

# 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

Delibera del Consiglio Federale delle Agenzie Ambientali  
Seduta del 27 novembre 2013 - DOC. N.37/13 - CF



# **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**

---

**Delibera del Consiglio Federale delle Agenzie Ambientali  
Seduta del 27 novembre 2013 - DOC. N.37/13 - CF**

---

## **Informazioni legali**

Il Consiglio Federale, istituito presso l'ISPRA con il compito di promuovere lo sviluppo coordinato del Sistema Agenziale (ISPRA/ARPA/APPA) nonché per garantire omogeneità nello svolgimento dei compiti istituzionali delle agenzie e di ISPRA stessa, ha deciso con la Delibera del 29 maggio 2012, di contraddistinguere i prodotti editoriali e le iniziative frutto delle attività congiunte a carattere nazionale dell'ISPRA e delle Agenzie ambientali, con la denominazione *Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente* e un nuovo logo rappresentativo.

L'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA), le Agenzie Regionali per la Protezione dell'Ambiente (ARPA), le Agenzie Provinciali per la Protezione dell'Ambiente (APPA) e le persone che agiscono per loro conto non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questo manuale.

**ISPRA** - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale  
Via Vitaliano Brancati, 48 – 00144 Roma  
[www.isprambiente.gov.it](http://www.isprambiente.gov.it)

ISPRA, Manuali e Linee Guida 108/2014  
ISBN 978-88-448-0647-7

Riproduzione autorizzata citando la fonte

**Elaborazione grafica**  
ISPRA

Grafica di copertina: Franco Iozzoli  
Foto di copertina: Damiano Centioli, Fabio Cadoni, Cristiano Ravaioli

### **Coordinamento editoriale:**

Daria Mazzella  
**ISPRA** – Settore Editoria

Ornella Notargiacomo  
**ISPRA** – Dipartimento AMB

[Marzo 2014]

---

## **Autori**

Damiano Centioli  
Maria Belli  
Sabrina Barbizzi  
Fabio Cadoni  
Stefania Gaudino  
**ISPRA** – Servizio Metrologia Ambientale

Hanno contribuito:

Maria Gabriella Simeone – (ISPRA)

Gruppo di lavoro ISPRA/ARPA/APPA “Riferibilità delle misure della qualità dell’aria” (Area A – Armonizzazione dei metodi di analisi, campionamento e misura – metrologia ambientale) istituito dal Consiglio Federale:

Damiano Centioli (ISPRA) - Coordinatore  
Guenther Kerschbaumer (APPA Bolzano)  
Giuseppe Castrofino (ARPA Lombardia)  
Carla Nizzoli e Claudia Pironi (ARPA Emilia Romagna)  
Marco Pompei (ARPA Umbria)  
Marco Chini e Bianca Patrizia Andreini (ARPA Toscana)  
Mauro Grosa (ARPA Piemonte)  
Claudia Tarricone (ARPA Valle d’Aosta)  
Sesto Damizia (ARPA Lazio)  
Gabriele Tonidandel (APPA Trento)  
Vincenzo Ruvolo (ARPA Sicilia)

---

## INDICE

<b>1. INTRODUZIONE</b>	<b>6</b>
<b>2. LE RICHIESTE DELLA NORMATIVA EUROPEA E NAZIONALE</b>	<b>8</b>
<b>3. ESPERIENZE IN ALCUNI PAESI DELL'UNIONE EUROPEA</b>	<b>11</b>
<b>3.1 Regno Unito</b>	<b>11</b>
<b>3.2 Francia</b>	<b>12</b>
<b>3.3 Austria</b>	<b>13</b>
<b>4. METODI DI MISURAZIONE</b>	<b>15</b>
<b>5. SISTEMI DI GARANZIA E CONTROLLO DELLA QUALITÀ PER I GESTORI DELLE RETI</b>	<b>16</b>
<b>6. CRITERI PER LA PREDISPOSIZIONE DI PROCEDURE PER L'ASSICURAZIONE E IL CONTROLLO QUALITÀ</b>	<b>19</b>
<b>6.1 Metodi di riferimento UNI EN 14211:2012, UNI EN14212:2012, UNI EN 14626:2012, UNI EN14625:2012 per la misura rispettivamente della concentrazione di monossido e diossido di azoto, diossido di zolfo, monossido di carbonio ed ozono</b>	<b>19</b>
6.1.1. Attività di QA/QC preliminari	19
6.1.1.1 <i>Verifica idoneità preliminare per la nuova strumentazione</i>	19
6.1.1.2 <i>Prima installazione e collaudo</i>	20
6.1.2 Attività periodiche di controllo della qualità	21
6.1.2.1 <i>Campioni di riferimento gassosi</i>	23
6.1.2.2 <i>Verifica della taratura</i>	24
6.1.2.3 <i>Controllo a zero e span</i>	25
6.1.2.4 <i>Verifica della linearità della funzione di taratura- test del "Lack of fit"</i>	26
6.1.2.5 <i>Verifica dell'efficienza del convertitore per gli strumenti di misura di NOx</i>	26
6.1.2.6 <i>Manutenzione</i>	27
6.1.2.7 <i>Registrazione e trattamento dei dati</i>	28
6.1.2.8 <i>Correzione dati in presenza di superamento dei criteri di azione</i>	28
6.1.2.9 <i>Partecipazioni a campagne di QA/QC a livello nazionale</i>	29
<b>6.2 Assicurazione e controllo di qualità relativo al metodo di riferimento UNI EN 14662-3:2005 per la misurazione della concentrazione di benzene tramite campionamento per pompaggio automatizzato con gascromatografia in situ</b>	<b>30</b>
6.2.1. Attività di QA/QC preliminari	30
6.2.1.1 <i>Verifica idoneità preliminare per la nuova strumentazione</i>	30
6.2.1.2 <i>Prima installazione e il collaudo</i>	30
6.2.2 Criteri da seguire per le attività periodiche di QA/QC	31
6.2.2.1 <i>Campioni di riferimento gassosi</i>	32
6.2.2.2 <i>Controllo a zero e span</i>	32
6.2.2.3 <i>Taratura e verifica della linearità della funzione di taratura- (test del "Lack of fit")</i>	32
6.2.2.4 <i>Controllo della portata</i>	33
6.2.2.5 <i>Manutenzione</i>	33
6.2.2.6 <i>Registrazione dati</i>	33
6.2.2.7 <i>Correzione dati in presenza di superamento dei criteri di azione</i>	33
6.2.2.8 <i>Partecipazioni a campagne di QA/QC a livello nazionale</i>	33
<b>6.3 Assicurazione e controllo di qualità relativi ai metodi di riferimento per la misura di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub> gravimetrici UNI EN12341:2001 e UNI EN14907:2005</b>	<b>35</b>
6.3.1 Controlli preliminari	35
6.3.1.1 <i>Caratteristiche ambiente climatizzato per condizionamento e pesata</i>	35
6.3.1.2 <i>Caratteristiche della bilancia</i>	36
6.3.1.3 <i>Controlli preliminari per la verifica dell'idoneità dei filtri</i>	36
6.3.2 Attività e criteri di QA/QC da utilizzare per ogni misura	37
6.3.2.1 <i>Controlli sulla bilancia</i>	37
6.3.2.2 <i>Manipolazione filtri</i>	37
6.3.2.3 <i>Controlli sulle condizioni climatiche: filtri bianchi di sala</i>	37

6.3.2.4	Condizionamento e pesata dei filtri bianchi	38
6.3.2.5	Conservazione e trasporto dei filtri	38
6.3.2.6	Condizionamento e pesata dei filtri campionati	38
6.3.2.7	Filtri bianchi di campo	39
6.3.3	Ulteriori attività di QA/QC	39
6.3.3.1	Manutenzione del sistema di campionamento	39
6.3.3.2	Verifica dei sensori del campionatore	40
6.3.3.3	Taratura dei sensori del campionatore	40
6.3.3.4	Verifica della portata	40
6.3.3.5	Taratura della portata	40
6.3.3.6	Controllo di tenuta pneumatica della linea di prelievo	40
6.3.3.7	Verifica dei sensori della sala di pesata	41
6.3.3.8	Taratura dei sensori della sala di pesata	41
6.3.3.9	Taratura della bilancia	41
6.3.3.10	Partecipazioni a campagne di interconfronto a livello nazionale	41
<b>6.4</b>	<b>Attività per l'assicurazione ed il controllo di qualità relativi agli strumenti di misura automatici di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub></b>	<b>42</b>
6.4.1	Attività di QA/QC preliminari	43
6.4.1.1	Verifica idoneità preliminare per la nuova strumentazione	43
6.4.1.2	Installazione	44
6.4.2	Attività periodiche di QA/QC	44
6.4.2.1	Controllo parametri operativi	44
6.4.2.2	Controllo dei sensori dell'AMS	44
6.4.2.3	Taratura dei sensori dell'AMS	45
6.4.2.4	Controllo della portata dell'AMS	45
6.4.2.5	Taratura della portata	45
6.4.2.6	Controllo di tenuta pneumatica della linea di prelievo	45
6.4.2.7	Controllo della lettura di zero	45
6.4.2.8	Controllo e taratura del sistema di misura della massa dell'AMS	46
6.4.2.9	Verifica del mantenimento nel tempo degli obiettivi di qualità per confronto con il metodo di riferimento	46
6.4.2.10	Manutenzione	47
6.4.2.11	Registrazione dei dati	48
6.4.2.12	Registrazioni interventi e malfunzionamenti	48
<b>7.</b>	<b>RIFERIBILITÀ DEI RISULTATI DELLE MISURAZIONI</b>	<b>50</b>
7.1	Introduzione	50
7.2	La riferibilità dei risultati di misura dei gas	50
7.2.1	Documentazione	53
7.3	Misure della frazione molare di ozono in aria ambiente	53
7.4	Misure di concentrazione in massa di PM <sub>10</sub> e PM <sub>2,5</sub>	54
7.5	Misure della concentrazione in massa di metalli e IPA nel particolato atmosferico	54
<b>8.</b>	<b>INCERTEZZA DI MISURA</b>	<b>56</b>
8.1	Introduzione	56
8.2	Valutazione dell'incertezza di misura	56
8.3	Esempio di valutazione dell'incertezza.	57
8.3.1	Determinazione dell'incertezza associata alla misura di PM (EN14907:2005)	57
8.3.2	Determinazione dell'incertezza associata alla misura di NO <sub>2</sub> (UNI EN 14211:2012)	58
8.4	Calcolo della concentrazione e dell'incertezza di misura di una miscela di gas di lavoro (bombola/diluizione calibratore/permeazione) misurata con uno strumento di misura di riferimento.	59
	<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI</b>	<b>60</b>
	<b>APPENDICE 1 GLOSSARIO</b>	<b>62</b>
	<b>APPENDICE 2: PROTOCOLLI DEI CIRCUITI INTERLABORATORIO ORGANIZZATI DA ISPRA PER LE MISURE DELLA QUALITÀ DELL'ARIA</b>	<b>67</b>
	Circuito di Interconfronto - ISPRA ICxxx "Misure della frazione PM <sub>10</sub> e PM <sub>2,5</sub> di materiale particolato nell'aria ambiente"	68
	Circuito di Interconfronto - ISPRA IC0xx "Misure delle concentrazioni NO, NO <sub>2</sub> ed O <sub>3</sub> nell'aria ambiente"	77

---

## 1. INTRODUZIONE

Questa proposta di linea guida è stata predisposta da ISPRA – Istituto Superiore per la Protezione e Ricerca Ambientale alla luce di quanto previsto dalla Legge Comunitaria 2008 [1] e dal Decreto legislativo 155/2010 e s.m.i [2, 3], che recepisce nella normativa nazionale la Direttiva 2008/50/CE [4]. La realizzazione di questo documento ha visto il coinvolgimento del gruppo di lavoro ISPRA/ARPA/APPa “Riferibilità delle misure della qualità dell’aria” (Area A – Armonizzazione dei metodi di analisi, campionamento e misura – metrologia ambientale) istituito dal Consiglio Federale.

