ALLEGATO "B"

REGIONE SICILIANA
Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente

Procedura operativa per la taratura multi punto per la strumentazione installata nei laboratori mobili targati DS243AD, EZ859SC (EX DS244AD) e BC532KS per il monitoraggio della qualità dell'aria e gas standard da utilizzare

INDICE

PREMESSA 3

Descrizione dell'attività…….……4

Linee guida generali della Taratura Multipunto……..……4

Taratura multipunto senza diluizione……...4

Taratura multipunto con diluizione ……..……6

INDICAZIONE SPECIFICHE ……...7

1. PREMESSA

Con il decreto legislativo 13 agosto 2010, n° 155, che recepisce la Direttiva della Comunità Europea n. 50/08, il monitoraggio chimico della qualità dell'aria è diventato uno tra gli strumenti di conoscenza a disposizione della Pubblica Amministrazione per individuare le parti del territorio compromesse, per mettere a punto, laddove occorrano, le necessarie misure correttive (piani di azione) e verificarne nel tempo l'efficacia, per operare i più idonei interventi di pianificazione territoriale con l'obiettivo di mantenere buoni livelli di qualità dell'aria ambiente nelle zone non interessate da inquinamento atmosferico.

Per gestire una rete di monitoraggio secondo un piano minimo di qualità necessita seguire alcune procedure ed avere costantemente aggiornati tutti i metadati delle cabine di monitoraggio afferente ad ogni rete, stazione, apparecchiature in dotazione.

Una rete che possiede un piano QA/QC minimo deve soddisfare almeno i seguenti requisiti:

a. Per tutte le stazioni di rilevamento e i laboratori mobili devono essere disponibili delle informazioni che ne descrivano la posizione mediante adeguata cartografia e la dotazione strumentale, ciò deve risultare da un registro di cabina appositamente istituito.

b. La determinazione degli inquinanti deve essere effettuata con metodi di misura automatici (analizzatori) e/o con metodi manuali (tecniche di laboratorio). Tali metodi devono essere di riferimento oppure equivalenti a quelli di riferimento.

c. Deve esistere un programma delle manutenzioni ordinaria, trimestrale ed annuale della strumentazione, tutti gli interventi di manutenzione devono essere registrati nel registro di cabina specificando le operazioni effettuate.

d. Deve esistere un programma delle tarature insieme alla registrazione degli interventi sulla strumentazione (le verifiche di zero-span, le tarature multipunto, i controlli di precisione, le verifiche del flusso dei gas e di eventuali perdite); per quel che riguarda le metodologie di laboratorio (le verifiche di precisione mediante l'impiego di campioni identici e la determinazione dell'accuratezza del metodo). Per svolgere le attività di taratura multipunto, la rete deve essere dotata di campioni standard di riferimento (miscele certificate SIT).

e. I dati devono garantire i requisiti di accuratezza, precisione, definite durante le operazioni di calibrazione multipunto, oltre che di copertura temporale. Ci deve essere del personale che si occupa della gestione e dell'archiviazione dei dati. Ciò è di fondamentale importanza poiché deve essere possibile effettuare il confronto dei dati tra reti diverse e anche tra paesi diversi.

Per far ciò, uno degli aspetti più importanti per definire la qualità del dato prodotto è la costante verifica della strumentazione analitica installata nelle reti di monitoraggio dell'aria, attraverso la verifica di taratura giornaliera e la taratura multi punto che periodicamente deve essere effettuata sulla strumentazione.

Scopo del presente documento è provvedere a definire delle linee guida che consentono a tutti i Gestori di reti di misura dell'inquinamento atmosferico di operare comportamenti uniformi con particolare riguardo alle operazioni di taratura degli strumenti automatici di ultima generazione.

2. DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ

a. Linee guida generali della Taratura Multipunto

L'affidabilità e l'utilità di tutti i dati ottenuti da qualsiasi analizzatore, dipendono dalla sua taratura.
In questo documento il termine "taratura multi punto" è impiegato per esprimere un controllo su più punti del campo di misura, utilizzando campioni di gas a concentrazione nota introdotti negli strumenti per generare una curva di taratura. Questa curva si basa sulla risposta dello strumento ai diversi campioni introdotti con sequenza di concentrazione nota discendente .

Curva di Taratura
Per definire questa curva si utilizzano quattro/cinque punti di riferimento ed uno di zero (0, 10, 20, 40, 60, 80% del fondo scala per avere una distribuzione omogenea delle concentrazioni su tutto il range). Il manuale EPA raccomanda di impiegare come minimo tre punti di riferimento ed uno di zero (EPA, Q.A. Handbook, sezione 2.0.7).

