



 	<p align="center">ARPA SICILIA</p> <p align="center">AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE DELL'AMBIENTE</p>	<p align="center">Rete ARPA per il monitoraggio della qualità dell'aria</p>
<p align="center">PROCEDURA OPERATIVA DI CONTROLLO E GARANZIA DI QUALITA'</p> <p align="center">PO00-04</p>		
<p>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori in continuo per la determinazione della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente</p>		
REV. 0	ENTRATA IN VIGORE	<p align="center">COPIA N. 1</p> <p align="right">ALLEGATI N. 2</p>

☐ **Copia controllata**
(soggetta ad aggiornamento)


☐ **Copia non controllata**
(non soggetta ad aggiornamento)

0	Emissione	28/12/2017 Isabella Ferrara Michele Condò Anna Abita	28/12/2017 (RSGQ) Michele Fiore	(Direttore Generale) Francesco Carmelo Vazzana
REV N°	MOTIVO	STESURA	CONVALIDA	APPROVAZIONE


 	PROCEDURA OPERATIVA QA/QC PO00-04	REV.0 del 28/12/2017
TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente		

INDICE

1	SCOPO	4
2	CAMPO DI APPLICAZIONE	4
3	RIFERIMENTI	4
4	DEFINIZIONI E ABBREVIAZIONI	5
4.1	<i>Definizioni.....</i>	5
4.2	<i>Abbreviazioni</i>	8
5.	MODALITÀ	9
5.1	<i>Materiali</i>	9
5.2	<i>Verifica della taratura dell'analizzatore</i>	9
5.2.1	<i>Frequenza.....</i>	10
5.2.2	<i>Modalità operative.....</i>	10
5.2.3	<i>Criteri di accettabilità della verifica e azioni correttive</i>	10
5.2.4	<i>Valutazione e registrazione dei dati.....</i>	11
5.3	<i>Controllo a zero e span.....</i>	11
5.3.1	<i>Frequenza.....</i>	12
5.3.2	<i>Modalità operative.....</i>	12
5.3.3	<i>Criteri di accettabilità del controllo e azioni correttive</i>	13
5.3.4	<i>Valutazione e registrazione dei dati.....</i>	13
5.4	<i>Verifica della linearità della funzione taratura (lack of fit)</i>	13
5.4.1	<i>Frequenza.....</i>	14
5.4.2	<i>Modalità operative.....</i>	14
5.4.3	<i>Criteri di accettabilità e azioni correttive</i>	15
5.4.4	<i>Valutazione e registrazione dei dati.....</i>	15
5.5	<i>Verifica della stabilità dei campioni di lavoro</i>	15
5.5.1	<i>Frequenza.....</i>	16
5.5.2	<i>Criteri di accettabilità del controllo e azioni correttive</i>	16
5.5.3	<i>Valutazione e registrazione dei dati.....</i>	16
5.6	<i>Verifica dell'efficienza del convertitore.....</i>	16
5.6.1	<i>Frequenza.....</i>	17
5.6.2	<i>Modalità operative.....</i>	17
5.6.3	<i>Criteri di accettabilità e azioni correttive</i>	18
5.6.4	<i>Valutazione e registrazione dei dati.....</i>	19
5.7	<i>Test sul collettore di campionamento (manifold)</i>	19
5.8	<i>Sostituzione del filtro polveri</i>	19
5.8.1	<i>Frequenza.....</i>	20

	<p align="center">PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</p> <p align="center">PO00-04</p>	<p align="center">REV.0 del 28/12/2017</p>
<p>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente</p>		

5.8.2	Modalità operative.....	20
5.8.3	Registrazione dei dati	20
5.9	<i>Verifica delle linee di campionamento.....</i>	20
5.10	<i>Altre operazioni di manutenzione ordinaria</i>	20
5.10.1	Registrazione dei dati.....	20
5.11	<i>Sostituzione analizzatori per attività di manutenzione straordinaria</i>	21
6.	ATTUAZIONE DELLA PROCEDURA.....	21
7	ARCHIVIAZIONE E CONSERVAZIONE.....	22
8	ALLEGATI	23

	<p align="center">PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</p> <p align="center">PO00-04</p>	<p align="center">REV.0 del 28/12/2017</p>
<p>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente</p>		

1 SCOPO

Scopo della presente procedura operativa è definire le modalità e le responsabilità relative alla gestione e 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 monossido e biossido di azoto in aria ambiente al fine di assicurare che l'incertezza associata ai risultati delle misure rispetti nel tempo gli obiettivi di qualità fissati dall'Allegato 1 del suddetto D.Lgs. 155/2010.

Le attività periodiche sono individuate dal D.M. 30/03/2015 (cfr. tab. 3.1.2.11) e riguardano:

- la verifica della taratura dell'analizzatore;
- il controllo di zero e di span;
- la verifica della linearità della funzione di taratura (lack of fit);
- la verifica di stabilità dei campioni di lavoro;
- la verifica dell'efficienza del convertitore (NOx);
- la sostituzione filtri polveri;
- la sostituzione di materiali usurabili o consumabili;
- la manutenzione regolare dei componenti dello strumento.

La presente procedura operativa individua le modalità, la frequenza minima degli interventi, i criteri di accettabilità e le azioni correttive da eseguire. La procedura individua inoltre le modalità di registrazione, elaborazione e conservazione dei dati ai fini di documentazione e tracciabilità delle attività per il controllo e la gestione della qualità.


2 CAMPO DI APPLICAZIONE

La presente procedura si applica a tutti gli analizzatori per il monitoraggio in continuo della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente presenti nella rete di monitoraggio gestita da ARPA Sicilia (stazioni fisse e laboratori mobili) individuati nell'Allegato 1 e costituisce per gli stessi l'applicazione della procedura PG00-21 rev. 0 del 19/05/2015 "*Gestione delle apparecchiature – criteri generali*". Il personale delle ST di ARPA Sicilia dovrà provvedere alla codifica degli analizzatori e delle apparecchiature di supporto presenti nelle stazioni di propria competenza con le modalità previste al punto 5.3 della suddetta PG00-21 e alla compilazione dei moduli MOD01 PG00-21 e del MOD02 PG00-21.

Sono esclusi dal campo di applicazione della presente procedura le attività preliminari e di collaudo da porre in essere sulla strumentazione al momento della prima installazione.

3 RIFERIMENTI

- ❑ D.Lgs. 155/2010 "Attuazione della Direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa" e ss.mm.ii.




	PROCEDURA OPERATIVA QA/QC PO00-04	REV.0 del 28/12/2017
TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente		

- ❑ Linee guida ISPRA n. 108/2014 *“Linee guida per le attività di assicurazione/controllo qualità (QA/QC) per le reti di monitoraggio per la qualità dell'aria ambiente, ai sensi del D.Lgs. 155/2010 come modificato dal D.Lgs. 250/2012”*
- ❑ DM 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”*
- ❑ Norma 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. La norma specifica un metodo di misurazione in continuo per la determinazione della concentrazione di diossido di azoto e monossido di azoto presenti in aria ambiente basato sul principio della misurazione mediante chemiluminescenza”*
- ❑ Manuale operativo dello strumento Teledyne 200E
- ❑ Manuale operativo dello strumento THERMO mod. 42i
- ❑ Norma UNI EN ISO 9001:2015 *“Sistemi di gestione per la qualità. Requisiti”*
- ❑ Norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005 *“Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura”*
- ❑ ARPA Sicilia - Procedura gestionale PG00-01 rev. 0 del 19/05/2015 *“Gestione della documentazione”*
- ❑ ARPA Sicilia - Procedura gestionale PG00-13 rev. 0 del 19/05/2015 *“Campioni e materiali di riferimento”*
- ❑ ARPA Sicilia - Procedura gestionale PG00-21 rev. 0 del 19/05/2015 *“Gestione delle apparecchiature – criteri generali”*
- ❑ ARPA Sicilia - Procedura gestionale PG00-24 rev. 0 del 19/05/2015 *“Assicurazione qualità dei risultati di prova”*


