{r,z}$ = Ripetibilità di zero
$u_{r,s}$ = Ripetibilità di span
u_l = Incertezza dovuta alla mancanza di linearità
u_{gp} = Incertezza dovuta alla variazione di pressione
u_{gt} = Incertezza dovuta alla variazione di temperatura dell'aria
u_{st} = Incertezza dovuta alla variazione di temperatura ambiente
u_V = Incertezza dovuta alla variazione di voltaggio elettrico
u_{av} = Incertezza dovuta all'effetto di mediazione
$u_{dl,z}$ = Deriva di lungo termine di zero
$u_{dl,s}$ = Deriva di lungo termine di span
u_{cg} = Gas di calibrazione
u_{EC} = Efficienza del convertitore
Le incertezze di ripetibilità di zero e di span, l'incertezza dovuta alla mancanza di linearità, le derive di lungo termine di zero e di span devono fare riferimento al limite considerato, per cui sono diverse in relazione allo stesso.

5.2 Determinazione delle incertezze parziali

Lo scarto tipo di ripetibilità allo zero e allo span utile per la determinazione delle incertezze parziali viene calcolato rispettivamente con:

$$S_{r,z} = \frac{\sqrt{\sum_{1}^{n}\left(X_i - \overline{X}\right)^2}}{n-1} \quad \{7\}$$

$$S_{r,s} = \frac{\sqrt{\sum_{1}^{n}\left(X_i - \overline{X}\right)^2}}{n-1} \quad \{8\}$$

dove:
$S_{r,z}$= scarto tipo a zero
$S_{r,s}$=scarto tipo a span
n = 20 misure indipendenti acquisite sia allo zero che allo span
Xi = valore della lettura in ppm o ppb
$\overline{X}$ = valore medio delle n letture

5.2.1 Incertezza di ripetibilità di zero ($u_{r,z}$) e di span ($u_{r,s}$)

La ripetibilità è il grado di concordanza tra una serie di misure di uno stesso misurando quando le singole misurazioni sono effettuate lasciando immutate le condizioni di misura.

5.2.1.1 Incertezza di ripetibilità di zero e di span al valore limite orario

Le incertezze di ripetibilità di zero e di span al valore limite orario sono date dalle seguenti equazioni:

$u_{r,z,lh}$ = incertezza di ripetibilità di zero = $\frac{S_{r,z}}{\sqrt{m}}$ {9}

$u_{r,s,lh}$ =incertezza di ripetibilità di span = $\frac{S_{r,s} \cdot l_h}{\sqrt{m} \cdot C_s}$ {10}

dove $m = \frac{t}{2(t_r + t_f)}$

con t=3600 secondi
t_r = t rise (da test report dello strumento)
t_f = t fall (da test report dello strumento)
$S_{r,z}$ = scarto tipo di ripetibilità di zero
$S_{r,s}$ = scarto tipo di ripetibilità di span
C_s = concentrazione test per lo span

5.2.1.2 Incertezza di ripetibilità di zero e di span al valore limite sulle 8h

Le incertezze di ripetibilità di zero e di span al valore limite sulle 8 ore sono date dalle seguenti equazioni:

$u_{r,z,l8h}$ = incertezza di ripetibilità di zero: $\frac{S_{r,z}}{\sqrt{m \cdot n}}$ {11}

$u_{r,s,l8h}$ = incertezza di ripetibilità di span : $\frac{S_{r,z} * l_{8h}}{\sqrt{m*n*Cs}}$ {12}

dove $m = \frac{t}{2(t_r + t_f)}$

con t=3600 secondi

t_r = t rise (da test report dello strumento)
t_f = t fall (da test report dello strumento)
$S_{r,z}$ = scarto tipo di ripetibilità di zero
$S_{r,s}$ = scarto tipo di ripetibilità di span
C_s = concentrazione test per lo span
n = 6 (n. min di ore valide necessarie per il calcolo della media mobile sulle 8h)
l_{8h} = valore limite alle 8 ore

