	<p align="center"><b>ARPA SICILIA</b>          AGENZIA REGIONALE PER LA PROTEZIONE          DELL'AMBIENTE</p>	<p align="center"><b>Rete ARPA per il monitoraggio          della qualità dell'aria</b></p>
<p align="center"><b>PROCEDURA OPERATIVA DI CONTROLLO E GARANZIA DI QUALITA'</b>          PO00-07</p>		
<p><b>TITOLO:</b> Attività periodiche sugli analizzatori in continuo per la determinazione della concentrazione di ozono in aria ambiente</p>		
<p><b>REV. 0    ENTRATA IN VIGORE</b></p>	<p align="center"><b>COPIA N. 1</b></p>	<p align="right"><b>ALLEGATI N. 2</b></p>

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



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

0	Emissione	21/02/2018 Isabella Ferrara Michele Condò Anna Abita	21/02/2018 (RSGQ) Michele Fiore	(Direttore Generale) Francesco Carmelo Vazzana
REV N°	MOTIVO	STESURA	CONVALIDA	APPROVAZIONE

TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di ozono in aria ambiente

## INDICE

<b>1</b>	<b>SCOPO</b>	3
<b>2</b>	<b>CAMPO DI APPLICAZIONE</b>	3
<b>3</b>	<b>RIFERIMENTI</b>	3
<b>4</b>	<b>DEFINIZIONI E ABBREVIAZIONI</b>	4
4.1	Definizioni	4
4.2	Abbreviazioni	7
<b>5.</b>	<b>MODALITÀ</b>	8
5.1	Materiali	8
5.2	Verifica della taratura	8
5.2.1	Frequenza	8
5.2.2	Modalità operative	9
5.2.3	Criteri di accettabilità della verifica e azioni correttive	9
5.2.4	Valutazione e registrazione dei dati	10
5.3	Controllo a zero e span	10
5.3.1	Frequenza	10
5.3.2	Modalità operative	11
5.3.3	Criteri di accettabilità del controllo e azioni correttive	11
5.3.4	Valutazione e registrazione dei dati	11
5.4	Verifica della linearità della funzione taratura (lack of fit)	12
5.4.1	Frequenza	12
5.4.2	Modalità operative	12
5.4.3	Criteri di accettabilità e azioni correttive	12
5.4.4	Valutazione e registrazione dei dati	13
5.5	Test sul collettore di campionamento (manifold)	13
5.6	Sostituzione del filtro polveri	14
5.6.1	Frequenza	14
5.6.2	Modalità operative	14
5.6.3	Registrazione dei dati	14
5.7	Verifica delle linee di campionamento	14
5.8	Altre operazioni di manutenzione ordinaria	14
5.8.1	Registrazione dei dati	15
5.9	Sostituzione analizzatori per attività di manutenzione straordinaria	15
<b>6.</b>	<b>ATTUAZIONE DELLA PROCEDURA</b>	15
<b>7</b>	<b>ARCHIVIAZIONE E CONSERVAZIONE</b>	16
<b>8</b>	<b>ALLEGATI</b>	17

 	<b>PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</b>  <b>PO00-07</b>	<b>REV.0 del 21/02/2018</b>
<b>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di ozono in aria ambiente</b>		

## 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 ozono 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 (*cf.* 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 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 ozono 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.
- ❑ 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*"



TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di ozono in aria ambiente

- ❑ Norma UNI EN 14625:2012 *“Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di ozono mediante fotometria ultravioletta”*
- ❑ Manuale operativo dello strumento Teledyne M400E
- ❑ Manuale operativo dello strumento THERMO mod. 49i
- ❑ 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 è 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,
- ❑ 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



 	<b>PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</b>  <b>PO00-07</b>	<b>REV.0 del 21/02/2018</b>
<b>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di ozono in aria ambiente</b>		

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,
- ❑ 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,

TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di ozono in aria ambiente

- ❑ 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,
- ❑ 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),



 	<b>PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</b>  <b>PO00-07</b>	<b>REV.0 del 21/02/2018</b>
<b>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di ozono in aria ambiente</b>		