4 DEFINIZIONI E ABBREVIAZIONI

4.1 Definizioni

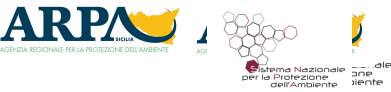
- ❑ Accuratezza di misura: grado di concordanza tra un valore misurato e un valore vero di un misurando,
- ❑ Campionamento: prelievo di un campione,
- ❑ Campione di misura: realizzazione della definizione di una grandezza, con un valore stabilito e con un'incertezza di misura associata, impiegata come riferimento,
- ❑ Campione di misura primario: campione di misura designato come avente le più alte qualità metrologiche ed il cui valore é accettato senza riferimento ad altri campioni della stessa grandezza ossia campione definito utilizzando una procedura di riferimento primaria o realizzato mediante un oggetto appositamente costruito, scelti per convenzione,
- ❑ Campione di misura secondario: campione di misura definito mediante una taratura rispetto ad un campione primario di una grandezza della stessa specie,

  	<p align="center">PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</p> <p align="center">PO00-04</p>	<p align="center">REV.0 del 28/12/2017</p>
<p>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente</p>		

- ❑ 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; può essere riconosciuto come base per fissare il valore degli altri campioni di misura della stessa grandezza; i campioni di riferimento nazionali sono riconosciuti come tali da una decisione nazionale, i campioni di riferimento internazionali sono riconosciuti come tali da un accordo internazionale (campione di riferimento internazionale); tale definizione si applica anche ai materiali di riferimento ed alle miscele gassose di riferimento,
- ❑ Campione di riferimento certificato: campione di riferimento accompagnato da un documento rilasciato da un organismo competente nel quale sono riportati i valori di una o più proprietà specificate, con le corrispondenti incertezze, riferibilità e rintracciabilità, definite impiegando procedure valide; tale definizione si applica anche ai materiali di riferimento ed alle miscele di riferimento certificate,
- ❑ Campione riferibile: campione di misura dotato di riferibilità metrologica, il cui valore è fissato utilizzando come base un campione di riferimento; tale definizione si applica anche alle miscele gassose riferibili,
- ❑ Campione di trasferimento (campione viaggiatore): campione di misura di riferimento destinato ad essere trasportato in luoghi differenti da quello in cui è stato prodotto,
- ❑ Campione per le tarature: campione di una miscela gassosa certificato utilizzato per la verifica di taratura, la determinazione dello scarto tipo di ripetibilità allo zero e allo span e del limite di rivelabilità e per la verifica di stabilità periodica delle miscele gassose di lavoro,
- ❑ Campione di lavoro: campione di una miscela gassosa riferibile utilizzato per il controllo a zero e span e per la verifica della linearità mediante il test del "Lack of fit"; può essere un preparato commerciale acquistato o può essere prodotto dal gestore della rete,
- ❑ Circuito interlaboratorio: le prove valutative tramite confronti interlaboratorio e le prove collaborative,
- ❑ Fondo scala: valore massimo che può essere misurato da uno strumento di misura,
- ❑ Giustezza di misura: grado di concordanza tra la media di un numero infinito di valori misurati ripetuti e un valore di riferimento,
- ❑ Incertezza di misura: parametro non negativo che caratterizza la dispersione dei valori che sono attribuiti ad un misurando, sulla base delle informazioni utilizzate,
- ❑ Incertezza di misura obiettivo: incertezza di misura specificata in forma di limite superiore e stabilita sulla base dell'utilizzo previsto dei risultati di misura,
- ❑ Incertezza estesa: prodotto di un'incertezza tipo composta e di un fattore maggiore di 1,
- ❑ Incertezza tipo: incertezza di misura espressa come scarto tipo,
- ❑ Incertezza tipo composta: incertezza tipo che si ottiene impiegando le singole incertezze tipo associate alle grandezze di ingresso del modello di misura,
- ❑ Incertezza tipo relativa: incertezza tipo divisa per il valore assoluto del valore misurato di una grandezza,
- ❑ Intervallo di certificazione: intervallo di concentrazione per il quale lo strumento di analisi è stato approvato e certificato,
- ❑ Intervallo di lavoro: insieme dei valori di grandezze della stessa specie che possono essere misurate da un determinato strumento di misura o sistema di misura con una incertezza strumentale specificata, in condizioni di uso definite,

	<p align="center">PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</p> <p align="center">PO00-04</p>	<p align="center">REV.0 del 28/12/2017</p>
<p>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente</p>		


- ❑ Intervallo di tolleranza: insieme di valori variabili della caratteristica compresi entro limiti di tolleranza ossia i valori definiti della caratteristica che costituiscono i limiti superiori e/o inferiori del valore ammissibile,
- ❑ 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,
- ❑ Limite di rivelabilità: valore misurato, ottenuto con una procedura di misura assegnata, in base al quale risulta essere la probabilità di decidere erroneamente che il componente osservato in un materiale sia assente, essendo stabilito che deve essere D la probabilità di dichiararne erroneamente la presenza,
- ❑ Metodo di misura: descrizione generale dell'organizzazione logica delle operazioni messe in atto in una misurazione,
- ❑ 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
- ❑ Precisione di misura: grado di concordanza tra indicazioni o valori misurati ottenuti da un certo numero di misurazioni ripetute dello stesso oggetto o di oggetti simili, eseguite in condizioni specificate,
- ❑ Procedura: modo specificato per svolgere un'attività o un processo (UNI EN ISO 9000).
- ❑ Procedura di misura: descrizione dettagliata di una misurazione eseguita in conformità ad uno o più principi di misura e ad un determinato metodo di misura, fondata su un modello di misura e comprendente tutti i calcoli necessari per ottenere un risultato di misura,
- ❑ Procedura di misura di riferimento: procedura di misura considerata capace di fornire risultati di misura idonei per i seguenti utilizzi: valutazione della giustezza di valori misurati di una grandezza ottenuti applicando altre procedure di misura a grandezze della stessa specie; taratura; caratterizzazione di materiali di riferimento,
- ❑ Procedura di misura di riferimento primaria: procedura di riferimento impiegata per ottenere un risultato di misura senza effettuare un confronto con un campione di misura di una grandezza della stessa specie,
- ❑ Procedure operative: le procedure operative (PO) sono documenti, emessi dalle ST o dalla Direzione Generale, che descrivono, in termini operativi generali, le attività interfunzionali della Direzione o delle ST,
- ❑ Registrazioni: documenti che riportano i risultati ottenuti o forniscono evidenza delle attività svolte (UNI EN ISO 9000).
- ❑ Riferibilità metrologica: proprietà di un risultato di misura per cui tale risultato è posto in relazione a un riferimento nazionale o internazionale attraverso una documentata catena ininterrotta di tarature (denominata catena di riferibilità), ciascuna delle quali contribuisce all'incertezza di misura con un contributo di incertezza nota,
- ❑ Ripetibilità di misura: precisione di misura ottenuta in condizioni di ripetibilità ovvero grado di concordanza tra i risultati di due successive misurazioni individuali svolte in un breve periodo di tempo, alle stesse condizioni di misura (a parità di procedure di misura, osservatore, strumentazione e sito di misura),
- ❑ Scarto tipo: il parametro s che caratterizza la dispersione dei risultati di una serie di n misure di una grandezza,
- ❑ Scostamento di misura o deriva: stima di un errore di misura sistematico,
- ❑ Sistema di gestione per la qualità: sistema di gestione per guidare e tenere sotto controllo un'organizzazione con riferimento alla qualità (UNI EN ISO 9000),
- ❑ Span: campione di miscela gassosa contenente una concentrazione nota di inquinante,