Procedure operative
Le taratura multi punto deve essere effettuata una volta l'anno salvo diversa indicazione di ARPA Sicilia, ed ogni qualvolta lo strumento subisce un intervento di riparazione sulle parti fondamentali dello strumento (ottica, camera di lettura ecc.). Prima di effettuare una taratura, l'analizzatore dove essere riscaldato e stabilizzato nel suo funzionamento. Nel corso della taratura, l'analizzatore dove campionare il gas di calibrazione attraverso tutti i componenti utilizzati durante il campionamento ambientale normale ed attraverso la maggior parte possibile del sistema di campionamento dell'aria ambiente.
Prima di iniziare le operazioni di taratura assicurarsi che tutto il materiale occorrente sia a posto:

- Tubi in teflon
- Attrezzi vari
- Generatore di aria di zero
- Bombole di varie concentrazioni per le tarature senza diluizione, con le relative certificazioni riportanti tra l'altro le date di preparazione della miscela e quella di scadenza, la concentrazione dell'inquinante e l'incertezza.
- Riduttori di pressione in acciaio inox.
- Calibratore multipunto per le tarature con diluizione.
- Personal computer con stampante

Di seguito sono descritte sia le procedure di "taratura senza diluizione" sia "con diluizione"

i. Taratura multipunto senza diluizione

Per questo tipo di taratura sono necessari campioni di riferimento a diverse concentrazioni.
Procedura:

1) Prima di procedere alle operazioni di taratura, assicurarsi del contenuto delle bombole e dei riduttori.

Bombole. Per verificare il contenuto delle bombole controllare la pressione rimasta attraverso il riduttore. Se inferiore al 5/10% della pressione iniziale, la bombola deve essere sostituita (la percentuale varia in funzione del contenuto).
Nella taratura delle apparecchiature la scelta dei campioni di riferimento può avvenire:

a. Con campioni di prima linea: utilizzando bombole con la minima incertezza e certificate da un ente metrologico riconosciuto (COFRAC, UK-NAMAS, Nmi, Centri SIT).

b. Per confronto con campioni di seconda linea: bombole dotate solo di certificati di analisi aziendali. Queste bombole sono comparate in laboratorio con i campioni di prima linea e utilizzate a loro volta per la taratura della strumentazione in cabina.

Riduttori. Essendo i riduttori soggetti ad una sorta di "effetto memoria" (adsorbimento sulle pareti interne), bisogna evitare di utilizzare uno stesso riduttore per miscele di gas diverse. È buona norma quindi utilizzare sempre gli stessi riduttori per ciascuna miscela e tenerli sempre montati finché le bombole rimangono ferme in un sito.

2) Aria di zero.

- Inizio taratura con aria di zero collegando il purificatore o la bombola di aria di zero allo strumento attraverso la porta di sample verificando i flussi e le pressioni. Il gas in eccesso alla richiesta dell'analizzatore è evacuato tramite un raccordo a "T" e questo permette che il gas sia a pressione ambiente e non ci sia un rientro di aria inquinata.
- Invio del comando di controllo taratura di zero
- Attesa per permettere il raggiungimento della stabilizzazione dell'analizzatore
- Rilevare il valore medio nei successivi minuti della misura (zero effettivo dello strumento)

Quando si registrano valori al di fuori dei limiti di accettabilità, devono essere determinate le cause e apportate le opportune azioni correttive. È ammessa la correzione automatica dello zero.

3) Curva di Taratura

Prima di collegare la bombola di gas all'analizzatore, procedere allo spurgo del riduttore nel seguente modo:

- Assicurarsi che la manopola di regolazione del riduttore sia completamente chiusa.
- Aprire la valvola della bombola ruotandola di ½ giro e richiuderla immediatamente.
- Svuotare il riduttore agendo sulla manopola di regolazione e richiuderlo immediatamente.
- Ripetere per tre volte queste due operazioni.