Il documento, approvato dal Consiglio Federale del sistema ISPRA/ARPA/APPa, sarà inviato al Ministero dell’Ambiente e Tutela del Territorio e del Mare come proposta per il decreto relativo alle “procedure di garanzia di qualità previste per verificare il rispetto della qualità delle misure dell’aria ambiente” così come previsto dal D.Lgs.250/2012 di modifica del D.Lgs. 155/2010.

La linea guida è finalizzata a garantire criteri omogenei nell’implementazione della Direttiva 2008/50/CE su tutto il territorio nazionale per quanto riguarda le attività di garanzia (o assicurazione) e controllo qualità (procedure di QA/QC) della strumentazione per la misurazione dei parametri della qualità dell’aria. Lo scopo di questa linea guida è quindi quello di delineare le attività di QA/QC da adottare a livello nazionale, per assicurare che le misurazioni abbiano un livello di qualità omogeneo al fine di massimizzare il livello di confidenza nei risultati di misura delle reti di monitoraggio.

Il principale obiettivo delle attività di monitoraggio è la realizzazione di politiche ambientali, basate su dati di misurazione accurati e affidabili, per prevenire o ridurre eventuali effetti dannosi sull’ambiente e la salute. Le valutazioni a livello regionale, nazionale e/o europeo sono efficaci quando queste sono basate su dati tra loro comparabili e compatibili. Per raggiungere tale obiettivo, la Commissione Europea ha definito i metodi analitici da utilizzare per le attività di monitoraggio della qualità dell’aria e le incertezze obiettivo, definite come “obiettivi di qualità”, per i diversi metodi di misurazione. Tutte le procedure documentate, su cui si basa la garanzia di qualità, e le attività periodiche di controllo qualità, hanno come obiettivo principale la verifica dell’adeguatezza dei metodi di misura (rispetto agli obiettivi di qualità) e del mantenimento di tale caratteristica nel tempo.

La stesura di queste linee guida ha tenuto conto della “Guida al manuale della qualità delle reti di rilevamento della qualità dell’aria” predisposto dal CTN-ACE nel 2002 [5] e già utilizzato presso alcune ARPA/APPa per l’implementazione del sistema qualità delle reti. Sono stati introdotti gli aggiornamenti intervenuti dal 2002 a oggi nelle norme tecniche di riferimento per i sistemi di assicurazione e controllo qualità e degli sviluppi avvenuti a livello europeo nell’ambito delle materie d’interesse della Direttiva 2008/50/CE. Per quanto riguarda i criteri da adottare per il controllo qualità, sono state prese a riferimento le norme EN per i diversi metodi di misura indicati dalla Direttiva sopra citata, e nel caso in cui tali norme tecniche fossero in corso di revisione (PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>), ISPRA ha tenuto conto degli sviluppi previsti per i criteri di QA/QC.

La condivisione con le ARPA/APPa ha permesso di adeguare le procedure di QA/QC, dettate dalle norme tecniche di riferimento, ai sistemi di garanzia qualità già in essere nelle diverse Agenzie. APPa Bolzano ha inoltre reso disponibile la traduzione della linea guida adottata dalla rete di monitoraggio austriaca.

La linea guida è così strutturata:

- nel secondo capitolo sono riportate le richieste della normativa europea e nazionale in materia di assicurazione e controllo qualità;
- nel terzo capitolo sono riportate in sintesi i modelli organizzativi adottati in alcuni paesi europei;
- nei capitoli dal quarto al nono si riportano i criteri da adottare per l’implementazione delle procedure per le attività di garanzia e controllo della qualità (QA/QC) della strumentazione per il monitoraggio della qualità dell’aria, per assicurare la riferibilità delle misurazioni e valutare l’incertezza di misura.

---

Sulla base dei criteri qui riportati, ISPRA, con il contributo di un gruppo di lavoro appositamente istituito dal Consiglio Federale revisionerà e integrerà, ove necessario, le procedure operative già implementate dalle ARPA/APPA per le attività di QA/QC delle reti di monitoraggio.

La condivisione di queste linee guida e delle successive procedure operative con le ARPA/APPA porterà a una omogenea applicazione sul territorio nazionale di quanto previsto dall'articolo 17 del D.Lgs. 155/2010, così come modificato dal D.Lgs. 250/2012.

La linea guida sarà aggiornata dopo due anni dalla sua prima applicazione.



## 2. LE RICHIESTE DELLA NORMATIVA EUROPEA E NAZIONALE

Questo capitolo sintetizza la normativa a livello europeo e nazionale per quanto riguarda gli aspetti di garanzia e controllo della qualità (QA/QC) degli strumenti di misura della qualità dell'aria.

L'articolo 1 della Direttiva 2008/50/CE focalizza, tra l'altro, l'importanza di valutare la qualità dell'aria sulla base di metodi e criteri omogenei su tutto il territorio comunitario. Il D. Lgs. 155/2010 recepisce tale requisito al punto b) del comma 1 dell'articolo 1, dichiarando che il decreto è finalizzato a "valutare la qualità dell'aria ambiente sulla base di metodi e criteri comuni su tutto il territorio nazionale". La Direttiva oltre a definire i valori limite per i diversi inquinanti e la data in cui questi entrano in vigore, riporta i requisiti per:

- gli obiettivi di qualità dei dati (DQO);
- la localizzazione delle stazioni di campionamento;
- il numero di stazioni di campionamento;
- i metodi di misurazione di riferimento;
- i requisiti per la restituzione dei risultati di misura.

Gli obiettivi di qualità dei dati sono riportati nell'allegato I della Direttiva 2008/50/CE e del D. Lgs. 155/2010 e s.m.i. e sono sintetizzati nella tabella riportata di seguito.

<b>OBIETTIVI DI QUALITÀ DEI DATI</b>				
	<b>Misurazioni in siti fissi *</b>		<b>Misurazioni indicative *</b>	
	<b>Incertezza</b>	<b>Raccolta minima dei dati</b>	<b>Incertezza</b>	<b>Raccolta minima dei dati</b>
<b>Biossido di zolfo, biossidi e ossidi d'azoto, monossido di carbonio</b>	15%	90%	25%	90%
<b>Materiale particolato (PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>) e piombo</b>	25%	90%	50%	90%
<b>Benzene</b>	25%	90%	30%	90%
<b>Ozono e relativi NO e NO<sub>2</sub></b>	15%	90% in estate 75% in inverno	30%	90%
<b>B(a)P e altri IPA</b>	50%	90%	50%	90%
<b>As, Cd, Ni</b>	40%	90%	40%	90%

\* L'incertezza (espressa con un livello di fiducia del 95%) dei metodi, sarà valutata in accordo ai principi della guida CEN Guida all'espressione dell'incertezza di misura (UNI CEI ENV 13005:2000), della ISO 5725:1994 e delle linee guida elaborate dal CEN nel rapporto "Air Quality – Approach to Uncertainty Estimation for Ambient Air Reference Measurements methods" (CR 14377:2002E). Le incertezze percentuali espresse con un livello di fiducia del 95%, riportate nella tabella, si riferiscono alle misure singole mediate sul periodo considerato per i valori limite (o valori obiettivo per l'ozono). Le incertezze vanno considerate applicabili all'intorno dei pertinenti valori limite (o valori obiettivo per l'ozono).

**Tabella 2.1.** Obiettivi di qualità per le misurazioni previste dalla direttiva 2008/50/CE

---

La direttiva riporta nell'allegato I sezione C i compiti che devono essere svolti dalle Autorità/Istituzioni competenti per assicurare l'accuratezza delle misurazioni e l'adeguatezza dei metodi di misura agli obiettivi di qualità sopra indicati. La direttiva richiede in particolare che:

- i risultati di tutte le misurazioni effettuate ai fini della valutazione della qualità dell'aria in accordo agli articoli 6 e 9 siano riferibili ai campioni nazionali in accordo ai requisiti richiesti dalla UNI ISO/IEC 17025:2005 nella sezione 5.6.2.2 [6] ;
- i gestori delle reti di monitoraggio e delle singole stazioni di monitoraggio abbiano implementato un sistema di assicurazione/controllo qualità per le misurazioni;
- sia implementato un sistema di assicurazione/controllo della qualità per la raccolta e la restituzione dei risultati di misura;
- le Istituzioni interessate (laboratori nazionali di riferimento designati ai sensi dell'Articolo 3) partecipino ai programmi di assicurazione qualità a livello Comunitario;
- i laboratori nazionali di riferimento siano accreditati ai sensi della UNI EN ISO 17025:2005 entro il 2010 per i metodi di misura di riferimento;
- i laboratori nazionali di riferimento coordinino la partecipazione a livello nazionale ai programmi di assicurazione qualità organizzati dalla Commissione a livello comunitario e, l'appropriata realizzazione dei metodi di riferimento e la dimostrazione di equivalenza dei metodi diversi da quelli di riferimento.

L'armonizzazione dei programmi di assicurazione della qualità e dei metodi per la certificazione della strumentazione sono assicurati a livello comunitario dalla rete dei laboratori nazionali di riferimento (AQUILA) [7]. La rete è coordinata dall'Istituto per l'Ambiente e la Sostenibilità (IES) del Centro Comunitario di Ricerca di Ispra (VA). La Commissione Europea, tramite l'IES organizza periodicamente circuiti interlaboratorio tra i laboratori nazionali di riferimento, i cui risultati sono discussi nelle riunioni della rete organizzate periodicamente presso lo stesso IES.

La direttiva 2008/50/CE definisce nell'allegato VI i metodi di riferimento per i parametri riportati nella Tabella 2.1. In tale allegato al punto B si individuano le procedure da adottare per l'eventuale utilizzo di metodi diversi da quelli di riferimento. In questi casi, lo Stato Membro deve dimostrare che il metodo adottato dia risultati equivalenti a quello di riferimento, oppure, in casi particolari, che esista una relazione ben definita e consistente tra il metodo adottato e quello di riferimento. In questo ultimo caso, i risultati del metodo adottato andranno corretti per essere equivalenti a quelli del metodo di riferimento. Allo stesso punto si stabilisce che la Commissione possa richiedere allo Stato Membro un rapporto relativo alla dimostrazione di equivalenza e tale rapporto dovrà essere redatto ai sensi della "Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring" pubblicata dalla Commissione europea [8] . Per quanto riguarda i laboratori che effettuano le misurazioni mirate alla certificazione della strumentazione, la direttiva individua, al punto E dello stesso allegato, l'accreditamento ai sensi della UNI EN ISO 17025:2005 come il criterio per l'accettabilità a livello europeo dei rapporti di prova emessi dai laboratori di altri Stati Membri. Al punto D dello stesso allegato, la direttiva definisce una scadenza per la conformità della strumentazione da utilizzare nelle reti. Sulla base di tali scadenze, tutta la strumentazione utilizzata nelle reti per l'implementazione della direttiva dovrà essere conforme ai requisiti della direttiva stessa entro giugno 2013.