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

 	<p align="center"><b>PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</b></p> <p align="center"><b>PO00-07</b></p>	<p align="center"><b>REV.0 del 21/02/2018</b></p>
<p><b>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di ozono in aria ambiente</b></p>		

## 5. MODALITÀ

### 5.1 Materiali

- ☐ Generatore di ozono con un fotometro a UV integrato e riferibile a standard nazionali o internazionali
- ☐ Aria di zero
- ☐ Datalogger per la registrazione dei dati misurati dagli analizzatori

### 5.2 Verifica della taratura

Per gli analizzatori di ozono, data l'elevata reattività dell'ozono con tutto ciò che lo circonda, non è possibile avere a disposizione delle bombole a concentrazione nota e stabile. La taratura viene quindi eseguita mediante l'utilizzo di un fotometro UV con generatore di ozono in grado di generare delle concentrazioni note di ozono ed al contempo di leggerle. Il fotometro deve essere tarato con frequenza biennale da un centro di riferimento nazionale

Ad oggi ARPA Sicilia dispone di un fotometro UV dotato di un generatore di ozono della Thermo mod. 49i-PS periodicamente tarato con il fotometro primario dell'Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica (INRIM).

Tale fotometro è installato presso il laboratorio regionale di riferimento gestito dalla SG3 della DG di ARPA Sicilia ed ad oggi vengono effettuate con tale strumento tarature e verifiche della linearità della funzione di taratura con frequenza annuale.

Per le verifiche in campo trimestrali previste dal D.M.30/03/2017, ARPA Sicilia sta provvedendo all'acquisto di un ulteriore fotometro UV dotato di un generatore di ozono da installare su un mezzo mobile certificato da un centro di taratura ACCREDIA-LAT la cui stabilità verrà verificata periodicamente con lo strumento di riferimento regionale.

La 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 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 4 della norma UNI EN 14625:2012 ( $O_3 \leq 1$ ppb) può essere contenuto in una bombola o prodotto con un generatore di aria di zero.

#### 5.2.1 Frequenza

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

- annualmente prima della stagione estiva entro il 31 Marzo presso il laboratorio regionale di riferimento gestito dalla SG3 della DG di ARPA Sicilia;
- trimestralmente in campo non appena sarà disponibile il fotometro UV dotato di un generatore di ozono da utilizzare come campione di trasferimento;
- dopo ogni attività di manutenzione straordinaria.



**TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di ozono in aria ambiente**

Tale frequenza verrà ridotta a tre mesi non appena sarà disponibile

### 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  $\pm 4$  nmol/mol per lo “zero”;
  - o 5% rispetto al valore di “span” (concentrazione certificata dal centro di taratura);
- lo scarto tipo di ripetibilità allo zero (“ $s_{r,z}$ ”) e quello allo span (“ $s_{r,s}$ ”) risultano inferiori ai seguenti valori:
  - o  $s_{r,z} < 1,0$  nmol/mol
  - o  $s_{r,s} < 1,5\%$  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.

 	<b>PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</b>  <b>PO00-07</b>	<b>REV.0 del 21/02/2018</b>
<b>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di ozono in aria ambiente</b>		

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 PO00-07. 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 (O<sub>3</sub>) 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 PO00-07.

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 e deve avere un contenuto di ozono < 1 nmol/mol (tab. 4 norma UNI EN 14625:2012)

Il campione di lavoro viene generato, conformemente a quanto previsto al paragrafo 8.4.2.3. della norma UNI EN 14625:2012, dal generatore di ozono presente all'interno dell'analizzatore tarato periodicamente.

#### 5.3.1 Frequenza

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

- ogni 23 o 25 ore.

 	<b>PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</b>  <b>PO00-07</b>	<b>REV.0 del 21/02/2018</b>
<b>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di ozono in aria ambiente</b>		

### 5.3.2 Modalità operative

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

- 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

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

$Z_i$  = lettura del corrente controllo di zero

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

per il controllo di span:

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

dove

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

$S_i$  = lettura del corrente controllo di span

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

### 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  $\pm 4$  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.