	PROCEDURA OPERATIVA QA/QC PO00-04	REV.0 del 28/12/2017
TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente		

- ❑ Stabilità: attitudine di uno strumento di misura o di un campione a mantenere le proprie caratteristiche metrologiche costanti nel tempo,
- ❑ Strumento di riferimento: strumento di misura dedicato alla taratura di altri strumenti di misura di una data specie, nell'ambito di una determinata organizzazione o di un determinato luogo; può essere riconosciuto come tale da una decisione del gestore della rete (strumento di riferimento regionale designato per ciascun inquinante ad essere utilizzato nei programmi di intercalibrazione organizzati ai sensi dell'articolo 8 del Dlgs. 155/2010), da una decisione nazionale (strumento di riferimento nazionale) o da un accordo internazionale (strumento di riferimento internazionale);
- ❑ Strumento riferibile: strumento di misura che è stato posto in relazione ad uno strumento di riferimento; a livello regionale sono strumenti riferibili gli strumenti delle reti che sono stati posti in relazione per un dato inquinante agli strumenti di riferimento regionali designati ad essere utilizzati nei programmi di intercalibrazione organizzati ai sensi dell'articolo 8 del Dlgs. 155/2010,
- ❑ 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 di riferimento, e le corrispondenti indicazioni, comprensive delle incertezze di misura associate, e che, in una seconda fase, usa queste informazioni per stabilire una relazione che consente di ottenere un risultato di misura,
- ❑ Tempo di risposta: intervallo di tempo dall'istante in cui avviene un cambiamento di concentrazione del campione all'ingresso dell'analizzatore all'istante in cui la lettura in uscita raggiunge un livello corrispondente ad una predefinita variazione della lettura
- ❑ Tempo di residenza all'interno dell'analizzatore: intervallo di tempo necessario all'aria campionata per essere trasportata dall'ingresso dell'analizzatore alla camera di reazione
- ❑ Verifica: messa a disposizione dell'evidenza oggettiva che un dato elemento soddisfa uno o più requisiti specificati.
- ❑ Validazione: verifica nella quale i requisiti specificati sono adeguati ad un utilizzo previsto.

4.2 *Abbreviazioni*

ARPA	Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente
DG	Direttore Generale – Responsabile Laboratorio sede primaria
DST	Direttore Struttura Territoriale
MQ	Manuale della Qualità
PG	Procedura Gestionale
PO	Procedura Operativa
RF	Responsabile di Funzione
RL	Responsabile Laboratorio sede secondaria
RLM	Responsabile Laboratorio Multisito
RQ	Responsabile Qualità (Struttura Territoriale – sede secondaria)
RSGQ	Responsabile Sistema Gestione Qualità Laboratorio Multisito
RSPP	Responsabile del Servizio di Prevenzione e Protezione

	PROCEDURA OPERATIVA QA/QC PO00-04	REV.0 del 28/12/2017
TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente		

RUO	Responsabile Unità Operativa
SG1	Staff della Direzione Generale
ST	Struttura Territoriale di ARPA Sicilia -
UO	Unità Operativa
UOQ	Unità Operativa Qualità

5. MODALITÀ

5.1 Materiali

- ☐ Miscele gassose di riferimento come definite nella procedura PG00-13 e aventi le caratteristiche riportate nei paragrafi 9.5.2 della norma UNI EN 14211:2012
- ☐ Aria di zero
- ☐ Datalogger per la registrazione dei dati misurati dagli analizzatori

5.2 Verifica della taratura dell'analizzatore


La verifica della taratura dell'analizzatore deve essere condotta a due valori di concentrazione ed in particolare:

- allo zero;
- ad una concentrazione compresa tra il 70% e l'80% della concentrazione massima dell'intervallo di certificazione dell'analizzatore (concentrazione di span). Qualora i valori di concentrazione massimi misurati nel sito nei tre anni precedenti siano risultati inferiori al 20% del massimo dell'intervallo di certificazione dell'analizzatore, le Strutture Territoriali, ciascuno per le stazioni di propria competenza, provvederanno a valutare se ridurre proporzionalmente tale valore di concentrazione che e a darne comunicazione alla ST2 della Direzione generale.

Il gas per la determinazione dello zero deve dare una risposta dell'analizzatore inferiore o uguale al limite di rilevabilità strumentale. Il gas di zero avente le caratteristiche della tabella 4c della norma UNI EN 14211:2012 ($\text{NO} \leq 1\text{ppb}$ e $\text{NO}_2 \leq 1\text{ppb}$) può essere contenuto in una bombola o prodotto con un generatore di aria di zero.

Come campioni di gas per la taratura devono essere utilizzate miscele gassose di riferimento come definite nella procedura PG00-13 e aventi le caratteristiche riportate nei paragrafi 9.5.2 della norma UNI EN 14211:2012, non diluite, prodotte e certificate da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o da centri riconosciuti nell'ambito del mutuo riconoscimento. I campioni per le tarature possono essere utilizzati oltre il periodo garantito nel certificato se vengono sottoposti ad una verifica di stabilità almeno annuale utilizzando altri campioni prodotti e certificati da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o da centri accreditati nell'ambito del mutuo riconoscimento e, mediante l'uso di uno strumento di riferimento regionale, oppure se vengono certificati da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o da centri accreditati nell'ambito del mutuo riconoscimento. La massima incertezza estesa permessa (comprensiva dell'incertezza associata al metodo di preparazione) deve essere non superiore al 5% con un livello di confidenza del 95 %.

Prima di effettuare la taratura il personale dell'Agenzia deve procedere ad acquisire e verificare il certificato del centro di taratura. Copia del certificato del centro di taratura e dell'eventuale verifica di stabilità dovrà essere allegato al modulo MOD01 PO00-04.

	PROCEDURA OPERATIVA QA/QC PO00-04	REV.0 del 28/12/2017
TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente		

Nel caso di campioni per le tarature preparati a partire dalla diluizione di miscele gassose di riferimento certificate con gas di zero, si devono utilizzare diluitori la cui linearità e ripetibilità devono essere certificate da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o da centri riconosciuti nell'ambito del mutuo riconoscimento e/o diluitori tarati con flussimetri certificati da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o da centri riconosciuti nell'ambito del mutuo riconoscimento, in modo tale che i residui relativi dalla funzione di regressione lineare siano tutti minori del 3%.

La taratura dei diluitori e dei flussometri deve essere effettuata con frequenza almeno biennale. Il certificato di taratura dovrà essere acquisito e allegato al MOD01 PO00-04.

I gas usati per la taratura devono rispettare i limiti di purezza fissati nelle Tab. 4a e 4b della norma UNI EN 14211:2012.

5.2.1 Frequenza

La verifica periodica della taratura dell'analizzatore deve essere effettuata:

- almeno ogni 3 mesi (raccomandata ogni 2 settimane);
- dopo ogni attività di manutenzione programmata o straordinaria.