Il decreto legislativo 155/2010 così come modificato dal D.Lgs. 250/2012 affronta il tema della qualità della valutazione in materia di aria ambiente all'articolo 17 e al punto 3 dell'allegato 1. Per garantire criteri omogenei su tutto il territorio nazionale, l'articolo 17 nella formulazione modificata dal D.Lgs. 250/2012 assegna al Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio del Mare di concerto con il Ministero della salute, sentita la Conferenza unificata, l'emanazione di uno o più decreti per stabilire "a) le procedure di garanzia di qualità, previste per verificare il rispetto della qualità delle misure dell'aria ambiente; b) le procedure per l'approvazione degli strumenti di campionamento e misura della qualità dell'aria" . Lo stesso decreto stabilisce che il MATTM si avvalga di ISPRA – Istituto Superiore per la Protezione e Ricerca Ambientale. Il D.Lgs. 250/2012 affida infine all'ISPRA l'individuazione, tramite la predisposizione di linee guida tecniche, dei criteri per garantire

---

l'applicazione delle procedure di garanzia di qualità e per l'approvazione degli strumenti di misura su base omogenea in tutto il territorio nazionale.

Il comma 3 affida alle Regioni e alle Province autonome o, su delega, alle Agenzie per la protezione dell'ambiente il controllo documentale dell'applicazione delle procedure di garanzia qualità da parte dei gestori delle reti. Inoltre stabilisce al comma 4 che il Laboratorio nazionale di riferimento organizza dei programmi di controllo qualità esterna (programmi di confronti interlaboratorio) indicando ai gestori della rete le eventuali azioni correttive da adottare. Lo stesso articolo individua le modalità che saranno adottate dal Ministero dell'Ambiente della Tutela del Territorio e del Mare per l'individuazione di uno o più laboratori nazionali di riferimento (laboratori pubblici accreditati ai sensi della UNI EN ISO 17025:2005 per i metodi previsti dal decreto stesso). Il D.Lgs. 250/2012 affida in via transitoria all'ISPRA le attività di controllo della qualità esterna.

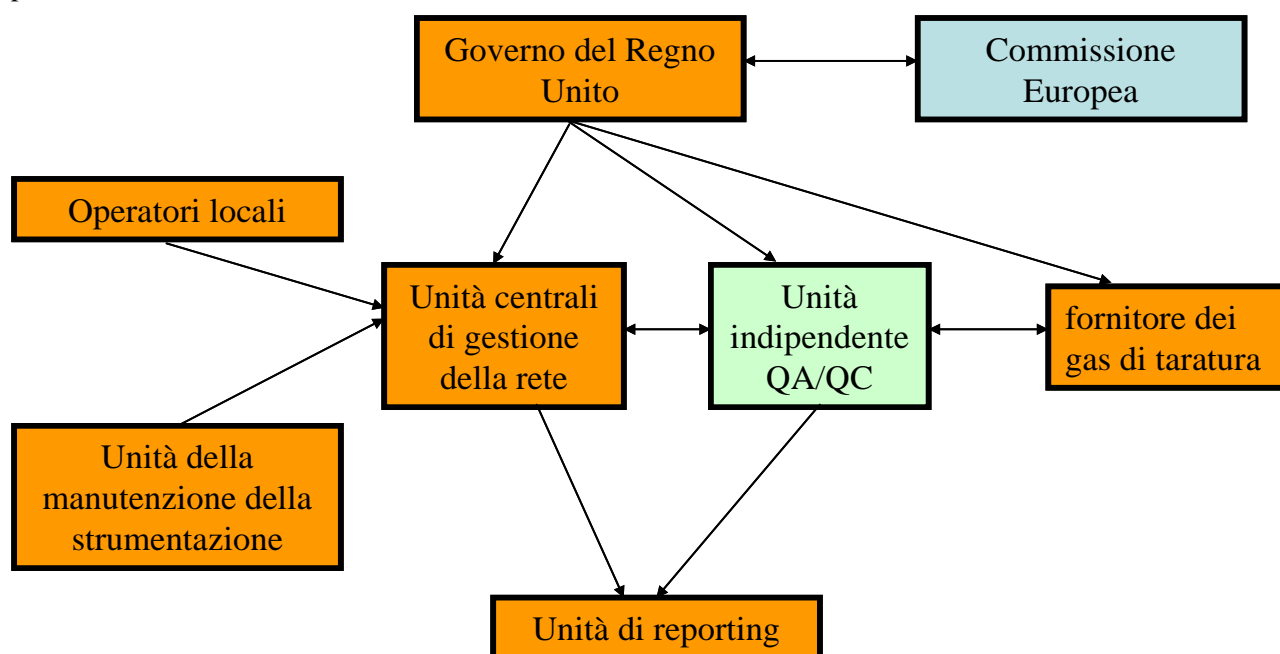
Per quanto riguarda le modalità per l'approvazione degli strumenti di misura (approvazione di modello), il paragrafo B dell'allegato VI del decreto legislativo, sopra citato, indica come unico documento di riferimento la guida alla dimostrazione di equivalenza pubblicata dalla Commissione Europea. Inoltre, nel caso in cui le prove di laboratorio evidenzino la necessità di una correzione dei risultati di misura per raggiungere l'equivalenza tra il metodo in esame e il metodo di riferimento, il Ministero dell'Ambiente, informato tempestivamente dal Laboratorio nazionale di riferimento, provvede a inviare la documentazione tecnica alla Commissione Europea. Per quanto riguarda la certificazione della strumentazione di misura (approvazione di modello), il decreto stabilisce che il Laboratorio nazionale di riferimento, che effettuerà la certificazione, accetterà, previa verifica della documentazione, le relazioni rilasciate in altri Stati Membri da laboratori accreditati secondo la norma UNI EN ISO 17025:2005 per l'esecuzione di tali prove. Il D.Lgs. 250/2012 affida le attività di certificazione della strumentazione all'ISPRA, al CNR e ai laboratori pubblici accreditati UNI EN ISO 17025:2005 per l'approvazione di modello prevista dai metodi di riferimento.

### 3. ESPERIENZE IN ALCUNI PAESI DELL'UNIONE EUROPEA

Questo capitolo descrive le modalità adottate da alcuni Stati Membri per assicurare la rispondenza delle misurazioni per la qualità dell'aria agli obiettivi di qualità dei dati (DQO) e il mantenimento nel tempo di tale caratteristica. Come emerge dalla sintetica descrizione riportata nel seguito, i modelli di implementazione delle procedure di garanzia/controllo qualità sono diversificati a livello europeo. I principali elementi comuni sono un coordinamento sistematico e pianificato tra i gestori delle reti e i Laboratori nazionali di riferimento, la presenza di procedure armonizzate a livello nazionale revisionate regolarmente per assicurare un miglioramento continuo dell'affidabilità dei dati, la partecipazione sistematica dei gestori a confronti bilaterali o multilaterali (circuiti di interconfronto) per assicurare la riferibilità dei risultati delle misure ai campioni nazionali.

#### 3.1 Regno Unito

Nel 1992 l'allora Dipartimento dell'ambiente ha istituito una rete urbana di monitoraggio avanzata (EUN). Negli anni successivi questa rete è stata ampliata fino a integrare 50 siti delle reti locali incluse le reti di monitoraggio automatiche che oggi costituiscono la rete automatica nazionale di monitoraggio in stazioni urbane e rurali (AURN). La AURN è oggi la più ampia rete di monitoraggio nazionale esistente nel Regno Unito ed è costituita da circa 120 stazioni distribuite sul territorio. Il ruolo principale di questa rete è quello di assicurare dati di monitoraggio accurati per rispondere agli obblighi di reporting del Governo ai sensi delle Direttive Europee sulla qualità dell'aria. I dati di questa rete sono inoltre utilizzati dalla comunità scientifica e dai decisori politici per l'adozione di misure per il miglioramento della qualità dell'aria. I parametri monitorati nella rete sono: biossido di zolfo, biossido e ossido d'azoto, monossido di carbonio, ozono, materiale particolato (PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>) e piombo [9].



**Figura 3.1.** Struttura della rete AURN e principali interazioni tra le diverse strutture partecipanti

Lo schema riportato in Figura 3.1 riassume la struttura della rete AURN. La struttura della rete include una unità indipendente centralizzata che effettua le attività di QA/QC per tutta la rete. Le diverse

---

funzioni sono svolte da Enti e Istituzioni pubbliche e private che operano in modo coordinato ai fini di raggiungere gli obiettivi della rete.

L'unità per le attività di QA/QC assicura principalmente l'ottemperanza agli obiettivi di qualità delle misurazioni dei parametri per la qualità dell'aria e il loro mantenimento nel tempo. Per raggiungere questi obiettivi, l'unità di QA/QC collabora in modo diretto con le unità centrali di gestione della rete e con i fornitori di materiali di riferimento gassosi certificati per la taratura della strumentazione ed emette le procedure che sono poi utilizzate dagli operatori locali. Inoltre, questa unità gestisce la formazione professionale degli operatori locali, che effettuano le tarature e i controlli periodici sulla strumentazione della rete, e revisiona la documentazione prodotta dalle unità locali per le manutenzioni ordinarie e straordinarie. Inoltre effettua audit periodici (semestrali) sulla strumentazione della rete mirati a verificare le funzioni chiave di tutta la strumentazione utilizzata e a confrontare i campioni di gas utilizzati per le tarature "in situ" a fronte di un campione viaggiante riferibile ai campioni nazionali. Gli audit e i confronti tra i campioni utilizzati "in situ" con i campioni viaggianti forniscono informazioni dettagliate sulla strumentazione e l'accuratezza delle misurazioni. Per quanto riguarda le misure del particolato atmosferico, viene effettuato regolarmente il controllo sulle misure di flusso e la determinazione della costante  $k_0$  per i TEOM. Inoltre nel 2006 è stato effettuato uno studio di equivalenza per tutte le tipologie di strumentazione utilizzate nella rete e per le condizioni micro-climatiche caratteristiche del Regno Unito. Le procedure di QA/QC predisposte per la rete danno infine particolare rilevanza alle riunioni annuali di revisione dei dati. A questa riunione partecipano i rappresentanti di tutti i componenti della struttura della rete e vengono analizzati tra l'altro i risultati degli audit e dei confronti effettuati per individuare sulla base del consenso se i problemi eventualmente osservati possono influenzare i risultati finali. Un altro aspetto rilevante per il miglioramento continuo della qualità dei dati analitici è quello dell'identificazione dei punti in cui il sistema di qualità della rete può essere migliorato. Per quanto riguarda i sistemi qualità implementati dalla unità di QA/QC, la AEA Energy & Environment, a cui sono affidate tali attività, ha implementato un sistema qualità, certificato ai sensi della EN ISO 9001:2008 [10], in cui sono identificate le responsabilità a tutti i livelli e tutti i processi all'interno della Società sono documentati in modo opportuno. I requisiti di qualità sono estesi a tutti gli eventuali sub-contraenti tramite la documentazione compresa nel contratto stesso. Infine per le attività sulla rete, la AEA Energy & Environment è accreditata come laboratorio di taratura ai sensi della EN ISO/IEC 17025:2005 per la taratura della strumentazione "in situ", la determinazione della costante  $k_0$  dei TEOM e le misure di flusso per la strumentazione di misura del particolato atmosferico. Le procedure utilizzate per la valutazione dell'incertezza di misura sono accreditate ai sensi della EN ISO/IEC 17025:2005 e per i gas la valutazione dell'incertezza di misura viene controllata su base semestrale dall'unità di QA/QC. Per quanto riguarda le misure di concentrazione del particolato atmosferico, la verifica che l'incertezza di misura sia conforme agli obiettivi di qualità è stata effettuata durante lo studio di equivalenza prima citato.