5.2.1.3 Incertezza di ripetibilità di zero e di span al valore limite annuale

Le incertezze di ripetibilità di zero e di span al valore limite annuale sono date dalle seguenti equazioni:

ur,z,la = incertezza di ripetibilità di zero: $\frac{S_{r,z}}{\sqrt{m^* n_a}}$ {13}

ur,s,la = incertezza di ripetibilità di span: $\frac{S_{r,s} \cdot l_a}{\sqrt{m \cdot n_a} \cdot C_s}$ {14}

dove $m = \frac{t}{2(t_r + t_f)}$

con t = 3600 secondi

t_r = t rise (da test report dello strumento)
t_f = t fall (da test report dello strumento)
$S_{r,z}$ = scarto tipo di ripetibilità di zero
$S_{r,s}$ = scarto tipo di ripetibilità di span
C_s = concentrazione test per lo span

n_a = numero minimo di misure orarie valide nell'anno (n_a= 7884)
l_a = valore limite annuale

5.2.2 Incertezza dovuta alla non linearità - lack of fit (ul)

Il calcolo dell'incertezza si effettua utilizzando il massimo residuo (rmax) ottenuto come differenza tra il valore medio di concentrazione misurato ad una determinata concentrazione durante il test del lack of fit ed il valore di concentrazione calcolato tramite funzione di regressione lineare (valore stimato).

Il test del lack of fit consiste nel testare gli strumenti sullo zero e su almeno tre livelli di concentrazione (0, 60%,20%,95%) dell'intervallo di certificazione e ne permette di verificare lo scostamento dalla linearità che da normativa non può essere superiore al 4% del valore misurato e non può essere maggiore di 5 ppb allo zero.
Determinato il residuo relativo come:

$$r_{crel} = \frac{r_c}{C} * 100 \qquad \{15\}$$

dove
rc = (media - stima) dei valori di concentrazione ottenuti durante il lack of fit
C = valore di concentrazione di riferimento
L'incertezza dovuta alla mancata linearità al limite orario (ul) si calcola nel modo seguente:

$$u_{l,lh} = \frac{r_{max} * l_h}{100 * \sqrt{3}} \qquad \{16\}$$

dove l_h = valore limite orario
L'incertezza dovuta alla mancata linearità al limite annuale (ul) si calcola nel modo seguente:

$$u_{l,la} = \frac{r_{max} * l_a}{100 * \sqrt{3}} \qquad \{17\}$$

dove l_a = valore limite annuale

5.2.3 Incertezza dovuta alla variazione di pressione dell'aria campionata (u_{gp})

L'incertezza dovuta alle fluttuazioni di pressione ambiente è definita secondo la seguente equazione:

$$u_{gp,lh} = \frac{l_h}{C_s} \cdot b_{gp} \cdot \sqrt{\frac{\Delta P^2}{3}} \qquad \{18\}$$

$$u_{gp,la} = \frac{l_a}{C_s} \cdot b_{gp} \cdot \sqrt{\frac{\Delta P^2}{3}} \qquad \{19\}$$

b_{gp} = coefficiente di sensibilità di variazione di pressione (dato ricavato dal relativo test report)
ΔP = P2-P1 (P1 e P2 possono essere ricavati dal relativo test report)
C_s = concentrazione test per lo span
l_h = valore limite orario
l_a= valore limite annuale

5.2.4 Incertezza dovuta alla variazione di temperatura dell'aria (u_{gt})

L'incertezza dovuta alle fluttuazioni di temperatura dell'aria è definita secondo la seguente equazione:

$$u_{gt,lh} = \frac{l_h}{C_s} \cdot b_{gt} \cdot \sqrt{\frac{\Delta T^2}{3}} \quad \{19\}$$

$$u_{gt,la} = \frac{l_a}{C_s} \cdot b_{gt} \cdot \sqrt{\frac{\Delta T^2}{3}} \quad \{20\}$$

b_{gt} = coefficiente di sensibilità di variazioni di temperatura (dato ricavato dal relativo test report)
ΔT = T2-T1 (T1 e T2 possono essere ricavati dal relativo test report)
C_s = concentrazione test per lo span
l_h = valore limite orario
l_a= valore limite annuale