5.2.2 Modalità operative

La verifica di taratura deve essere effettuata nelle seguenti condizioni:

- il gas di taratura deve essere introdotto prima del filtro;
- il gas di taratura deve fluire nello strumento per un tempo sufficiente ad ottenere la stabilizzazione della misura (pari ad almeno 4 tempi di risposta determinati come descritto al paragrafo 8.4.3 delle rispettive norme EN) prima di considerare valide le letture per la verifica;
- trascorso il tempo necessario alla stabilizzazione della misura devono essere registrate 10 misurazioni individuali sia allo "zero", sia alla concentrazione di "span" e deve essere calcolato lo scarto tipo di ripetibilità allo "zero" ($s_{r,z}$) e allo "span" ($s_{r,s}$) utilizzando la seguente formula:

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

dove

x_i è il valore misurato


\bar{x} è la media delle n misurazioni (10)

n è il numero delle misurazioni (10)

5.2.3 Criteri di accettabilità della verifica e azioni correttive

La verifica di taratura si riterrà soddisfatta alle seguenti condizioni:

- il valore di risposta dello strumento allo "zero" e allo "span" (come media delle 10 misurazioni) non ha subito uno spostamento oltre l'intervallo di tolleranza pari a:
 - o ± 4 nmol/mol per lo "zero";
 - o 5% rispetto al valore di "span" (concentrazione certificata dal centro di taratura);

	<p align="center">PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</p> <p align="center">PO00-04</p>	<p align="center">REV.0 del 28/12/2017</p>
<p>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente</p>		

- lo scarto tipo di ripetibilità allo zero (“ $s_{r,z}$ ”) e quello allo span (“ $s_{r,s}$ ”) risultano inferiori ai seguenti valori:
 - o $s_{r,z} < 1,0 \text{ nmol/mol}$
 - o $s_{r,s} < 0,75\%$ della concentrazione di span

Se non è rispettata una delle sopracitate condizioni si deve intervenire effettuando la manutenzione e regolazione dello strumento anche eventualmente richiedendo formalmente l'intervento del soggetto a cui è stata affidata la manutenzione, e a seguito dell'intervento procedere con una nuova verifica di taratura.

L'operatore, qualora non siano rispettati i criteri di accettabilità, in sede di validazione dei dati dovrà provvedere a valutare gli effetti dello scostamento sui parametri misurati in modo da poter apportare una correzione ai risultati ottenuti ed ottimizzare la copertura temporale e la percentuale di raccolta minima dei dati.

Uno schema da seguire è riportato al paragrafo 9.6.5 della norma UNI EN 14211:2012.

5.2.4 Valutazione e registrazione dei dati

Dopo ogni intervento l'operatore dovrà provvedere a registrare le informazioni riguardanti la provenienza dei campioni utilizzati per la taratura, i risultati delle misure effettuate per l'elaborazione e le eventuali non conformità riscontrate rispetto ai criteri di accettabilità utilizzando il Modulo MOD01 PO00-04. Il modulo dovrà essere numerato utilizzando una codifica a 3 blocchi (XX-YY-ZZ) dove il primo blocco (XX) sarà riempito con la numerazione relativa alla struttura territoriale secondo lo schema riportato nell'Allegato 2, il secondo blocco (YY) è costituito dal numero di serie dell'analizzatore preceduto dalla codifica indicante il tipo di analizzatore (NO_x) e l'ultimo blocco è la numerazione progressiva relativa all'intervento preceduta dall'anno.

I risultati ottenuti durante queste operazioni devono essere registrati dal sistema di acquisizione evidenziando che trattasi di dati relativi all'intervento di taratura per poter poi essere scartati in fase di validazione dei dati utilizzati per la valutazione della qualità dell'aria.

Le elaborazioni dei dati ottenuti devono essere effettuate con il foglio di calcolo del modulo MOD01 PO00-04.

Una volta compilato il foglio di calcolo si dovrà provvedere a stampare il modulo in formato pdf. I file in formato pdf, salvati nominandoli con la codifica sopra riportata preceduta da MOD01, dovranno essere conservati presso la Struttura Territoriale responsabile della registrazione dei dati e trasmessi alla Direzione generale per la loro conservazione per un periodo pari a cinque (5) anni.


5.3 Controllo a zero e span

Il controllo deve essere eseguito per verificare il corretto funzionamento dell'analizzatore e per evidenziare eventuali derive a due livelli di concentrazione:

- allo zero;
- alla concentrazione di span compresa tra il 70% e l'80% della concentrazione massima dell'intervallo di certificazione dell'analizzatore. Le Strutture Territoriali provvederanno a valutare, ciascuno per le stazioni di propria competenza, se ridurre tale valore di concentrazione a condizione che i valori di concentrazione massimi misurati nel sito nei tre anni precedenti siano inferiori al 20% dell'intervallo di certificazione dell'analizzatore e a darne comunicazione alla ST2 della Direzione generale.

I controlli devono essere effettuati con campioni di lavoro diversi dai campioni utilizzati per le tarature.

Il gas per la determinazione dello zero, prodotto da un generatore di aria di zero interno o esterno, deve dare una risposta dell'analizzatore inferiore o uguale al limite di rilevabilità strumentale.

	<p align="center">PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</p> <p align="center">PO00-04</p>	<p align="center">REV.0 del 28/12/2017</p>
<p>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente</p>		

Il campione di lavoro può essere contenuto in bombola riferibile o essere generato, conformemente a quanto previsto al paragrafo 8.4.2.3. della norma UNI EN 14211:2012, con tubi a permeazione, dove presenti, o a partire dalla diluizione di miscele gassose di riferimento certificate con diluitore dinamico.

La stabilità dei gas deve essere verificata almeno ogni 6 mesi usando gas certificati con standards riconosciuti a livello nazionale e/o internazionale secondo la procedura riportata nel paragrafo 5.4.

I gas di span devono rispettare i limiti di purezza fissati nelle Tab. 4a e 4b della norma UNI 14211:2012 e non devono differire più del 5% dall'ultimo valore certificato.

5.3.1 Frequenza

Il controllo a zero e span dell'analizzatore deve essere effettuato:

- ogni 23 o 25 ore.

5.3.2 Modalità operative

Il controllo a zero e span deve essere effettuato rispettando le seguenti condizioni:

- verificare che i campioni di lavoro di zero e di span fluiscano nello strumento per un tempo sufficiente ad ottenere la stabilizzazione della misura (pari ad almeno 4 tempi di risposta determinati come descritto al paragrafo 8.4.3 delle rispettive norme EN) prima di considerare valide le letture per il controllo;
- al fine di garantire il raggiungimento del 75% di dati validi per ogni ora, effettuare il controllo "zero" e "span" in modo tale da avvenire in un periodo continuativo che comprende la parte finale di un'ora civile e la parte iniziale dell'ora civile seguente (per esempio, inizio alle 11:45 e termine alle 12:15). Per garantire la comparabilità dei dati, le fasi del controllo a zero e span devono prevedere la medesima durata e la medesima successione;
- confrontare i valori misurati per i due livelli di concentrazione con i valori ottenuti nel primo controllo a zero e span effettuato dopo l'ultima taratura valida applicando le seguenti equazioni:

per il controllo di zero:

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

dove

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

Z_i = lettura del corrente controllo di zero

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


per il controllo di span:

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

dove

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

	<p align="center">PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</p> <p align="center">PO00-04</p>	<p align="center">REV.0 del 28/12/2017</p>
<p>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente</p>		

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

5.3.3 Criteri di accettabilità del controllo e azioni correttive

Il controllo a zero e span si riterrà soddisfatto se lo scostamento del valore misurato del campione di lavoro di zero è inferiore a ± 4 nmol/mol e lo scostamento del valore misurato del campione di lavoro di span è inferiore al $\pm 5\%$ della lettura dello span del primo controllo effettuato dopo l'ultima taratura valida.

Se non sono rispettate le sopracitate condizioni si deve effettuare una verifica al fine di valutare se gli scostamenti siano dovuti allo strumento di misura o al campione di lavoro.

Nel caso in cui la deriva sia dovuta allo strumento, deve essere ripetuta la taratura con le modalità previste nel paragrafo "Verifica della taratura dell'analizzatore di NO_x".

Nel caso in cui la deriva sia dovuta ai campioni di lavoro, gli stessi devono essere sostituiti o nuovamente controllati così come previsto nel par. 5.5 "Verifica della stabilità dei campioni di lavoro".