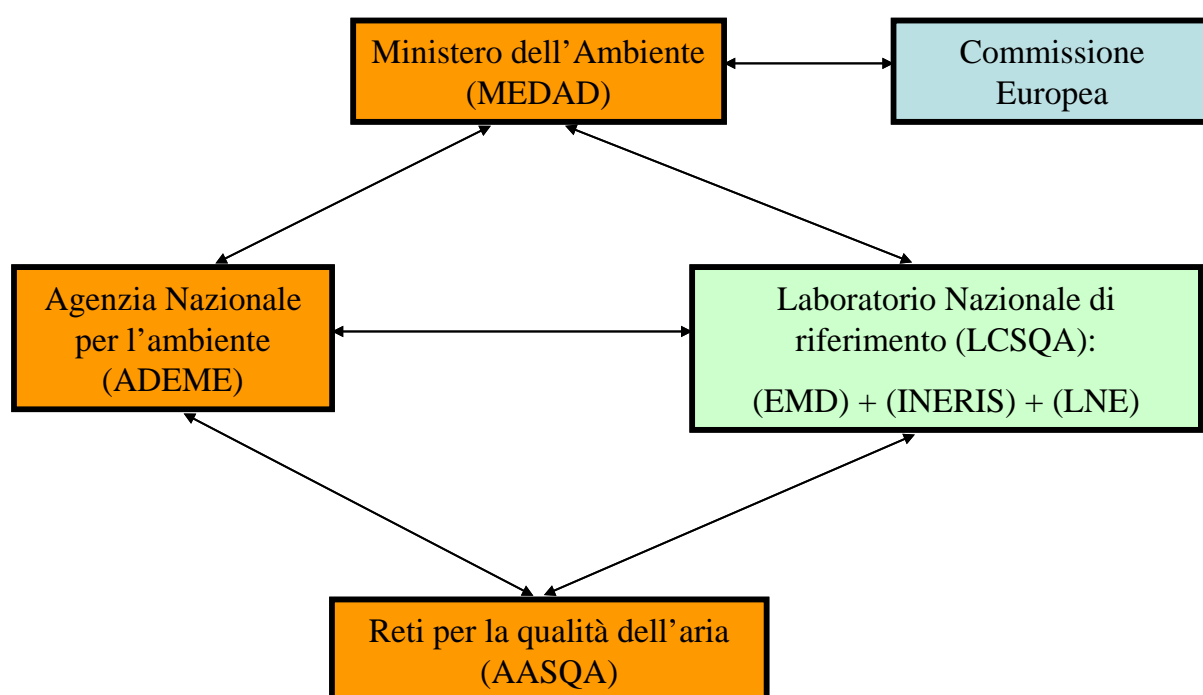
### 3.2 Francia

In Francia il compito di assicurare le procedure di QA/QC è affidato al laboratorio nazionale di riferimento (LCSQA) costituito dai laboratori dell'Ecole des mines de Douai, dell'Istituto nazionale dell'ambiente industriale e del rischio (INERIS) e del Laboratorio nazionale di metrologia (LNE) [11]. Le relazioni tra i diversi soggetti sono riportati nella Figura 3.2.

Il Laboratorio nazionale di riferimento opera su incarico del Ministero dell'ambiente con il coordinamento tecnico dell'Agenzia per l'ambiente (ADEME), in concertazione con l'Associazione per la sorveglianza della qualità dell'aria (AASQA). I controlli di QA/QC richiesti dalle norme EN sono effettuati dai gestori delle diverse stazioni di monitoraggio secondo procedure operative condivise con il Laboratorio nazionale di riferimento.

A livello nazionale è stata istituita una catena di riferibilità per le misure di biossido di zolfo, degli ossidi di azoto, dell'ozono e del monossido di carbonio e del BTX. La catena di riferibilità è costituita dal laboratorio nazionale di riferimento, da 7 laboratori di taratura e dalle stazioni di monitoraggio. I

laboratori di taratura sono stati individuati suddividendo il territorio in 7 zone geografiche. Per ognuna di queste aree geografiche viene effettuato un confronto periodico (3 mesi) tra i campioni del laboratorio nazionale di riferimento e i campioni detenuti dal laboratorio di taratura delle 7 zone geografiche. I campioni preparati dai laboratori di taratura sono utilizzati come riferimento per preparare i campioni di taratura per la strumentazione delle stazioni di monitoraggio. Al termine di ogni anno, viene emesso un rapporto relativo ai confronti effettuati e vengono programmate le attività per l'anno successivo. Il laboratorio dell'Ecole des Mines de Douai è accreditato ai sensi della ISO/IEC 17025:2005 come laboratorio di taratura per la preparazione di campioni di CO, NO, SO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>. Per quanto riguarda il particolato atmosferico vengono effettuate le seguenti attività di QA/QC: verifica del flusso d'aspirazione, controllo della linearità della taratura delle microbilance dei TEOM e degli strumenti basati sull'attenuazione della radiazione β. Tali verifiche sono effettuate sulla base di procedure operative concordate a livello nazionale. Inoltre il laboratorio nazionale di riferimento organizza esercizi di interconfronto periodici per valutare l'efficacia delle azioni di QA/QC.



**Figura 3.2.** *Struttura organizzativa del monitoraggio della qualità dell'aria in Francia*

### 3.3 Austria

Il Laboratorio nazionale di riferimento è rappresentato dall'Agencia nazionale per l'ambiente. L'Agencia in collaborazione con le strutture regionali che gestiscono le reti di monitoraggio della qualità dell'aria hanno predisposto una linea guida per le procedure di QA/QC per la misura in continuo di biossido di zolfo, ossidi d'azoto, monossido di carbonio e ozono [12]. Tale linea guida ha l'obiettivo di armonizzare sul territorio nazionale le procedure adottate dai gestori delle reti, poiché la legge di recepimento della direttiva 2008/50/CE stabilisce che la responsabilità della rispondenza dei dati di monitoraggio agli obiettivi di qualità sia affidata al gestore della rete. Al fine di garantire il conseguimento degli obiettivi di qualità indicati dalla Direttiva sopra riportata ogni gestore della rete deve realizzare un sistema di gestione qualità e i controlli qualità periodici richiesti dalle norme EN di riferimento. Per quanto riguarda la strumentazione, la documentazione deve includere procedure per:

- 
- Scelta dei metodi e dei sistemi di rilevamento;
  - Installazione della strumentazione di misura e dei dispositivi di campionamento;
  - Operazioni di taratura e verifiche intermedie degli strumenti di misurazione;
  - Controlli funzionali periodici sulla strumentazione e sui sistemi di campionamento;
  - Interventi di manutenzione ordinaria e straordinaria.

Infine i gestori devono prevedere procedure per la partecipazione periodica ai confronti organizzati annualmente dal Laboratorio nazionale di riferimento per assicurare la riferibilità dei risultati delle misure ai campioni nazionali.

Le procedure di qualità devono essere predisposte tenendo conto delle procedure di qualità prescritte dalle norme EN e della linea guida sopra citata.

Nella linea guida viene infine raccomandato l'impiego di operatori qualificati e la necessità di prevedere un piano continuo di formazione/informazione per l'aggiornamento professionale.

Infine è prevista una riunione annuale tra il laboratorio nazionale di riferimento e i gestori delle reti. Nella riunione annuale sono discussi i risultati dei confronti effettuati e sono analizzate le criticità, eventualmente incontrate, che possono influenzare la qualità dei risultati finali (rispetto dei DQO). Sono identificate inoltre, le necessità di miglioramento del sistema qualità e le eventuali necessità di revisione della linea guida.

Il laboratorio nazionale di riferimento è accreditato come laboratorio di taratura ai sensi della ISO/IEC17025:2005 per la taratura dei campioni di ozono, SO<sub>2</sub>, CO e NO. I campioni dell'Agenzia sono definiti come campioni nazionali sulla base della designazione da parte dell'Istituto nazionale di metrologia austriaco.

---

## 4. METODI DI MISURAZIONE

La Direttiva 2008/50/CE specifica nell'allegato VI i metodi di misura da adottare per il monitoraggio della qualità dell'aria. Le norme tecniche, emanate dal CEN e recepite dall'UNI, specificano le prestazioni dei metodi di riferimento e includono i metodi di campionamento, di taratura e le procedure di QA/QC da realizzare per la corretta operatività della strumentazione.

Come riportato nell'allegato VI del D.Lgs 155/2010, tutti gli strumenti di misura e campionamento impiegati nei siti fissi di monitoraggio della qualità dell'aria ai fini del decreto sopra citato devono essere conformi ai metodi di riferimento o a metodi equivalenti a questi entro giugno 2013. Questo comporta che tutta la strumentazione sia sottoposta a una serie di prove dettagliate nelle norme EN di riferimento e che successivamente all'esame della documentazione prodotta da un laboratorio accreditato UNI EN ISO/IEC 17025:2005 (nazionale o europeo), l'autorità competente individuata dal Ministero dell'ambiente emetta un certificato di approvazione di modello. Maggiori dettagli sull'approvazione di modello e la relativa certificazione saranno riportati in un apposito decreto ministeriale. Il D.lgs 250/2012 individua l'ISPRA, il CNR e i laboratori pubblici accreditati ai sensi della UNI EN ISO/IEC 17025 per l'approvazione di modello come le Istituzioni a cui sono affidate le attività di certificazione della strumentazione e dei metodi di misurazione.