5.2.5 Incertezza dovuta alla variazione di temperatura ambiente (ust)

L'incertezza dovuta alle fluttuazioni di temperatura di cabina è definita secondo la seguente equazione:

$$u_{st,lh} = \frac{l_h}{C_s} \cdot b_{st} \cdot \frac{\Delta T}{\sqrt{3}} \quad \{21\}$$

$$u_{st,la} = \frac{l_a}{C_s} \cdot b_{st} \cdot \frac{\Delta T}{\sqrt{3}} \quad \{22\}$$

b_{st} = coefficiente di sensibilità di variazioni di temperatura
ΔT = T2-T1 (T1 e T2 sono i valori di temperatura minimo e massimo registrati in cabina)
C_s = concentrazione test per lo span
l_h = valore limite orario
l_a= valore limite annuale

5.2.6 Incertezza dovuta alla variazione del voltaggio elettrico (u_V)

L'incertezza dovuta alle fluttuazioni di potenziale elettrico è definita secondo la seguente equazione:

$$u_{V,lh} = \frac{l_h}{C_s} \cdot b_V \cdot \frac{\Delta V}{\sqrt{3}} \quad \{23\}$$

$$u_{V,la} = \frac{l_a}{C_s} \cdot b_V \cdot \frac{\Delta V}{\sqrt{3}} \quad \{24\}$$

b_V = coefficiente di sensibilità di variazioni di tensione (dato ricavato dal relativo test report)
ΔV = V2-V1 (V1 e V2 possono essere ricavati dal relativo test report)
C_s = concentrazione test per lo span
l_h = valore limite orario
l_a= valore limite annuale

5.2.7 Incertezza dovuta all'effetto di mediazione (averaging effect - u_{av})

L'incertezza dovuta agli effetti di mediazione è definita secondo le seguenti equazioni rispettivamente per il valore limite orario ed annuale:

$$u_{av} = \frac{E_{AV} * l_h}{100 * \sqrt{3}} \quad \{25\}$$

$$u_{av} = \frac{E_{AV} * l_a}{100 * \sqrt{3}} \quad \{26\}$$

E_{AV} = errore % di mediazione rispetto al valore vero, ricavabile dal test report dello strumento
C_s = concentrazione test per lo span

l_h = valore limite orario
l_a= valore limite annuale

5.2.8 Incertezza di deriva di lungo termine di zero (ud,z) e di span (ud,s)

A partire dal calcolo della deriva strumentale su due livelli di concentrazione, zero e span,secondo le formule seguenti:

$$D_{Lz} = (C_{z2} - C_{z1}) \quad \{27\}$$

dove:
$D_{L,z}$ = deriva a zero in ppb o ppm
C_{z1} = media dei valori di zero ottenuti all'inizio del controllo per la deriva (subito dopo aver effettuato la taratura)
C_{z2} = medie dei valori di zero ottenuti alla fine del periodo del controllo di deriva

$$D_{Ls} = \frac{((C_{s1} - C_{s0}) - D_{Lz})}{C_{s1}} * 100 \quad \{28\}$$

dove:
D_{Ls} = deriva di span in %
C_{s0}= controllo iniziale di span
C_{s1}= controllo finale di span
si procede con il calcolo dell'incertezza legata alla deriva come segue:

$$u_{dlz} = \frac{D_{lz}}{\sqrt{3}} \quad \{29\}$$

dove :
$u_{dl,z}$ =incertezza dovuta alla deriva di zero

$$u_{dl,lh} = \frac{D_{l,s} * l_h}{100 * \sqrt{3}} \quad \{30\}$$

dove:
$u_{d,l,lh}$ = incertezza dovuta alla deriva calcolata al valore limite orario (o alle 8 ore)
L'incertezza di deriva di lungo termine del valore limite annuale è ottenuta considerando le derive avvenute nell'anno, secondo le seguenti equazioni:

$$u_{d,z,la} = \sqrt{\frac{1}{k}\sum_{i=1}^{k}\frac{D_{Z,i}^2}{3}} \quad \{31\}$$

dove:

$u_{d,z,la}$ = incertezza legata alla deriva di zero calcolata al valore limite annuale

K = numero di regolazioni effettuate nell'anno

Il calcolo dell'incertezza di misura non può prescindere dalla verifica del rispetto dei criteri di accettabilità previsti per i controlli zero-span da eseguire sulla strumentazione con le frequenze dettate dal DM 30/03/2017 di riferimento.
Si riportano di seguito gli scostamenti ammessi in seguito ai controlli zero-span oltre i quali i gestori delle reti dovranno richiedere un intervento di "taratura"alla ditta di manutenzione:

Tabella 1 criteri di accettabilità zero-span

Inquinante	Scostamento di Zero	Scostamento di Span
NO2	≤|4| ppb 4	≤ 5%
O3	≤|4| ppb 4	≤ 5%

5.2.9 Incertezza della calibrazione (u_{cg})

Questo tipo di incertezza è legata sia allo standard utilizzato per eseguire la taratura degli strumenti che al sistema di diluizione, se presente, ed è una caratteristica prestazionale esterna del procedimento di misurazione.
Il valore dell'incertezza del gas di taratura Xcg che deve sempre essere <5%, risulta composto dall'incertezza dello standard utilizzato e, se presente, dal sistema di diluizione, secondo la seguente equazione:

$$X_{cg} = \sqrt{X_{std}^2 + X_{dil}^2} \qquad \{32\}$$

dove
Xstd = incertezza dello standard di riferimento (indicato nel certificato dello standard)
Xdil = incertezza del sistema di diluizione
L'incertezza dovuta alla taratura (u_{cg}) è definita come segue:

$$u_{cg,lh} = \frac{\frac{X_{cg}}{100} \cdot l_h}{2} \qquad \{33\}$$

$$u_{cg,la} = \frac{\frac{X_{cg}}{100} \cdot l_a}{2} \quad \{34\}$$

l_h = valore limite orario
l_a= valore limite annuale

5.2.10 Incertezza dovuta al convertitore nella misura dell'NO_2 ($u_{EC,lh}$) e ($u_{EC,la}$)

L'incertezza dovuta al convertitore è definita dalle seguenti equazioni:

$$u_{EC,lh} = \left(1 - \frac{E_c}{100}\right) * lh \quad \{35\}$$

$$u_{EC,la} = \left(1 - \frac{E_c}{100}\right) * la \quad \{36\}$$

dove
Ec = efficienza % del convertitore
l_h = valore limite orario
l_a= valore limite annuale

6. ALLEGATI

Modulo Mod.IO.SNPA.9.01- foglio di calcolo incertezza di misura

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	Istruzione Operativa RR TEM VI/08 QA/QC Calcolo incertezza di misura	Istruzione operativa: IO.SNPA.8 Mod. IO.SNPA.8.01 Revisione: 00 Data emissione: Pag. 1 DI 1

1. Dati identificativi dell'analizzatore

Identificativo analizzatore		Ubicato presso la stazione di:	
Verifica dell'incertezza della misura di:	O3	RRQA - Sede di	

2. Inserimento valori strumentali

Sistema di calibrazione	*Span di riferimento (Ct):*
Fotometro	**180**
Soglia di allarme (lh)	*Valore limite 8h (lh)*
120	**60**
Numero di valori orari validi	
7884	
Fatt. di linearità massimo - $r_{c,rel\ max}$	
0,49	
Incertezza fotometro (%)	
3,0	
numero di misure nell'ora (m)	
11,0	
t rise	t fall
80	83
P1(ugp)	P2 (ugp)
80	110
T1(ugt)	T2(ugt)
273	313
T1(ust)	T2(ust)
273	313
V1(uV)	V2(uV)
210	240

	Ripetibilità		Deriva lungo termine		
	Zero	Span		Zero	Span
1	1,100	149,800	$C_{iniziale}$	1,183	150,863
2	1,100	149,700	C_{finale}	1,096	150,975
3	1,100	149,500			
4	1,100	149,500			
5	1,100	149,300			
6	1,100	149,300			
7	1,000	149,500			
8	1,000	149,400			
9	0,900	149,300			
10	1,000	149,600			
11	1,000	149,600			
12	1,300	149,600			
13	1,300	149,600			
14	1,000	149,800			
15	1,100	149,800			
16	1,100	149,500			
17	1,300	149,300			
18	1,300	149,100			
19	1,500	149,100			
20	1,500	149,200			