5.3.4 Valutazione e registrazione dei dati

La valutazione dei risultati del controllo di zero e di span dovrà essere effettuata mediante l'adozione di carte di controllo, definite dalla procedura gestionale PG00-24, al fine di verificare preventivamente la presenza di una deriva o di eventuali anomalie strumentali.

L'operatore ARPA dovrà inserire nel foglio di calcolo del modulo MOD02 PO00-04 i dati giornalieri registrati per verificare che non siano stati superati i valori fissati come criteri di accettabilità e che non sia presente una deriva dei dati (carta di controllo). Il modulo dovrà essere numerato utilizzando una codifica a 3 blocchi (XX-YY-ZZ) dove il primo blocco (XX) sarà riempito con la numerazione relativa alla struttura territoriale secondo lo schema riportato nell'Allegato 2, il secondo blocco (YY) è costituito dal numero di serie dell'analizzatore preceduto dalla codifica indicante il tipo di analizzatore (NO_x) e l'ultimo blocco è la numerazione progressiva relativa all'intervento preceduta dall'anno.

Una volta al mese, compilato il foglio di calcolo, si dovrà provvedere a stampare il modulo in formato pdf. I file in formato pdf, salvati nominandoli con la codifica sopra riportata preceduta da MOD02, dovranno essere conservati presso la Struttura Territoriale responsabile della registrazione dei dati e trasmessi alla Direzione generale per la loro conservazione per un periodo pari a cinque (5) anni.



5.4 Verifica della linearità della funzione taratura (*lack of fit*)

La verifica della linearità della funzione di taratura deve essere effettuata nel caso di riparazione dello strumento su sei valori di concentrazione, analogamente alla prima installazione, (80%, 40%, zero, 60%, 20%, 95% del massimo dell'intervallo di certificazione), mentre nel caso di verifica periodica a quattro valori di concentrazione (zero, 60%, 20% e 95% del massimo dell'intervallo di certificazione dell'analizzatore).

Tale verifica deve essere effettuato dopo aver effettuato la verifica di taratura prevista a paragrafo 5.2

La verifica deve essere effettuata:

- nel caso di riparazione dello strumento, analogamente alla prima installazione, con campioni di gas per le tarature. Devono essere utilizzate miscele gassose di riferimento, non diluite, prodotte e certificate da un

 	<p align="center">PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</p> <p align="center">PO00-04</p>	<p align="center">REV.0 del 28/12/2017</p>
<p>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente</p>		

centro di taratura ACCREDIA-LAT o da centri riconosciuti nell'ambito del mutuo riconoscimento. I campioni per le tarature possono essere utilizzati oltre il periodo garantito nel certificato se vengono sottoposti ad una verifica di stabilità almeno annuale utilizzando altri campioni prodotti e certificati da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o da centri accreditati nell'ambito del mutuo riconoscimento e, mediante l'uso di uno strumento di riferimento regionale, oppure se vengono certificati da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o da centri accreditati nell'ambito del mutuo riconoscimento. La massima incertezza estesa permessa (comprensiva dell'incertezza associata al metodo di preparazione) deve essere non superiore al 5% con un livello di confidenza del 95 %. Prima di effettuare la verifica della linearità della funzione di taratura l'operatore deve procedere ad acquisire e verificare il certificato del centro di taratura. Copia del certificato del centro di taratura e dell'eventuale verifica di stabilità dovrà essere allegato al modulo MOD03 PO00-04 REV.0. Nel caso di campioni per le tarature preparati a partire dalla diluizione di miscele gassose di riferimento certificate con gas di zero, si devono utilizzare diluitori la cui linearità e ripetibilità devono essere certificate da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o da centri riconosciuti nell'ambito del mutuo riconoscimento e/o diluitori tarati con flussimetri certificati da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o da centri riconosciuti nell'ambito del mutuo riconoscimento, in modo tale che i residui relativi dalla funzione di regressione lineare siano tutti minori del 3%. La taratura dei diluitori e dei flussometri deve essere effettuata con frequenza biennale. Copia del certificato di taratura deve essere allegato al modulo MOD03 PO00-04 REV.0. I gas usati per la taratura devono rispettare i limiti di purezza fissati nelle Tab. 4a e 4b della norma UNI EN 14211:2012.

- nel caso di verifica periodica, con campioni di lavoro costituiti da miscele gassose a diverse concentrazioni fornite in bombole certificate o generate, conformemente a quanto previsto al paragrafo 8.4.2.3. della norma UNI EN 14211:2012 o per diluizione di miscele gassose di riferimento certificate con diluitori dinamici di cui sia stata verificata la linearità e la stabilità dei flussi con un flussimetro certificato da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o da centri riconosciuti nell'ambito del mutuo riconoscimento.

5.4.1 Frequenza

La verifica periodica della linearità della funzione di taratura dell'analizzatore deve essere effettuata:


- almeno ogni anno;
- dopo ogni riparazione o intervento che possa modificare la relazione tra segnale e concentrazione.

5.4.2 Modalità operative

Nel caso di riparazione dello strumento, analogamente a quanto previsto per la prima installazione devono essere effettuate cinque misure per i sei valori di concentrazione compreso lo zero nella sequenza precedentemente individuata (80%, 40%, zero, 60%, 20%, 95% del massimo dell'intervallo di certificazione).

Nel caso di verifica periodica (annuale), devono essere effettuate almeno due letture per le 4 concentrazioni previste, compreso lo zero, nella sequenza precedentemente individuata (zero, 60%, 20% e 95% del massimo dell'intervallo di certificazione dell'analizzatore).

Dopo ogni cambio di valore di concentrazione del campione di lavoro, il gas deve fluire nello strumento per un tempo sufficiente ad ottenere la stabilizzazione della misura (pari ad almeno 4 tempi di risposta determinati come descritto al paragrafo 8.4.3 delle rispettive norme EN) prima di considerare valide le letture per la verifica.

	<p align="center">PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</p> <p align="center">PO00-04</p>	<p align="center">REV.0 del 28/12/2017</p>
<p>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente</p>		

5.4.3 Criteri di accettabilità e azioni correttive

Con i valori di concentrazione misurati viene calcolata la funzione di regressione lineare ed i residui relativi in conformità all'allegato A della norma UNI EN 14211:2012. Il residuo è dato, ad ogni valore di concentrazione, dalla differenza tra il valore medio di concentrazione misurato ed il valore di concentrazione calcolato con la funzione di regressione lineare.

Se dalle misure effettuate il residuo è maggiore di:

- 5 nmol/mol allo zero;
- 4% del valore misurato per gli altri valori di concentrazione;

lo strumento deve essere messo fuori servizio e deve essere sottoposto a manutenzione straordinaria per individuare le cause dello scostamento.

Dopo aver chiarito le cause ed eventualmente risolte tramite un intervento di manutenzione, lo strumento deve essere sottoposto ad una nuova verifica della linearità secondo i criteri adottati durante la prima installazione (zero e 5 livelli diversi di concentrazioni), che può essere effettuata sia in campo che in laboratorio.

L'operatore, qualora non siano rispettati i criteri di accettabilità, dovrà in sede di validazione dei dati provvedere a valutare se i criteri di accettabilità siano rispettati nell'intervallo di funzionamento dell'analizzatore nel sito. Qualora tale condizione non venga rispettata l'operatore dovrà valutare gli effetti dello scostamento sui parametri misurati usando lo schema riportato al paragrafo 9.6.5 della norma UNI EN 14211:2012 e qualora necessario apportare una correzione ai risultati ottenuti usando la nuova funzione di taratura in modo da ottimizzare la copertura temporale e la percentuale di raccolta minima dei dati.

La verifica della linearità della funzione di taratura dovrà essere deve essere ripetuta dopo 6 mesi.