I metodi di riferimento per l'applicazione del decreto prima citato sono:

UNI EN 14212:2012 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di diossido di zolfo mediante fluorescenza ultravioletta";

UNI EN 14211:2012 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di diossido di azoto e monossido di azoto mediante chemiluminescenza";

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

UNI EN 14626:2012 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di monossido di carbonio mediante spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva";

UNI EN 12341:2001 "Qualità dell'aria ambiente. Determinazione del particolato in sospensione PM<sub>10</sub>. Metodo di riferimento e procedimento per prove in campo atte a dimostrare l'equivalenza dei metodi di misurazione rispetto al metodo di riferimento.";

UNI EN 14907:2005 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato di misurazione gravimetrico per la determinazione della frazione massica PM<sub>2,5</sub> del particolato in sospensione.";

UNI EN 14902:2005 + corrigendum 14902:2005/AC "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione di Pb, Cd, As, Ni nella frazione PM<sub>10</sub> del particolato in sospensione";

UNI EN 15549:2008 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione delle concentrazioni di benzo(a)pirene in aria ambiente"

UNI EN 14662-1:2005 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione delle concentrazioni di benzene – Parte 1: campionamento per pompaggio seguito da desorbimento termico e gascromatografia;

UNI EN 14662-2:2005 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione delle concentrazioni di benzene – Parte 2: campionamento per pompaggio seguito da desorbimento con solvente e gascromatografia;

UNI EN 14662-3:2005 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione delle concentrazioni di benzene – Parte 3: campionamento per pompaggio automatizzato con gascromatografia in situ.

Il CEN ha emanato inoltre la norma CEN/TS 16450:2013 "*Ambient air - Automated measuring systems for the measurement of the concentration of particulate matter (PM<sub>10</sub>; PM<sub>2,5</sub>)*" che per la prima volta definisce le procedure per l'approvazione di modello e le procedure di QA/QC per gli strumenti automatici di misura della concentrazione di particolato atmosferico.



---

## 5. SISTEMI DI GARANZIA E CONTROLLO DELLA QUALITÀ PER I GESTORI DELLE RETI

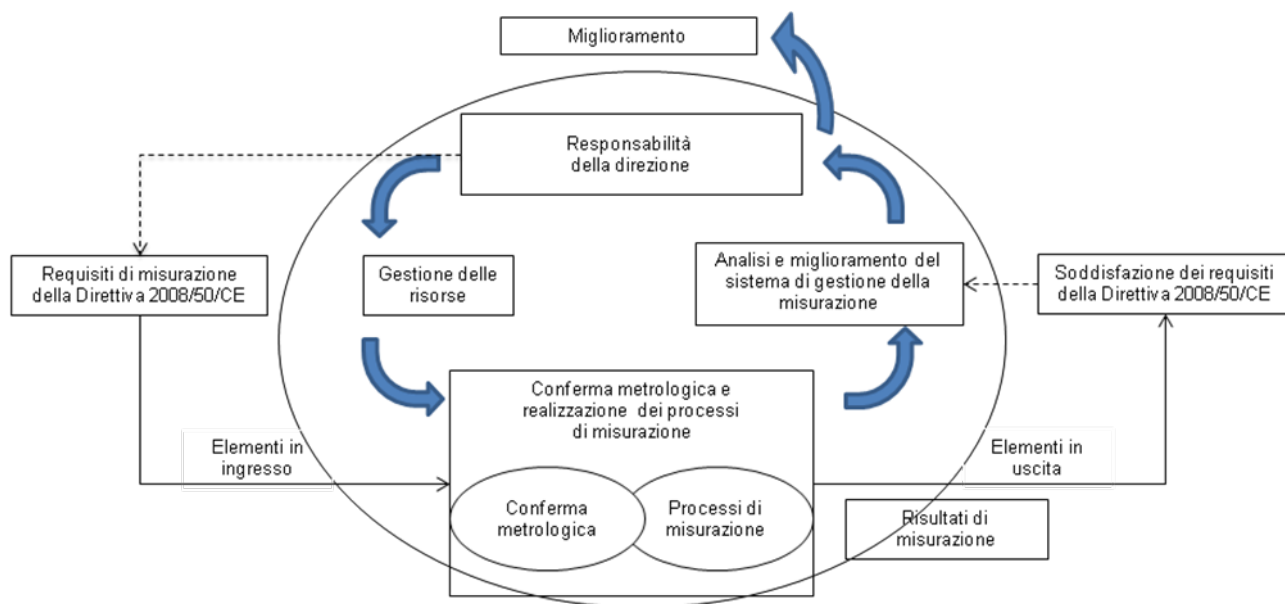
Questo capitolo descrive i criteri da seguire per l'implementazione di un sistema di assicurazione qualità per le misure della qualità dell'aria richiesto dal D.Lgs. 155/2010 e s.m.i.

La sezione C dell'allegato I della direttiva e l'allegato I del D.Lgs. 155/2010 (paragrafo 3, comma 1, punto b) stabiliscono che i gestori delle reti di monitoraggio devono avere un sistema di assicurazione e controllo qualità per assicurare l'accuratezza delle misurazioni. Il documento "*National air quality reference laboratories and the European network- AQUILA. Role and requirements for measurement traceability, accreditation, quality assurance/quality control, and measurement comparisons, at National and European levels*" [13] specifica che al gestore della rete non è richiesto l'accreditamento ai sensi della UNI EN ISO/IEC 17025:2005. La conformità a quest'ultima norma è però raccomandata dalle norme EN di riferimento per le operazioni che hanno influenza sulla riferibilità dei risultati delle misure (attività di controllo della qualità). Nel caso in cui il gestore della rete abbia un sistema della qualità conforme alla ISO 9001:2008, la conformità sostanziale alla ISO/IEC 17025 si ottiene implementando per le attività di QA/QC i requisiti ai seguenti punti della ISO/IEC 17025: 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.

Alla luce di quanto sopra riportato, i gestori delle reti adotteranno un sistema qualità conforme alla ISO 9001:2008 per quanto riguarda la gestione del processo di misurazione e la restituzione dei risultati di misura. Tale sistema sarà integrato con la rispondenza ai requisiti della ISO/IEC 17025:2005 per le attività di taratura e di controllo della qualità. La richiesta di conformità ai requisiti di qualità della ISO 9001:2008 e della ISO/IEC 17025:2005, come sopra specificato, deve essere estesa agli eventuali sub-contraenti. Nel caso di presenza di sub-contraenti, le ARPA/APPA compiono verifiche ispettive di seconda parte per verificare che il sub-contraente non certificato e non accreditato operi in conformità sostanziale alle norme sopra indicate.

Il sistema di gestione della qualità del gestore della rete deve essere descritto attraverso un manuale della qualità e un complesso di procedure operative e/o istruzioni operative eventualmente necessarie per descrivere in dettaglio le operazioni da eseguire sulla strumentazione di rete.

Le procedure/istruzioni operative devono riportare le responsabilità dei diversi soggetti che intervengono nella gestione della rete e che possono influenzare il rispetto degli obiettivi di qualità dei risultati di misura finali stabiliti dalla Direttiva. Tutte le operazioni effettuate sulla strumentazione di rete (scelta della strumentazione, verifiche pre-operative, controlli di qualità interni ed esterni come tarature, valutazione delle incertezze di misura, verifiche periodiche delle tarature, partecipazione ai circuiti interlaboratorio, manutenzioni, acquisizione dati, elaborazione dati, procedure sulla banca dati, prevalidazione automatica e validazione da parte dell'operatore) devono essere conformi alle norme EN di riferimento e devono essere descritte in apposite procedure/istruzioni operative del sistema qualità del gestore e delle eventuali ditte sub-contraenti. Le procedure devono, inoltre, includere le registrazioni necessarie a rendere tracciabili tutte le operazioni effettuate sulla strumentazione delle stazioni della rete. Tali documenti devono infine comprendere le misure per la sicurezza sul lavoro degli operatori che eseguono le attività nelle stazioni di monitoraggio. Il sistema qualità del gestore tende quindi ad armonizzare i processi di misurazione dei parametri della qualità dell'aria per garantire un risultato rispondente ai DQO e rendere chiare e trasparenti le azioni da compiere e le responsabilità di tutti i soggetti coinvolti. Il complesso dovrà realizzare il modello riportato nella Figura 5.1 ripresa e adattata dalla UNI EN ISO 10012:2004 [14] e rendere tracciabili tutte le operazioni effettuate sulla rete.



**Figura 5.1.** Modello di un sistema di gestione della strumentazione [14]

Per quanto riguarda le attività che hanno una diretta influenza sulla riferibilità dei risultati delle misurazioni, queste, ai sensi della Direttiva 2008/50/CE, devono essere eseguite in accordo a quanto riportato nella UNI EN ISO/IEC 17025:2005. Questo implica che la taratura degli analizzatori, l'assegnazione dei valori ai gas utilizzati per i controlli degli analizzatori, la verifica della linearità della taratura ("test di lack of fit") per la misura dei gas, la verifica della taratura dei flussimetri e la determinazione delle costanti che influenzano la taratura degli AMS per le misure di  $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$ , devono essere effettuate rispettando i requisiti ai punti della ISO/IEC 17025 prima citati. A titolo di esempio si riportano i punti che devono essere inclusi nelle procedure per la taratura della strumentazione:

- Scopo della procedura. In questo punto va riportato in modo sintetico la funzione della procedura e la relazione tra questa e lo schema di riferibilità delle misurazioni. Inoltre può essere riportato il principio del metodo usato;
- Riferimenti normativi. Vanno riportati i documenti necessari a dimostrare il livello di confidenza tecnico-scientifico del metodo utilizzato;
- Definizioni. Vanno riportate tutte le definizioni per rendere comprensibile la procedura;
- Modalità operative che includono:
  - Descrizione del tipo di strumento o campione da tarare e del misurando. Vanno indicati i campioni, gli strumenti e altri aspetti tecnici relativi alla misurazione a cui la procedura si riferisce;
  - Scopo della taratura e identificazione dell'oggetto da tarare. Generalmente lo scopo è quello di garantire la riferibilità delle misure nel campo di applicazione del metodo e il rispetto delle incertezze obiettivo (obiettivi di qualità) richiesti dal D.Lgs 155/2010;
  - Attrezzature e apparecchiature, compresi i requisiti tecnici di prestazione. In questo paragrafo vanno riportate le caratteristiche dei campioni utilizzati per la taratura, dei dispositivi di misura e dei dispositivi ausiliari necessari per effettuare la taratura. Per ogni dispositivo si riportano le caratteristiche metrologiche del dispositivo (campo di misura, incertezza, condizioni ambientali di operazione, personale ammesso all'uso ecc.);
  - Campioni di riferimento richiesti. In questo paragrafo vanno riportate le caratteristiche dei campioni di livello metrologico superiore utilizzati per la caratterizzazione dei campioni di

---

lavoro. In breve in questo punto si riportano le informazioni necessarie a individuare l'inizio della catena di riferibilità della strumentazione di una determinata rete;

- Condizioni ambientali e periodo di stabilizzazione richiesto. Vanno indicate le condizioni fisiche in cui vengono effettuate le misurazioni. Ad esempio temperatura e pressione delle condizioni di cabina. Le indicazioni devono essere fornite con gli intervalli permessi e l'incertezza con cui questi devono essere monitorati;
- Descrizione dettagliata della procedura di taratura. In questo punto va riportato lo schema dettagliato delle azioni e delle misurazioni da effettuare, incluse le procedure di manipolazione, trasporto, immagazzinamento e preparazione dei campioni da utilizzare per la taratura. Vanno inoltre dettagliate le operazioni da effettuare prima di iniziare la taratura e le eventuali verifiche di buon funzionamento da effettuare. Infine vanno descritte in dettaglio le operazioni tecniche da effettuare per la taratura;
- Elaborazione dei dati. Si riportano le equazioni e i calcoli da effettuare per calcolare a partire dalle letture i valori di misura del misurando. I metodi di calcolo utilizzati devono essere conformi alle norme UNI EN di riferimento. Fa parte dell'elaborazione dei dati la valutazione dell'incertezza di misura da riportare poi nel documento di taratura che deve essere emesso dopo ogni taratura. Infine si deve verificare il rispetto dei criteri e/o requisiti per l'accettazione e/o il rifiuto dei risultati. I criteri/requisiti di azione sono generalmente riportate nelle norme EN di riferimento.