Collegare con un tubo in teflon l'attacco del riduttore della bombola all'analizzatore.
Impostare o verificare il range dello strumento, in modo da poter inviare la miscela di gas di un dato inquinante in concentrazione adeguata allo strumento da calibrare.
Le miscele di gas devono essere immesse in ordine decrescente di concentrazione in modo da ridurre al minimo i tempi di risposta.
La procedura di taratura e la durata della stessa vanno adattate al singolo analizzatore:

- Invio del controllo del primo punto di span (80% del fondo scala dell'analizzatore). Regolazione della pressione della bombola.
- Attesa per un tempo tale da permettere il raggiungimento della stabilizzazione dell'analizzatore
- Rilevare il valore medio nei successivi minuti della misura. È ammessa la correzione automatica.
- Controllo degli altri punti di span (60%, 40% , 20% e 10% del fondo scala dell'analizzatore se si ha la possibilità di avere bombole con queste concentrazioni,

altrimenti almeno il 40 e 20%) salvo diversa indicazione di ARPA Sicilia, collegando l'analizzatore alle altre bombole e registrazione dei valori ottenuti. Non è ammessa nessuna regolazione dello strumento.

- Riportare tutti i valori su un grafico (**Curva di Taratura**)
- Invio del comando per rimettere lo strumento in misura.

Queste operazioni devono essere fatte per tutti gli strumenti della cabina che hanno la possibilità di avere delle miscele di gas a diverse concentrazioni, in bombole certificate. Per gli altri strumenti si veda il paragrafo successivo della Taratura Multipunto con Diluizione.

ii. Taratura multipunto con diluizione

Le tarature sono eseguite utilizzando un generatore di aria di zero, un calibratore multipunto dotato di certificato di taratura e bombole di miscele ad alta concentrazione certificate.
Per l'Ozono, la cui molecola è facilmente reattiva, non è possibile ottenere standard di trasferimento in bombola, quindi lo standard è rappresentato dal generatore di Ozono del calibratore, tarato per confronto con generatore certificato, oppure ove il servizio è attivo, l'analizzatore va smontato è portato in laboratorio per essere sottoposto a taratura per confronto con uno strumento di riferimento "secondario".

Procedura

1) Prima di procedere alle operazioni di taratura, assicurarsi del contenuto delle bombole e dei riduttori.

Bombole. Per verificare il contenuto delle bombole controllare la pressione rimasta attraverso il riduttore. Se inferiore al 5/10% della pressione iniziale, la bombola deve essere sostituita (la percentuale varia in funzione del contenuto).
Nella taratura delle apparecchiature la scelta dei campioni di riferimento può avvenire:

c. Con campioni di prima linea: utilizzando bombole con la minima incertezza e certificate da un ente metrologico riconosciuto (COFRAC, UK-NAMAS, Nmi, Centri SIT).
d. Per confronto con campioni di seconda linea: bombole dotate solo di certificati di analisi aziendali. Queste bombole sono comparate in laboratorio con i campioni di prima linea e utilizzate a loro volta per la taratura della strumentazione in cabina.

Riduttori. Essendo i riduttori soggetti ad una sorta di "effetto memoria" (adsorbimento sulle pareti interne), bisogna evitare di utilizzare uno stesso riduttore per miscele di gas diverse. È buona norma quindi utilizzare sempre gli stessi riduttori per ciascuna miscela e tenerli sempre montati finchè le bombole rimangono ferme in un sito.

2) Aria di zero.

- Inizio taratura con aria di zero collegando il generatore al calibratore e da questo all'analizzatore attraverso la porta SAMPLE, verificando i flussi e le pressioni. Il gas in eccesso alla richiesta dell'analizzatore è evacuato tramite un raccordo a "T" e questo permette che il gas sia a pressione ambiente e non ci sia un rientro di aria inquinata.
- Invio del comando di controllo taratura di zero
- Attesa per permettere il raggiungimento della stabilizzazione dell'analizzatore
- Rilevare il valore medio nei successivi minuti della misura (zero effettivo dello strumento)

Quando si registrano valori al di fuori dei limiti di accettabilità, devono essere determinate le cause e apportate le opportune azioni correttive. È ammessa la correzione automatica dello zero.

3) Curva di Taratura

Prima di collegare le diverse bombole di gas al calibratore e da questo all'analizzatore, procedere allo spurgo del riduttore nel seguente modo (per l'Ozono questa procedura non deve essere seguita):

- Assicurarsi che la manopola di regolazione del riduttore sia completamente chiusa.
- Aprire la valvola della bombola ruotandola di ½ giro e richiuderla immediatamente.
- Svuotare il riduttore agendo sulla manopola di regolazione e richiuderlo immediatamente.
- Ripetere per tre volte queste due operazioni.