5.4.4 Valutazione e registrazione dei dati

Dopo ogni intervento l'operatore dovrà provvedere a registrare le informazioni riguardanti la provenienza dei campioni utilizzati per la verifica di linearità, i risultati delle misure effettuate per l'elaborazione e le eventuali non conformità riscontrate rispetto ai criteri di accettabilità utilizzando il Modulo MOD03 PO00-04. Il modulo dovrà essere numerato utilizzando una codifica a 3 blocchi (XX-YY-ZZ) dove il primo blocco (XX) sarà riempito con la numerazione relativa alla struttura territoriale secondo lo schema riportato nell'Allegato 2, il secondo blocco (YY) è costituito dal numero di serie dell'analizzatore preceduto dalla codifica indicante il tipo di analizzatore (NO_x) e l'ultimo blocco è la numerazione progressiva relativa all'intervento preceduta dall'anno.

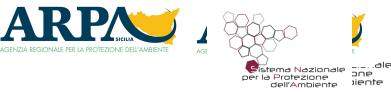
I risultati ottenuti durante queste operazioni devono essere registrati dal sistema di acquisizione evidenziando che trattasi di dati relativi all'intervento di verifica della linearità della funzione di taratura per poter poi essere scartati in fase di validazione dei dati utilizzati per la valutazione della qualità dell'aria.

Le elaborazioni ai fini della determinazione della funzione di regressione lineare e dei residui dai dati ottenuti devono essere effettuate nel foglio di calcolo del modulo MOD03 PO00-04.

Una volta compilato il foglio di calcolo si dovrà provvedere a stampare il modulo in formato pdf. I file in formato pdf, salvati nominandoli con la codifica sopra riportata preceduta da MOD03, dovranno essere conservati presso la Struttura Territoriale responsabile della registrazione dei dati e trasmessi alla Direzione generale per la loro conservazione per un periodo pari a cinque (5) anni.

5.5 Verifica della stabilità dei campioni di lavoro

La verifica di stabilità dei campioni di lavoro deve essere effettuata utilizzando:

	<p align="center">PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</p> <p align="center">PO00-04</p>	<p align="center">REV.0 del 28/12/2017</p>
<p>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente</p>		

- campioni di riferimento certificati;
- uno strumento di riferimento regionale o mediante lo strumento in uso presso una data stazione di misurazione purché il controllo sia immediatamente successivo alla taratura di tale strumento.

5.5.1 Frequenza

La verifica di stabilità dei campioni di lavoro deve essere effettuato almeno ogni 6 mesi.

5.5.2 Criteri di accettabilità del controllo e azioni correttive

La stabilità dei campioni è verificata se:

- gas di “zero” con letture non superiori al limite di rivelabilità,
- gas di “span” con letture non superiori al $\pm 5\%$ rispetto al valore assegnato nel controllo precedente e nel caso dei tubi a permeazione del primo valore assegnato dopo l’ultima verifica di taratura valida.

Se non sono rispettate le sopracitate condizioni si devono:

- sostituire i campioni di lavoro
- procedere ad una nuova assegnazione di valore (vale a dire, i campioni di lavoro devono essere nuovamente controllati a cura dal gestore, anche avvalendosi di strutture e personale qualificato, in accordo con la norma ISO 6143, utilizzando miscele di riferimento con incertezza inferiore o uguale al 3% certificate da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o da centri riconosciuti nell’ambito del mutuo riconoscimento);
- nel caso del gas di zero ottenuto mediante un generatore di aria di zero, procedere alla manutenzione del generatore stesso.

5.5.3 Valutazione e registrazione dei dati


Dopo ogni intervento l’operatore dovrà provvedere a registrare le informazioni riguardanti la provenienza dei campioni e dell’analizzatore utilizzato come riferimento per la verifica di stabilità dei campioni, i risultati delle misure effettuate e le eventuali non conformità riscontrate rispetto ai criteri di accettabilità utilizzando il Modulo MOD04 PO00-04. Il modulo dovrà essere numerato utilizzando una codifica a 3 blocchi (XX-YY-ZZ) dove il primo blocco (XX) sarà riempito con la numerazione relativa alla struttura territoriale secondo lo schema riportato nell’Allegato 2, il secondo blocco (YY) è costituito dal numero di serie dell’analizzatore preceduto dalla codifica indicante il tipo di analizzatore (NO_x) e l’ultimo blocco è la numerazione progressiva relativa all’intervento preceduta dall’anno.

Una volta compilato il foglio di calcolo si dovrà provvedere a stampare il modulo in formato pdf. I file in formato pdf, salvati nominandoli con la codifica sopra riportata preceduta da MOD04, dovranno essere conservati presso la Struttura Territoriale responsabile della registrazione dei dati e trasmessi alla Direzione generale per la loro conservazione per un periodo pari a cinque (5) anni.

5.6 Verifica dell’efficienza del convertitore

La verifica dell’efficienza del convertitore viene determinata con misurazioni effettuate con a 2 livelli di concentrazione di NO₂ pari al:

- 50% del massimo dell’intervallo di certificazione della strumentazione;

	<p align="center">PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</p> <p align="center">PO00-04</p>	<p align="center">REV.0 del 28/12/2017</p>
<p>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente</p>		

- 95% del massimo dell'intervallo di certificazione della strumentazione.

Le Strutture Territoriali provvederanno a valutare, ciascuno per le stazioni di propria competenza, se ridurre tale valore di concentrazione a condizione che i valori di concentrazione massimi misurati nel sito nei tre anni precedenti siano inferiori al 20% dell'intervallo di certificazione dell'analizzatore e a darne comunicazione alla ST2 della Direzione generale.

Tra le misure ai due livelli di concentrazione l'analizzatore deve essere spurgato con gas "zero" per almeno 30 minuti.

La concentrazione necessaria di NO₂ viene prodotta mediante la reazione in fase gassosa di NO con O₃ (GPT – gas phase titration) a partire da una miscela gassosa riferibile ed utilizzando un apposito diluitore i cui regolatori di flusso sono verificati con un flussimetro certificato da un centro ACCREDIA-LAT o da centri riconosciuti nell'ambito del mutuo riconoscimento, per assicurare la stabilità della miscela generata.

5.6.1 Frequenza

La verifica dell'efficienza del convertitore deve essere effettuata almeno:

- ogni anno;
- dopo ogni cambio del convertitore;
- dopo interventi sul circuito pneumatico dello strumento.

5.6.2 Modalità operative


La verifica dell'efficienza del convertitore deve essere condotta con le modalità individuate al par. 8.4.14 della norma UNI EN 14211:2012.

Prima di eseguire la verifica, lo strumento di misura va tarato sul canale NO e sul canale NO_x al 50% e all'80% (circa 480 e 770 nmol/mol) del massimo dell'intervallo di certificazione dell'NO, registrando i relativi valori. Le Strutture Territoriali provvederanno a valutare, ciascuno per le stazioni di propria competenza, se ridurre tale valore di concentrazione a condizione che i valori di concentrazione massimi misurati nel sito nei tre anni precedenti siano inferiori al 20% dell'intervallo di certificazione dell'analizzatore e a darne comunicazione alla ST2 della Direzione generale. In questo caso anche le concentrazioni a cui si effettua la verifica dell'efficienza del convertitore devono essere ridotte in modo proporzionale.

Tra la fase 2 e la fase 3 si deve procedere allo spurgo dell'analizzatore con aria di zero per almeno 30 minuti.