Infine anche queste procedure devono includere le prescrizioni di sicurezza da osservare per rispettare le leggi riguardanti la sicurezza degli operatori.

---

## **6. CRITERI PER LA PREDISPOSIZIONE DI PROCEDURE PER L'ASSICURAZIONE E IL CONTROLLO QUALITÀ**

### **6.1 Metodi di riferimento UNI EN 14211:2012, UNI EN14212:2012, UNI EN 14626:2012, UNI EN14625:2012 per la misura rispettivamente della concentrazione di monossido e diossido di azoto, diossido di zolfo, monossido di carbonio ed ozono**

Le attività di assicurazione e controllo di qualità per questo tipo di misure si suddividono in attività preliminari per la verifica dell'idoneità della strumentazione da applicare al momento della prima installazione e in attività periodiche che devono essere applicate con una frequenza definita. Per ognuno dei punti sotto riportati, il gestore dovrà predisporre una o più procedure o istruzioni operative che includano anche le registrazioni da effettuare per ogni operazione al fine di documentare le attività effettuate sulla strumentazione della rete di monitoraggio e rendere tracciabili tutte le operazioni che possono influenzare il rispetto degli obiettivi di qualità dettati dal D.Lgs 155/2010 e s.m.i.

#### **6.1.1. Attività di QA/QC preliminari**

##### ***6.1.1.1 Verifica idoneità preliminare per la nuova strumentazione***

La procedura per la verifica dell'idoneità della strumentazione prima dell'installazione in una rete di monitoraggio dovrà contenere le modalità da adottare per verificare che, nelle condizioni sito specifiche, i risultati delle misurazioni rispettino gli obiettivi di qualità dettati dal D.Lgs 155/2010 s.m.i. Per tale verifica si prendono come riferimento le condizioni sito specifiche in cui gli strumenti in esame sono stati testati durante l'approvazione di modello e che sono stati alla base della certificazione da parte dell'autorità competente (come autorità competente il D.Lgs 250/2012 individua l'ISPRA, il CNR e i laboratori pubblici accreditati per l'approvazione di modello prevista dal metodo di riferimento).

Le condizioni sito specifiche a cui si fa riferimento sono indicate al paragrafo 9.2 delle rispettive norme EN e riguardano le condizioni di temperatura e pressione del gas da campionare, la concentrazione delle sostanze interferenti, l'incertezza del sistema di taratura (gas di riferimento e dell'eventuale sistema di diluizione), le variazioni di tensione e le variazioni di temperatura nell'ambiente circostante lo strumento. Tutti questi parametri possono influenzare le caratteristiche prestazionali dello strumento in esame e potrebbero provocare un non soddisfacimento dei requisiti di prestazione (incertezza obiettivo per misurazioni in stazioni fisse o per misurazioni indicative) fissati dalla normativa.

Le modalità per la valutazione dell'idoneità all'impiego degli strumenti nella rete di misura includono la verifica che le prove effettuate nel corso dell'approvazione di modello siano state effettuate in siti con condizioni specifiche ambientali e di installazione (descritte al par. 9.2 delle rispettive norme EN) rappresentative anche delle condizioni sito specifiche della/e stazione/i di monitoraggio d'interesse. Per tale valutazione le condizioni meteorologiche sito specifiche per le stazioni della rete di monitoraggio possono essere determinati anche con strumenti modellistici. La valutazione di idoneità si deve concludere con il calcolo dell'incertezza di misura (in conformità al paragrafo n. 9 delle rispettive norme EN) nelle condizioni sito specifiche e con la verifica della conformità agli obiettivi di qualità fissati dalla normativa.

Il gestore deve includere nella procedura del sistema qualità le richieste che saranno contenute nei bandi di gara con particolare riferimento alle condizioni sito specifiche (elencate al paragrafo 9.2 delle

---

rispettive norme EN) delle stazioni in cui dovrebbero essere installati gli analizzatori e per le quali devono essere soddisfatti gli obiettivi di qualità per l'incertezza di misura.

Nel caso in cui le condizioni reali sito specifiche siano differenti dai campi di applicazione per i quali l'analizzatore è stato certificato, sarà compito del fabbricante e/o fornitore dello strumento di misura dimostrare che le prestazioni dello strumento nelle condizioni sito specifiche siano tali che l'incertezza di misura, valutata in accordo alla UNI EN ISO 14956:2004 [15], rispetti i requisiti fissati dalla legislazione europea e nazionale. A tal fine il fabbricante e/o fornitore dello strumento dovrà far effettuare, da un laboratorio accreditato UNI EN ISO/IEC 17025:2005 per il metodo di riferimento e sotto l'egida dell'ente che ha emesso il bando di gara o dell'autorità competente alla certificazione, delle prove supplementari atte a verificare le prestazioni dello strumento nelle condizioni sito specifiche al fine di valutare l'incertezza di misura in accordo alla UNI EN ISO 14956:2004 e verificare il rispetto dei requisiti fissati dalla legislazione europea.

In tali casi i risultati delle prove di idoneità ed i calcoli dell'incertezza di misura, riportati in un apposito rapporto predisposto dal laboratorio accreditato, saranno trasmessi al gestore che ha emesso il bando e all'autorità competente ai sensi dell'articolo 17 del D.Lgs.155/2010, così come modificato dal D.Lgs 250/2012, per valutare l'opportunità di emettere un'integrazione alla certificazione di modello dello strumento in questione.

In alternativa la valutazione dell'incertezza di misura dello strumento nelle condizioni sito specifiche e la verifica del rispetto degli obiettivi di qualità può essere effettuata dal fabbricante e/o fornitore per estrapolazione delle condizioni sito specifiche richieste ma dovrà essere verificata sperimentalmente durante il collaudo. Anche in questo caso deve essere emesso un rapporto dettagliato che deve essere inviato all'autorità competente.

In entrambi i casi l'autorità competente trasmette il rapporto al Ministero dell'Ambiente per la pubblicazione sul sito web di cui all'allegato VI, paragrafo B, punto 2 del D.Lgs. 155/2010 come modificato dal D.Lgs. 250/2012.

### ***6.1.1.2 Prima installazione e collaudo***

La procedura del sistema qualità del gestore riguardante l'installazione e il collaudo della strumentazione deve riportare che l'installazione sia effettuata secondo le prescrizioni del fabbricante/fornitore per non compromettere il normale funzionamento della strumentazione stessa. Per quanto riguarda la fase successiva all'installazione (collaudo), la procedura prevederà la dimostrazione del corretto funzionamento dello strumento e del sistema di prelievo, secondo le prescrizioni del fabbricante e dei requisiti fissati nelle norme EN di riferimento, da parte del gestore della rete o del fabbricante/fornitore alla presenza del gestore della rete. La procedura prevederà la registrazione e la conservazione degli esiti di tali controlli. Inoltre se i dati misurati dallo strumento sono registrati da un computer o da un datalogger la procedura conterrà le modalità per la verifica della corretta acquisizione incluso un controllo sulla risoluzione del datalogger in modo che questa sia uguale/migliore di quella dello strumento. Analogamente vanno previste le modalità per verificare che i dati di misura siano trasmessi ad un server centrale in modo corretto. Anche per questo tipo di controlli la procedura deve prevedere la registrazione dei risultati ottenuti.

Nella fase di collaudo degli analizzatori la procedura deve prevedere:

- la verifica della linearità dello strumento mediante il test del "Lack of fit" effettuato su sei valori di concentrazione (zero, 20%, 40%, 60%, 80%, 95% dell'intervallo di misura) con la procedura descritta ai paragrafi 8.4.6 delle rispettive norme EN;
- la determinazione dello scarto tipo di ripetibilità allo zero ed il limite di rivelabilità con le procedure descritte nei paragrafi n. 9.3 delle rispettive norme EN.

Può essere previsto che queste verifiche siano effettuate sul sito d'installazione o anche in laboratorio subito prima dell'installazione fisica nella stazione di monitoraggio utilizzando campioni di miscele gassose riferibili ai campioni nazionali ovvero certificate da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o da centri accreditati nell'ambito del mutuo riconoscimento. Il gdl "Riferibilità delle misure della

---

qualità dell'aria" provvederà alla predisposizione di un apposito foglio di calcolo per valutare l'esito delle verifiche sopra riportate.

La procedura deve prevedere che al momento dell'installazione sia eseguito il test per verificare il tempo di vita del filtro per il particolato secondo la procedura descritta al paragrafo 9.3 delle rispettive norme EN. Può essere previsto che tale test sia effettuato in un numero limitato di stazioni rappresentative della rete di monitoraggio.

Per gli analizzatori di NO/NO<sub>2</sub> è altresì necessario che la procedura preveda l'effettuazione, al momento dell'installazione, della verifica dell'efficienza del convertitore con le modalità descritte al paragrafo 8.4.14 della norma UNI EN14211:2012.

Per tutte le verifiche richieste in fase di collaudo, la procedura del sistema di qualità del gestore prevederà una apposita registrazione e le modalità di conservazione della relativa documentazione.

## **6.1.2 Attività periodiche di controllo della qualità**

Per quanto riguarda il controllo di qualità durante il funzionamento della strumentazione nella stazione, il gestore della rete o la ditta che effettua i controlli di qualità sulla strumentazione devono predisporre una o più procedure e/o istruzioni operative per assicurare che le incertezze di misura associate ai risultati delle misure degli inquinanti gassosi conservino la conformità agli obiettivi di qualità previsti dal D.lgs. 155/2010, durante il monitoraggio in continuo. Ovvero dovranno contenere le azioni da effettuare per le tarature, i controlli e per la manutenzione in accordo a quanto descritto ai paragrafi seguenti. La tabella 6.2 riporta uno schema riassuntivo della tipologia di intervento sulla strumentazione, la frequenza minima dell'intervento, i criteri di azione e l'azione correttiva da eseguire. Tali attività devono essere effettuate in conformità ai requisiti della UNI EN ISO/IEC 17025:2005 almeno per quanto riguarda i seguenti punti: a) 5.2 relativo alla qualificazione e formazione del personale, da applicare agli operatori cui sono affidate le attività di controllo della qualità; b) 5.3 le condizioni ambientali; c) 5.5 apparecchiature utilizzate; d) 5.6 riferibilità dei risultati; e) 5.4.6 valutazione dell'incertezza di misura; f) 5.4.7 tenuta sotto controllo dei dati.