Nel caso in cui la deriva superi il criterio di accettabilità, deve essere ripetuta la taratura con le modalità previste nel paragrafo 5.2.

### 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 PO00-07 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

 	<b>PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</b>  <b>PO00-07</b>	<b>REV.0 del 21/02/2018</b>
<b>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di ozono in aria ambiente</b>		

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 (O<sub>3</sub>) 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 effettuata dopo la taratura prevista a paragrafo 5.2 utilizzando il campione di trasferimento regionale (spettrofotometro UV dotato di un generatore di ozono della Thermo mod. 49i-PS) in grado di generare delle concentrazioni note di ozono ed al contempo di leggerle. Tale intervento viene effettuato presso il laboratorio di riferimento regionale prima della stagione estiva entro del 31 marzo di ogni anno.

##### 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.

##### 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 14625:2012. Il residuo è dato, ad ogni valore di concentrazione, dalla

 	<b>PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</b>  <b>PO00-07</b>	<b>REV.0 del 21/02/2018</b>
<b>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di ozono in aria ambiente</b>		

differenza tra il valore medio di concentrazione misurato ed il valore di concentrazione generato dallo spettrofotometro UV di riferimento 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 14625:2012 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 i risultati delle misure effettuate per l'elaborazione e le eventuali non conformità riscontrate rispetto ai criteri di accettabilità utilizzando il Modulo MOD03 PO00-07. 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 (O<sub>3</sub>) 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 PO00-07.

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 Test sul collettore di campionamento (manifold)*

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

 	<b>PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</b>  <b>PO00-07</b>	<b>REV.0 del 21/02/2018</b>
<b>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di ozono in aria ambiente</b>		

## 5.6 *Sostituzione del filtro polveri*

La procedura di sostituzione del filtro delle polveri è descritta al paragrafo 9.7 della norma UNI EN 14625:2012.

### 5.6.1 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 14625:2012.

### 5.6.2 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.

### 5.6.3 Registrazione dei dati

Dopo ogni intervento l'operatore dovrà provvedere a registrare le informazioni riguardanti le operazioni effettuate utilizzando il Modulo MOD04 PO00-07. 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 (O<sub>3</sub>) 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 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.

## 5.7 *Verifica delle linee di campionamento*

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

## 5.8 *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.

 	<b>PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</b>  <b>PO00-07</b>	<b>REV.0 del 21/02/2018</b>
<b>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di ozono in aria ambiente</b>		

### 5.8.1 Registrazione dei dati

Dopo ogni intervento l'operatore dovrà provvedere a registrare le informazioni riguardanti le operazioni effettuate utilizzando il Modulo MOD04 PO00-07. 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 (O<sub>3</sub>) 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 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.

### 5.9 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	Responsabile SG3 – DG ARPA	Personale delle Strutture Territoriali competenti per territorio come riportato in allegato 1

 	<b>PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</b>  <b>PO00-07</b>	<b>REV.0 del 21/02/2018</b>
<b>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di ozono in aria ambiente</b>		



Controllo di zero e di span	Ogni 23 o 25 ore	Operazione automatica	Personale delle Strutture Territoriali competenti per territorio come riportato in 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	Responsabile SG3 – DG ARPA	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.

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



 	<p align="center"><b>PROCEDURA OPERATIVA QA/QC</b></p> <p align="center"><b>PO00-07</b></p>	<p align="center"><b>REV.0 del 21/02/2018</b></p>
<p><b>TITOLO: Attività periodiche sugli analizzatori per la determinazione della concentrazione di ozono in aria ambiente</b></p>		

## 8 ALLEGATI

Allegato 1: Analizzatori in continuo NOx 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 PO00-07 REV0 – Verifica della taratura;

MOD02 PO00-07 REV0 – Check di zero e di span;

MOD03 PO00-07 REV0 – Verifica della linearità della funzione di taratura (lack of fit);

MOD04 PO00-07 REV0 – Manutenzione ordinaria.