Successivamente si dovrà procedere secondo quanto previsto dalle fasi di seguito riportate:

1. impostare il diluitore ad una concentrazione di NO pari al 50% del massimo dell'intervallo di certificazione dell'analizzatore (480 nmol/mol) e attendere che l'analizzatore campioni il gas finché non si ottiene un segnale d'uscita stabile o per un tempo pari o superiore a quattro volte il tempo di risposta (circa 12 minuti) e annotare 4 misure per ognuno dei canali NO e NO_x;
2. mantenendo costante la concentrazione di NO, regolare il generatore di ozono per ottenere una concentrazione di NO₂ al 50% del fondo scala dell'analizzatore ed una concentrazione stabile di NO_x (480 nmol/mol NO_x di cui circa 131 nmol/mol sono NO₂). Attendere che l'analizzatore campioni il gas finché non si ottiene un segnale d'uscita stabile o per un tempo pari o superiore a quattro volte il tempo di risposta (minimo 12 min.) e annotare 4 misure per ognuno dei canali NO e NO_x;

	PROCEDURA OPERATIVA QA/QC PO00-04	REV.0 del 28/12/2017
TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente		

- spegnere il generatore di ozono. Impostare il sistema di diluizione per la generazione di una concentrazione di NO del 50% del fondo scala dell'analizzatore (480 nmol/mol NO, no NO₂). Attendere che l'analizzatore campioni il gas finché non si ottiene un segnale d'uscita stabile o per un tempo pari o superiore a quattro volte il tempo di risposta (minimo 12 min.). Annotare il valore di quattro singole misure per ognuno dei canali NO e NO_x;
- mantenendo costante la concentrazione di NO, regolare il generatore di ozono per ottenere una concentrazione di NO₂ al 95% del fondo scala dell'analizzatore (480 nmol/mol NO_x di cui circa 248 nmol/mol sono NO₂). Attendere che l'analizzatore campioni il gas finché non si ottiene un segnale d'uscita stabile o per un tempo pari o superiore a quattro volte il tempo di risposta (minimo 12 min.) e annotare 4 misure per ognuno dei canali NO e NO_x;
- spegnere il generatore di ozono. Impostare il sistema di diluizione per la generazione di una concentrazione di NO del 50% del fondo scala dell'analizzatore (480 nmol/mol NO, no NO₂). Attendere che l'analizzatore campioni il gas finché non si ottiene un segnale d'uscita stabile o per un tempo pari o superiore a quattro volte il tempo di risposta (minimo 12 min.). Annotare il valore di quattro singole misure per ognuno dei canali NO e NO_x.

L'efficienza del convertitore (E_c) deve essere calcolata tramite la seguente equazione:

$$E_c = \left(1 - \frac{C_{NOx,init} - C_{NOx,fin}}{C_{NO,init} - C_{NO,fin}} \right) \times 100$$

$C_{NOx,init}$ è il valore della media delle quattro singole misure del canale NO_x alla concentrazione di iniziale.

$C_{NOx,fin}$ è il valore della media delle quattro singole misure del canale NO_x alla concentrazione risultante dopo aver acceso il generatore di O₃.

$C_{NO,init}$ è il valore della media delle quattro singole misure del canale NO alla concentrazione di iniziale.

$C_{NO,fin}$ è il valore della media delle quattro singole misure del canale NO alla concentrazione risultante dopo aver acceso il generatore di O₃.

Calcolare l'efficienza del convertitore per i due valori di concentrazione 131 nmol/mol di NO₂ e per 248 nmol/mol di NO₂.


5.6.3 Criteri di accettabilità e azioni correttive

Se l'efficienza del convertitore è inferiore al 95% per uno dei due livelli di concentrazione (si considera l'efficienza più bassa ottenuta) è necessario procedere alla sostituzione del convertitore.

Nel caso di strumenti a singola cella, qualora vengano riscontrati bassi valori di efficienza del convertitore, si dovrà procedere a un test di tenuta della valvola interna di commutazione dal canale NO al canale NO_x della cella di reazione per verificare che non si abbia perdita dalla valvola.

In caso di sostituzione del convertitore devono essere previsti il condizionamento dello strumento, la taratura, la verifica della linearità della funzione di taratura e la verifica dell'efficienza del nuovo convertitore.

Inoltre, qualora da tale controllo risulti un'efficienza del convertitore che rispetta il limite del 95% ma è compresa tra 95 e 98%, è raccomandata, secondo la norma UNI EN14211:2012, una correzione di tutti i dati registrati dopo l'ultima verifica, tramite le equazioni riportate al paragrafo 9.6.3 della suddetta norma, di seguito riportata:

	PROCEDURA OPERATIVA QA/QC PO00-04	REV.0 del 28/12/2017
TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente		

$$c_{NO_2} = \frac{c_{NO_x} - c_{NO}}{\left(\frac{E_c}{100}\right)}$$

dove

C_{NO_2} è il valore di concentrazione di NO_2 in nmol/mol;

C_{NO_x} è il valore della concentrazione di NO_x ;

C_{NO} è il valore della concentrazione di NO .

E_c è l'efficienza del convertitore

Qualora l'efficienza del convertitore risulti compresa tra il 95-98% l'intervento deve essere ripetuto dopo 3 mesi.

5.6.4 Valutazione e registrazione dei dati

Dopo ogni intervento l'operatore dovrà provvedere a registrare le informazioni riguardanti la provenienza dei campioni utilizzati come riferimento per la verifica dell'efficienza del convertitore, i risultati delle misure effettuate e le eventuali non conformità riscontrate rispetto ai criteri di accettabilità utilizzando il Modulo MOD05 PO00-04.

Il modulo dovrà essere numerato utilizzando una codifica a 3 blocchi (XX-YY-ZZ) dove il primo blocco (XX) sarà riempito con la numerazione relativa alla struttura territoriale secondo lo schema riportato nell'Allegato 2, il secondo blocco (YY) è costituito dal numero di serie dell'analizzatore preceduto dalla codifica indicante il tipo di analizzatore (NO_x) e l'ultimo blocco è la numerazione progressiva relativa all'intervento preceduta dall'anno.


Una volta compilato il foglio di calcolo MOD05 PO00-04 si dovrà provvedere a stampare il modulo in formato pdf. I file in formato pdf, salvati nominandoli con la codifica sopra riportata preceduta da MOD05, dovranno essere conservati presso la Struttura Territoriale responsabile della registrazione dei dati e trasmessi alla Direzione generale per la loro conservazione per un periodo pari a cinque (5) anni.

5.7 Test sul collettore di campionamento (manifold)

Si rinvia alla Procedura Operativa relativa ai controlli da effettuare sul sistema di campionamento degli inquinanti gassosi.

5.8 Sostituzione del filtro polveri

La procedura di sostituzione del filtro delle polveri è descritta al paragrafo 9.7 della norma UNI EN 14211:2012.

	<p align="center">PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</p> <p align="center">PO00-04</p>	<p align="center">REV.0 del 28/12/2017</p>
<p>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente</p>		

5.8.1 Frequenza

In ogni sito si dovrà procedere alla sostituzione del filtro delle polveri con frequenza almeno trimestrale, o con frequenza minore in caso di particolari condizioni sito specifiche che determinino una risposta al passaggio del gas di span per il filtro inferiore al 97% con la procedura descritta al paragrafo 9.3 della norma UNI EN 14211:2012.

5.8.2 Modalità operative

Quando si sostituiscono i filtri si deve evitare la loro contaminazione, indossando guanti e utilizzando delle pinzette.

Dopo la sostituzione dei filtri si deve prevedere un tempo di condizionamento dei nuovi filtri in aria ambiente di almeno 30 minuti, prima di considerare validi i dati misurati.

5.8.3 Registrazione dei dati

Dopo ogni intervento l'operatore dovrà provvedere a registrare le informazioni riguardanti le operazioni effettuate utilizzando il Modulo MOD06 PO00-04. Il modulo dovrà essere numerato utilizzando una codifica a 3 blocchi (XX-YY-ZZ) dove il primo blocco (XX) sarà riempito con la numerazione relativa alla struttura territoriale secondo lo schema riportato nell'Allegato 2, il secondo blocco (YY) è costituito dal numero di serie dell'analizzatore preceduto dalla codifica indicante il tipo di analizzatore (NO_x) e l'ultimo blocco è la numerazione progressiva relativa all'intervento preceduta dall'anno.