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

**Tabella 6.2: Sommario dei criteri di accettazione e delle frequenze dei controlli di QA/QC periodici**

<b>Interventi sulla strumentazione</b>	<b>Frequenza di intervento</b>	<b>Criteri di azione</b>	<b>Azione correttiva</b>		
Verifica della taratura dell'analizzatore	Almeno ogni tre mesi e dopo la riparazione	Al superamento del intervallo di tolleranza previsto dall'utilizzatore	Manutenzione e regolazione		
Controllo della ripetibilità dell'analizzatore allo zero ed allo span (da effettuare in laboratorio o in campo)	In combinazione con la verifica di taratura	Scarto tipo di ripetibilità $\geq$ valori indicati in tabella	Manutenzione e regolazione		
				zero ( $s_{r,z}$ )	span $s_{r,s}$
		NO		$\geq 1,0$ nmol/mol	$\geq 0,75\%$
		SO <sub>2</sub>		$\geq 1,0$ nmol/mol	$\geq 1,5\%$
		O <sub>3</sub>		$\geq 1,5$ nmol/mol	$\geq 2,0\%$
CO	$\geq 0,5$ $\mu\text{mol/mol}$	$\geq 3,0\%$			
verifica delle miscele gassose di lavoro con miscele certificate	Almeno ogni sei mesi	Zero: $\geq$ limite di rilevazione Span: $\geq \pm 5,0\%$ rispetto all'ultimo valore certificato	Sostituzione miscele di lavoro e/o manutenzione del generatore di aria di zero		
Controllo di zero e span	Almeno ogni due settimane. Consigliato ogni 23 o 25 ore	Zero: $\geq 4$ nmol/mol o $\leq -4$ nmol/mol; $\geq 0,5 \mu\text{mol/mol}$ o $\leq 0,5 \mu\text{mol/mol}$ per il CO Span: $\geq \pm 5,0\%$ del valore iniziale di span	Se superamento del criterio di azione dovuto ad analizzatore: taratura e regolazione su due livelli di concentrazione Se dovuto a miscela gassosa deteriorata: verifica miscela e sostituzione o impostazione nuovi livelli di controllo		
Verifica della linearità (lack of fit) (in laboratorio o in campo) con miscele gassose o strumenti di riferimento certificati (par. 8.4.2.3 norme EN)	Alla prima installazione, e dopo con frequenza annuale e dopo ogni riparazione;	Verifica dello scostamento dalla linearità $> \pm 4,0\%$ del valore misurato e/o $> 5$ nmol/mol allo zero $> 0,5 \mu\text{mol/mol}$ per CO	Manutenzione/riparazione dell'analizzatore		
Efficienza convertitore (NOx) con miscela gassosa e strumenti di riferimento riferibili	Almeno ogni anno	$< 95\%$	Verifica della perdita della valvola interna di commutazione e sostituzione del convertitore Con valori di efficienza compresi tra il 95% ed il 98% tutti i dati misurati tra il precedente controllo e quello attuale devono essere corretti. L'incertezza della correzione deve essere inclusa nella valutazione dell'incertezza totale		
Test sul collettore di campionamento (manifold): a) impatto della caduta di pressione indotta dalla pompa per il manifold b) efficienza di raccolta del campione	Almeno ogni tre anni	a) Impatto $> 1\%$ del valore misurato  b) Impatto $> 2\%$ del valore misurato	a) riduzione del flusso attraverso il manifold fino a che la caduta di pressione soddisfi il criterio  b) pulizia/sostituzione/riparazione del manifold		
Cambio dei filtri anti particolato nel sistema di campionamento e/o all'ingresso dell'analizzatore	in funzione delle condizioni sito specifiche ed almeno ogni 3 mesi	risposta $< 97\%$ al passaggio del gas di span per il filtro	Sostituzione filtri		
Verifica o sostituzione delle linee di campionamento	in funzione delle condizioni sito specifiche ed almeno 2 volte l'anno	Perdita di concentrazione del misurando $\geq 2\%$	Sostituzione linee di campionamento		
Sostituzione (se applicabile) di : materiale usurabile e altri consumabili	Come richiesto dal fabbricante e in funzione delle condizioni sito specifiche approvate nella prima installazione	Se necessario			
Manutenzione regolare dei componenti dell'analizzatore	Come richiesto dal fabbricante	Se necessario			

### 6.1.2.1 Campioni di riferimento gassosi

Nella procedura/e relativa/e ai controlli di qualità periodici degli analizzatori, vanno indicate le procedure adottate per la produzione dei campioni di lavoro e dei campioni per la taratura. Questi possono essere generati con metodi diversi così come descritto al paragrafo sulla riferibilità delle misure di questa linea guida e come descritto nei paragrafi 8.4.2.3 delle norme EN di riferimento. Qualsiasi sia il metodo individuato per la produzione dei campioni gassosi, la relativa procedura deve prevedere un metodo per valutare l'incertezza di misura da associare alla preparazione del campione di lavoro e dimostrare che tale incertezza non influisce sull'incertezza del metodo di misura portando ad un superamento dei valori di incertezza estesa previsti dalla direttiva. Inoltre tali campioni di lavoro devono rispondere ai requisiti di purezza definiti ai paragrafi 8.4.2.3 delle rispettive norme EN.

Si deve prevedere un controllo semestrale della concentrazione dei campioni di lavoro utilizzati nella rete per i controlli periodici mediante l'uso di campioni di miscele gassose riferibili ai campioni nazionali ovvero certificate da un centro di taratura ACCREDIA-LAT. I criteri di accettabilità di questo controllo devono essere:

- gas di "zero" con letture non superiori al limite di rivelabilità;
- gas di "span" non superiore al  $\pm 5\%$  rispetto al valore ottenuto nel controllo immediatamente precedente e deve rispettare quanto stabilito dalla seguente equazione:

$$E_n = \frac{|C_{gas} - C_{cert}|}{\sqrt{u_{gas}^2 + u_{cert}^2}} \leq 1$$

In caso di esito negativo i gas non possono essere utilizzati e devono essere sostituiti o ri-certificati anche dal gestore in accordo alla norma ISO 6143, utilizzando miscele di riferimento certificate con incertezza inferiore/uguale al 3%. Comunque la ri-certificazione è fonte di possibili errori se non eseguita da struttura/personale qualificato e va quindi eseguita con cautela. Nel caso in cui non si posseggano attrezzature ed esperienza adeguate è preferibile l'esecuzione delle sole verifiche di stabilità.

I campioni di miscele gassose certificate ACCREDIA-LAT con cui si effettua il controllo semestrale dovranno avere un'incertezza estesa massima (comprensivo dell'incertezza associata al metodo di preparazione) non superiore al 5% con un livello di fiducia del 95% (es. incertezza associata alla miscela certificata ad alta concentrazione combinata in quadratura con l'incertezza associata al diluente < 5%). Questi campioni di miscele gassose dovranno essere a loro volta verificati/sostituiti una volta l'anno rispetto a campioni di gerarchia metrologica superiore certificate da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o da altri centri accreditati per la taratura o da Istituti metrologici nazionali.

Le concentrazioni delle miscele gassose di riferimento da utilizzare per i controlli di qualità periodici e per le tarature devono essere comprese nel campo di applicabilità del metodo di misura e devono essere selezionate in funzione del fondo scala strumentale impostato. Si consigliano le seguenti concentrazioni da utilizzare sul territorio nazionale:

Gas	Concentrazioni per taratura e controllo funzionale	Tipo di stazione
SO <sub>2</sub>	Taratura, controllo funzionale: 140-160 ppb	Tutti
NO	Taratura, controllo funzionale: 75-160 ppb Taratura, controllo funzionale: 700-800 ppb	Esposizione bassa Esposizione alta
CO	Taratura, controllo funzionale: 5-16 ppm Taratura, controllo funzionale: 35-40 ppm	Esposizione bassa Esposizione alta
O <sub>3</sub>	Taratura, controllo funzionale: 140-160 ppb	Tutti

Tabella 6.1: Concentrazione consigliate dei gas di prova per il controllo funzionale e la taratura [12]



La verifica della concentrazione delle miscele gassose può essere effettuata mediante l'uso di uno strumento di misura di riferimento precedentemente tarato con un campione di gerarchia metrologica superiore rispetto a quelli che devono essere controllati. La verifica deve essere effettuata determinando la concentrazione e l'incertezza di misura come indicato nell'esempio riportato al capitolo sulla incertezza di misura.

La provenienza dei campioni utilizzati per le tarature e per le verifiche intermedie dovrà essere registrata, così come dovranno essere registrati tutti i risultati delle verifiche effettuate sui campioni per verificare la loro stabilità nel tempo. Queste registrazioni potranno essere previste all'interno delle/a procedure/a per le tarature e le verifiche intermedie oppure potrà essere prevista una specifica procedura/istruzione operativa per la gestione dei campioni.

### 6.1.2.2 Verifica della taratura

La procedura relativa alla taratura deve prevedere una verifica almeno ogni 3 mesi e dopo ogni riparazione della strumentazione. Va previsto di effettuare la verifica della taratura a una concentrazione compresa tra il 70 e l'80% dell'intervallo certificato o del fondo scala strumentale impostato. Con questa informazione è possibile verificare la risposta e l'eventuale deriva dell'analizzatore. E' comunque consigliabile prevedere l'effettuazione di tale verifica ogni due settimane. La verifica della taratura deve essere effettuata con campioni prodotti e certificati da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o da centri riconosciuti nell'ambito del mutuo riconoscimento. Si deve prevedere per tale operazione l'utilizzo di campioni di taratura con una incertezza estesa massima sul valore assegnato non superiore al 5% con un livello di fiducia del 95%. Per generare la miscela alla concentrazione necessaria possono essere utilizzati i metodi previsti al paragrafo precedente e descritti nei paragrafi 8.4.2.3 delle norme EN di riferimento, purché l'incertezza della miscela così generata sia inferiore al 5% (es. incertezza associata alla miscela certificata ad alta concentrazione combinata in quadratura con l'incertezza associata al diluente < 5%). Durante la verifica della taratura il gas di zero deve dare letture strumentali inferiori al limite di rivelabilità.

E' possibile prevedere di protrarre l'intervallo del controllo della taratura oltre i 3 mesi previa dimostrazione della stabilità dello strumento. La stabilità può essere dimostrata, ad esempio, quando il controllo zero/span giornaliero descritto al paragrafo successivo mostra, su un periodo di 3 mesi, una deviazione del valore di span < ± 2%. Tuttavia, in ogni caso, la verifica della taratura deve essere prevista almeno due volte l'anno.