3. Calcolo incertezze parziali	u_{pi}	incertezza	**Soglia informazione**	**Valore limite 8h**
Ripetibilità di zero	u_{rz}	0,17	0,05	0,07
Ripetibilità di span	u_{rs}	0,22	0,04	0,01
Mancata linearità	u_l	**0,49**	0,34	0,17
Variazione di pressione	u_{gp}	**0,05**	0,58	0,29
Variazione di temperatura dell'aria	u_{gt}	**0,02**	0,31	0,15
Variazione di temperatura ambiente	u_{st}	**0,15**	2,31	1,15
Variazione di voltaggio elettrico	u_v	**0,02**	0,23	0,12
Averaging effect	uAV	**4,50**	3,12	1,56
Deriva di lungo termine di zero	u_{dlz}	-0,09	-0,05	
Deriva di lungo termine di span	u_{dls}	0,13	0,09	0,05
Gas di calibrazione	u_{cg}	3,00	1,80	0,90
Incertezza composta (nmol/mol)	u_c		4,35	3,47
Incertezza estesa (nmol/mol)	U_c		8,70	6,93
Incertezza estesa relativa (%)	$U_{c,rel}$		7,2	11,6
Incertezza di riferimento (%)	U_{rif}		15,0	15,0
Esito			**positivo**	**positivo**

Data di compilazione RP-RRQA

Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente	Istruzione Operativa RR TEM VI/08 QA/QC Calcolo incertezza di misura	Istruzione operativa: IO.SNPA.8 Mod. IO.SNPA.8.01 Revisione: 00 Data emissione: Pag. 1 DI 1

1. Dati identificativi dell'analizzatore

Identificativo analizzatore		Ubicato presso la stazione di:	
Verifica dell'incertezza della misura di:	NO2	Stazione	

2. Inserimento valori strumentali

Sistema di calibrazione	*Span di riferimento (Cs):*
Bombola	**500**
Valore limite orario (lh)	*Valore limite annuale (la)*
104	**21**
Numero di valori orari validi	*Numero di regolazioni*
7884	**6**
Fatt. di linearità massimo - $r_{c,rel\ max}$	*Efficienza del convertitore (%)*
4	**98**
Incertezza gas calibrazione (%)	*Incertezza diluitore (%)*
3,0	**2,0**
numero di misure nell'ora (m)	Averaging effect
11,2	4,5
t rise	t fall
80	81
P1(ugp)	P2 (ugp)
80	110
T1(ugt)	T2(ugt)
273	303
T1(ust)	T2(ust)
273	303
V1(uV)	V2(uV)
210	240

	Ripetibilità	
	Zero	**Span**
1	0,300	510,000
2	0,800	510,000
3	1,000	510,000
4	0,100	511,000
5	0,400	510,000
6	0,100	507,000
7	0,300	511,000
8	0,300	508,000
9	0,300	510,000
10	0,800	510,000
11	0,900	510,000
12	0,300	510,000
13	0,100	510,000
14	0,100	510,000
15	0,200	511,000
16	0,500	511,000
17	0,600	515,000
18	0,780	511,000
19	0,300	511,000
20	0,300	511,000

3. Calcolo incertezze parziali	u_{pi}	incertezza	**Valore limite orario**	**Valore limite annuale**
Ripetibilità di zero	u_{rz}	0,29	0,09	0,00
Ripetibilità di span	u_{rs}	1,50	0,09	0,00
Mancata linearità	u_l	4,00	2,40	0,48
Variazione di pressione	u_{gp}	**0,10**	0,36	0,07
Variazione di temperatura dell'aria	u_{gt}	**0,10**	0,36	0,07
Variazione di temperatura ambiente	u_{st}	**0,25**	0,90	0,18
Variazione di voltaggio elettrico	u_v	**0,01**	0,04	0,01
Averaging effect	uAV	**4,50**	2,70	0,55
Deriva di lungo termine di zero	u_{dlz}	-0,07	-0,04	0,20
Deriva di lungo termine di span	u_{dls}	0,18	0,11	0,00
Gas di calibrazione	u_{cg}	3,61	1,87	0,38
Efficienza del convertitore (NO2)	uEC	0,02	2,08	0,42
Incertezza composta (nmol/mol)	u_c		4,69	0,97
Incertezza estesa (nmol/mol)	U_c		9,39	1,94
Incertezza estesa relativa (%)	$U_{c,rel}$		9,0	9,2
Incertezza di riferimento (%)	U_{rif}		15,0	15,0
Esito			**positivo**	**positivo**

Data di compilazione | Operatore