Una volta compilato il modulo si dovrà provvedere a stampare il modulo in formato pdf. I file in formato pdf, salvati nominandoli con la codifica sopra riportata preceduta da MOD06, dovranno essere conservati presso la Struttura Territoriale responsabile della registrazione dei dati e trasmessi alla Direzione generale per la loro conservazione per un periodo pari a cinque (5) anni.

5.9 Verifica delle linee di campionamento


Si rinvia alla Procedura Operativa relativa ai controlli da effettuare sul sistema di campionamento degli inquinanti gassosi.

5.10 Altre operazioni di manutenzione ordinaria

Le attività di manutenzione ordinaria verranno condotte con la frequenza e secondo le modalità operative previste nei manuali degli strumenti.

5.10.1 Registrazione dei dati

Dopo ogni intervento l'operatore dovrà provvedere a registrare le informazioni riguardanti le operazioni effettuate utilizzando il Modulo MOD06 PO00-04. Il modulo dovrà essere numerato utilizzando una codifica a 3 blocchi (XX-

	PROCEDURA OPERATIVA QA/QC PO00-04	REV.0 del 28/12/2017
TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente		

YY-ZZ) dove il primo blocco (XX) sarà riempito con la numerazione relativa alla struttura territoriale secondo lo schema riportato nell'Allegato 2, il secondo blocco (YY) è costituito dal numero di serie dell'analizzatore preceduto dalla codifica indicante il tipo di analizzatore (NO_x) e l'ultimo blocco è la numerazione progressiva relativa all'intervento preceduta dall'anno.

Una volta compilato il modulo si dovrà provvedere a stampare il modulo in formato pdf. I file in formato pdf, salvati nominandoli con la codifica sopra riportata preceduta da MOD06, dovranno essere conservati presso la Struttura Territoriale responsabile della registrazione dei dati e trasmessi alla Direzione generale per la loro conservazione per un periodo pari a cinque (5) anni.

5.11 Sostituzione analizzatori per attività di manutenzione straordinaria

Qualora, a seguito di un intervento di manutenzione straordinaria, si proceda all'installazione presso una stazione di monitoraggio di un analizzatore sostitutivo, la società affidataria del servizio di manutenzione dovrà fornire al responsabile del monitoraggio della Struttura Territoriale competente per territorio (Allegato 2) tutta la documentazione comprovante l'effettiva verifica sull'analizzatore sostitutivo del rispetto dei criteri di accettabilità previsti dal D.M. 30/03/2017 e dalla presente procedura per le attività di manutenzione finalizzate alla garanzia e al controllo della qualità dei dati.




6. ATTUAZIONE DELLA PROCEDURA

La responsabilità relativa all'attuazione della procedura nonché alla registrazione e conservazione dei dati sono del personale delle Strutture Territoriali competenti per territorio come riportato in allegato 1, mentre la responsabilità relativa all'esecuzione degli interventi sono sintetizzate nella tabella che segue.

Le attività descritte nella presente procedura devono essere effettuate in conformità ai requisiti della UNI EN ISO/IEC 17025:2005 almeno per quanto riguarda i seguenti punti: a) 5.2 relativo alla qualificazione e formazione del personale, da applicare agli operatori cui sono affidate le attività di controllo della qualità; b) 5.3 le condizioni ambientali; c) 5.5 apparecchiature utilizzate; d) 5.6 riferibilità dei risultati; e) 5.4.6 valutazione dell'incertezza di misura; f) 5.4.7 tenuta sotto controllo dei dati.

Il personale ARPA dovrà effettuare i controlli per verificare che la ditta operi in conformità alla ISO 17025 per i requisiti sopra indicati.


Intervento	Frequenza minima intervento	Soggetto Responsabile dell'intervento	Soggetto Responsabile della registrazione dei dati
Verifica della taratura dell'analizzatore	Almeno ogni 3 mesi e dopo ogni riparazione	Società affidataria del servizio di manutenzione ordinaria, programmata e correttiva	Personale delle Strutture Territoriali competenti per territorio come riportato in allegato 1
Controllo di zero e di span	Ogni 23 o 25 ore	Operazione automatica	Personale delle Strutture Territoriali competenti per territorio come riportato in

  	PROCEDURA OPERATIVA QA/QC PO00-04	REV.0 del 28/12/2017
TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente		

			allegato 1
Verifica della linearità della funzione di taratura (lack of fit)	Almeno annuale e dopo ogni riparazione o intervento che possa modificare la relazione tra segnale e concentrazione	Società affidataria del servizio di manutenzione ordinaria, programmata e correttiva	Personale delle Strutture Territoriali competenti per territorio come riportato in allegato 1
Verifica di stabilità dei campioni di lavoro	Almeno ogni 6 mesi	Società affidataria del servizio di manutenzione ordinaria, programmata e correttiva	Personale delle Strutture Territoriali competenti per territorio come riportato in allegato 1
Verifica dell'efficienza del convertitore (NOx)	Almeno annuale, dopo la sostituzione del convertitore e dopo interventi sul circuito pneumatico dello strumento	Società affidataria del servizio di manutenzione ordinaria, programmata e correttiva	Personale delle Strutture Territoriali competenti per territorio come riportato in allegato 1
Test sul collettore di campionamento (manifold)	Almeno ogni 3 anni		Personale delle Strutture Territoriali competenti per territorio come riportato in allegato 1
Sostituzione filtri polveri	Almeno ogni 3 mesi	Personale delle Strutture Territoriali competenti per territorio come riportato in allegato 1	Personale delle Strutture Territoriali competenti per territorio come riportato in allegato 1
Verifica delle linee di campionamento	Almeno 2 volte l'anno	Personale delle Strutture Territoriali competenti per territorio come riportato in allegato 1	Personale delle Strutture Territoriali competenti per territorio come riportato in allegato 1
Sostituzione di materiali usurabili o consumabili	Secondo le prescrizioni del fabbricante	Società affidataria del servizio di manutenzione ordinaria, programmata e correttiva	Personale delle Strutture Territoriali competenti per territorio come riportato in allegato 1
Manutenzione regolare dei componenti dello strumento	Secondo le prescrizioni del fabbricante	Società affidataria del servizio di manutenzione ordinaria, programmata e correttiva	Personale delle Strutture Territoriali competenti per territorio come riportato in allegato 1

7 ARCHIVIAZIONE E CONSERVAZIONE

L'originale cartaceo della presente Procedura Operativa PO, dei moduli e degli allegati è archiviato nell'archivio della Direzione Generale nell'armadio "Archivio Qualità" a cura del RSGQ.

	<p align="center">PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</p> <p align="center">PO00-04</p>	<p align="center">REV.0 del 28/12/2017</p>
<p>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di monossido e biossido di azoto in aria ambiente</p>		

La copia informatica di questa procedura operativa, dei moduli e degli allegati è archiviata all'interno della cartella Qualità sul server del Centro.

8 ALLEGATI

Allegato 1: Analizzatori in continuo NO_x della rete di monitoraggio gestita da ARPA Sicilia e Strutture Territoriali competenti per territorio e responsabili della registrazione dei dati.

Allegato 2: Codifica Strutture Territoriali

MOD01 PO00-04 REV0 – Verifica della taratura;

MOD02 PO00-04 REV0 – Check di zero e di span;

MOD03 PO00-04 REV0 – Verifica della linearità della funzione di taratura (lack of fit);

MOD04 PO00-04 REV0 – Verifica stabilità dei campioni di lavoro;

MOD05 PO00-04 REV0 – Verifica efficienza del convertitore;

MOD06 PO00-04 REV0 – Manutenzione ordinaria;