Collegare con un tubo in teflon l'attacco del riduttore della bombola al calibratore e da questo all'analizzatore attraverso la porta SAMPLE, inserendo anche con un raccordo a "T" in modo da permettere che il gas sia a pressione ambiente e non ci sia un rientro di aria inquinata.

Da questo punto la procedura vale anche per l'Ozono.

Impostare o verificare il range dello strumento, in modo da poter inviare la miscela di gas di un dato inquinante in concentrazione adeguata allo strumento da calibrare.

Impostare sul calibratore le concentrazioni, partendo dalla più alta (80% F.S.), per essere immesse in ordine decrescente di concentrazione in modo da ridurre al minimo i tempi di risposta.

La procedura di taratura e la durata della stessa vanno adattate al singolo analizzatore, mantenendo però il criterio generale composto dalle seguenti fasi (Decreto 20 maggio 1991):

- Invio del controllo del primo punto di span (80% del fondo scala dell'analizzatore).
- Attesa per un tempo tale da permettere il raggiungimento della stabilizzazione dell'analizzatore
- Rilevare il valore medio nei successivi minuti della misura. È ammessa la correzione automatica.
- Generare le altre quattro atmosfere campione con concentrazioni equispaziate nel campo di misura dell'analizzatore (60, 40, 20, 10% F.S.)
- Per ogni punto di prova bisogna attendere la stabilizzazione del calibratore e poi dell'analizzatore
- Annotare le letture dell'analizzatore
- Riportare tutti i valori su un grafico (**Curva di Taratura**)

3. INDICAZIONI SPECIFICHE SU IMPOSTAZIONI STRUMENTALI E GAS STANDARD DA UTILIZZARE

ANALIZZATORI DI OSSIDI DI ZOLFO (SO2) - OSSIDI DI AZOTO (NOX)

Multi punto

Impostare il fondo scala strumentale a 500 ppb;

Uscita analogica 0 – 5V;

Verifica dello zero con aria cromatografica;

Diluizioni: 80, 60, 40, 20, 10% del F.S.

Verifica calibrazione giornaliera

I tubi a permeazione per la verifica di calibrazione ogni 24 ore devono fornire una concentrazione di circa 200 ppb

ANALIZZATORE DI OZONO (O3)

Multi punto

Impostare il fondo scala strumentale a 500 ppb;

Uscita analogica 0 – 5V;

Verifica dello zero con aria cromatografica;

Concentrazioni da generare: 80, 60, 40, 20, 10% del F.S.

Verifica calibrazione giornaliera

La concentrazione generata per la verifica di calibrazione ogni 24 ore deve essere impostata a 400 ug/mc

ANALIZZATORE DI MONOSSIDO DI CARBONIO (CO)

Multi punto

Impostare il fondo scala strumentale a 20 ppm;

Uscita analogica 0 – 5V;

Verifica dello zero con aria cromatografica;

Diluizioni: 80, 60, 40, 20, 10% del F.S.

Verifica calibrazione giornaliera

La concentrazione del gas per la verifica di calibrazione ogni 24 ore deve essere circa 5,0 mg/mc

ANALIZZATORE DI BENZENE (BTEX)

Multi punto

Impostare il fondo scala strumentale a 100 ppb salvo diversa indicazione di ARPA Sicilia;

Verifica dello zero con aria cromatografica;

Diluizioni: 40, 20, 10, 5% del F.S.

Verifica calibrazione giornaliera

La concentrazione del gas per la verifica di calibrazione ogni 24 ore deve essere circa 5,0 ppb per tutti i componenti.

ANALIZZATORE DI IDROCARBURI (HC)

Multi punto

Impostare il fondo scala strumentale a 0-5 ppm salvo diversa indicazione di ARPA Sicilia;

Verifica dello zero con aria cromatografica;

Diluizioni: 80, 60, 40, 20, 10, 5% del F.S.

Verifica calibrazione giornaliera

La concentrazione del gas per la verifica di calibrazione ogni 24 ore deve essere circa 2,0 ppm di CH_4 e fra 0.5 – 1,0 ppm di C_3H_8.

ANALIZZATORE DI PARTICOLATO (PM10/PM2.5)

Pulizia della testa di prelievo ogni 15 gg.;

Verifica del flusso di campionamento ogni trimestre;

Taratura dello strumento con *"menbrana di riferimento"* ogni semestre, solo per quegli strumenti con non fanno la verifica automatica ogni ciclo.

Taratura annuale secondo le procedure previste dalla casa costruttrice.