La procedura può prevedere di effettuare la verifica della taratura in laboratorio o sul sito di misura. Le modalità di effettuazione della taratura devono prevedere che il gas fluisca 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. Per la verifica della taratura devono essere previste 10 misurazioni individuali (come definite al punto 3.16 delle rispettive norme EN) sia allo zero che alla concentrazione di span. Da queste misure devono essere calcolati lo scarto tipo di ripetibilità allo zero ( $s_{r,z}$ ) e quello alla concentrazione di span ( $s_{r,s}$ ) che devono risultare rispettivamente inferiori ai seguenti valori:

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

Per quanto riguarda il criterio di accettazione si deve prevedere che: se il valore di risposta di zero o di span ha subito uno spostamento oltre l'intervallo di misura in uso si deve intervenire effettuando la manutenzione e regolando lo strumento. Non è ammessa la previsione di altre tipologie di aggiustamento o regolazione. La regolazione deve essere effettuata ogni volta in funzione dell'intervallo di tolleranza impostato dall'utilizzatore. Al fine di garantire la tracciabilità di tutte le

---

informazioni, la procedura deve prevedere apposite registrazioni per tutte le operazioni effettuate sugli analizzatori con tutti i risultati ottenuti, acquisendo le concentrazioni misurate durante queste operazioni e salvandole con un apposito codice identificativo nella banca dati.

### 6.1.2.3 Controllo a zero e span

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

Le miscele gassose di lavoro per tale controllo possono essere generate da una bombola di gas a concentrazione definita, un generatore di ozono o tubi a permeazione, oppure da bombole di gas di lavoro a diluizione dinamica. Per tali campioni deve essere prevista la verifica almeno semestrale tramite l'uso di campioni certificati riferibili ai campioni nazionali con una incertezza estesa massima sui valori assegnati non superiore al 5% (comprensiva dell'incertezza associata al metodo di preparazione) ad un livello di fiducia del 95%. I criteri di accettabilità della verifica sono indicati al precedente paragrafo 6.1.2.1 unitamente ai requisiti di purezza.

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

La procedura deve prevedere un confronto dei valori misurati per i due livelli di concentrazione con i valori ottenuti nell'ultimo controllo effettuato a valle dell'ultima taratura valida. Per stabilire l'eventuale superamento dei criteri di azione, si calcolano  $\Delta X_z$  e  $\Delta X_s$  tramite 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:

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

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

$S_i$  = lettura del corrente controllo di span

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

Qualora lo scostamento del valore misurato per il campione di lavoro di span sia superiore al  $\pm 5\%$  dell'ultimo valore misurato, o qualora lo scostamento del valore misurato del campione di lavoro di

---

zero sia superiore a  $|4|$  nmol/mol per gli inquinanti O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO e a  $|0,5|$  μmol/mol per il CO, va prevista un'ulteriore verifica al fine di valutare se gli scostamenti non accettabili siano dovuti allo strumento di misura o al campione di lavoro di controllo. A valle della verifica, la procedura deve prevedere azioni correttive conseguenti per l'analizzatore o per il campione di lavoro. Nel caso che la deriva strumentale sia dovuta all'analizzatore, questo va tarato nuovamente seguendo quanto riportato nel paragrafo 6.1.2.2 "Verifica della taratura". Nel caso invece la deriva sia dovuta ai campioni di lavoro, bisogna prevedere una nuova assegnazione dei valori ai campioni di lavoro, come descritto al precedente paragrafo 6.1.2.1, tramite l'uso di campioni certificati ACCREDIA-LAT o da centri riconosciuti nell'ambito del mutuo riconoscimento e vanno reimpostati i due livelli per il controllo funzionale.

Anche per questa attività la procedura deve prevedere le registrazioni necessarie per la tracciabilità di tutte le operazioni effettuate.

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

Questa verifica deve essere prevista dalla procedura durante la prima installazione, come già descritto al paragrafo 6.1.1.2 precedente. La procedura deve poi prevedere l'effettuazione della verifica della linearità della funzione di taratura con frequenza annuale o dopo ogni riparazione o dopo ogni intervento che potrebbe modificare la relazione fra concentrazione e segnale (per esempio sul sensore, sui circuiti del gas ecc.). Può essere previsto di effettuare le verifiche successive alla prima sullo zero e su 3 valori di concentrazione (20%, 60% e 95% dell'intervallo di certificazione della strumentazione), in qualsiasi successione seguendo le procedura descritta ai paragrafi 9.6.2 delle rispettive norme EN. Per ogni livello di concentrazione vanno effettuate almeno due ripetizioni. Per quanto riguarda le modalità di effettuazione della verifica, si deve prevedere il raggiungimento della stabilizzazione del sistema di misura, facendo fluire i campioni gassosi nel sistema per un tempo 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. I campioni da utilizzare per la verifica della linearità della funzione di taratura durante la prima installazione e dopo ogni riparazione devono essere conformi alle prescrizioni del precedente paragrafo 6.1.2.1 e devono essere materiali di riferimento o strumenti di riferimento (ad es. per O<sub>3</sub>) certificati da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o da centri riconosciuti nell'ambito del mutuo riconoscimento con una incertezza estesa massima sui valori assegnati non superiore al 5% ad un livello di fiducia del 95%. I diversi livelli di concentrazione necessari per effettuare la verifica possono essere prodotti tramite uno dei metodi descritti nel paragrafo 8.4.2.3 delle rispettive norme EN. Per le successive verifiche periodiche possono essere utilizzate delle miscele gassose riferibili e strumenti di riferimento riferibili di cui sia stata verificata la linearità e la stabilità dei flussi con un flussimetro certificato ACCREDIA, purché prima del test del "Lack of fit" l'analizzatore venga sottoposto alla verifica della taratura di cui al precedente paragrafo 6.1.2.2 con miscele certificate ACCREDIA o equivalenti.

I criteri di azione da adottare sono un residuo relativo dalla funzione di regressione lineare  $> \pm 4\%$  del valore misurato o  $> \pm 5$  nmol/mol allo zero per NO, SO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> e  $> 0,5$  μmol/mol per CO. Qualora il risultato della verifica sia  $> \pm 4\%$ , si deve prevedere di mettere lo strumento "fuori servizio" fino alla definizione delle cause che hanno portato a uno scostamento dalla linearità. Dopo aver chiarito le cause, la procedura deve prevedere 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. La procedura deve prevedere la registrazione dei risultati ottenuti dalla verifica di linearità.

In caso di superamento dei livelli di azione, in sede di validazione dei dati, la procedura deve prevedere la verifica degli effetti dello scostamento eccessivo sui parametri misurati.

#### **6.1.2.5 Verifica dell'efficienza del convertitore per gli strumenti di misura di NOx**

L'efficienza del convertitore presente negli analizzatori di NOx può influenzare in modo significativo l'accuratezza della misura di NO<sub>2</sub> effettuata con il metodo della chemiluminescenza previsto dalla

---

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

L'efficienza del convertitore viene determinata con misurazioni effettuate con quantità stabili di NO<sub>2</sub>. La concentrazione necessaria di NO<sub>2</sub> viene prodotta mediante la reazione in fase gassosa di NO con O<sub>3</sub> (GPT – gas phase titration) a partire da una miscela gassosa riferibile ed utilizzando un apposito strumento calibratore i cui regolatori di flusso sono verificati con un flussimetro certificato ACCREDIA per assicurare la stabilità della miscela generata. La verifica dell'efficienza del convertitore per gli NO<sub>x</sub> deve essere prevista almeno con frequenza annuale e ogni volta dopo il cambio del convertitore o interventi sul circuito pneumatico dell'analizzatore a 2 livelli di concentrazione circa il 50% e 95% del massimo dell'intervallo riportato nel certificato della strumentazione, in accordo alla procedura descritta al paragrafo 8.4.14 della norma UNI EN14211:2012.

La sostituzione del convertitore va prevista quando l'efficienza del convertitore è inferiore al 95% per uno dei due valori di concentrazione (va considerata l'efficienza più bassa che si è ottenuta). Per alcuni analizzatori a singola cella, un basso valore dell'efficienza del convertitore potrebbe essere dovuto ad una perdita della valvola interna di commutazione dal canale NO al canale NO<sub>x</sub> della cella di reazione; è pertanto consigliabile effettuare un test di tenuta di tale valvola. In caso di sostituzione del convertitore deve essere previsto il condizionamento dello strumento (per alcuni tipi di analizzatori il condizionamento del nuovo convertitore può durare anche fino a un mese), la taratura, la verifica della linearità della funzione di taratura e la verifica dell'efficienza del nuovo convertitore. Inoltre, qualora dal controllo risultasse un'efficienza del convertitore che rispetti il criterio di azione ma compresa tra il 95 e il 98%, la norma UNI EN14211:2012 suggerisce che deve essere effettuata una correzione di tutti i dati registrati dall'ultima verifica effettuata tramite le equazioni descritte al paragrafo 9.6.3. della norma stessa.

#### **6.1.2.6 Manutenzione**

Per quanto riguarda la manutenzione, nella procedura è necessario far riferimento alle prescrizioni del fabbricante dello strumento sia per quanto riguarda le operazioni di pulizia che per le sostituzioni delle parti consumabili, escluso il convertitore che va solo cambiato secondo i criteri definiti al paragrafo 6.1.2.5 precedente.

La frequenza di sostituzione del filtro del particolato va invece prevista sulla base delle condizioni sito specifiche. Questa deve essere determinata con la procedura descritta ai paragrafi 9.3 delle rispettive norme UNI EN, ma deve comunque prevedersi la sostituzione trimestrale. Prima di considerare validi i dati misurati va previsto un condizionamento dei nuovi filtri in aria ambiente per almeno 30 minuti.

Per le linee di campionamento si deve prevedere la sostituzione/pulizia semestrale.

Infine almeno su base triennale si dovrà prevedere la verifica che l'uso del collettore di campionamento (manifold) non influenzi i valori misurati dagli analizzatori sia per quanto riguarda l'influenza indotta dalla caduta di pressione sia per l'influenza sull'efficienza di campionamento. Si deve prevedere che queste verifiche siano eseguite seguendo le procedure descritte al paragrafo 9.6.4 della norma UNI EN 14211:2012 ed ai paragrafi 9.6.3 delle norme UNI EN14212:2012, UNI EN14625:2012 e UNI EN14626:2012.

---

### **6.1.2.7 Registrazione e trattamento dei dati**

Come già ricordato nei paragrafi precedenti, tutte le operazioni effettuate sulla strumentazione e tutti i dati misurati durante le operazioni di taratura e di controllo qualità devono essere registrati e conservati nel sistema di registrazione dei dati di cabina ed opportunamente evidenziati con un flag. La tipologia di dati da registrare e i tempi di conservazione degli stessi sarà definita da ISPRA, anche attraverso un gruppo di lavoro appositamente istituito dal Consiglio federale del sistema ISPRA/ARPA/APPA, che redigerà le procedure operative di dettaglio per l'esclusione dei dati relativi ai controlli di QA/QC al fine di assicurare la percentuale minima di raccolta di dati validi, come previsto dal punto 5 dell'allegato I del D.Lgs. 155/2010.

Per ogni inquinante gassoso, dovrà essere previsto che tutti i risultati di misura, che vanno utilizzati come dati elementari per successive elaborazioni, debbano essere registrati sul datalogger di cabina con almeno una cifra decimale in più rispetto al relativo valore limite (orario, su 8 ore ecc.) dell'inquinante considerato. La registrazione dei dati dall'analizzatore al datalogger di cabina deve avvenire con una frequenza pari ad almeno due volte per ogni tempo di risposta dell'analizzatore. La percentuale di raccolta dei dati deve essere  $\geq 75\%$  del tempo di mediazione.

Tutti i dati misurati con segno negativo dovranno:

- essere accettati e considerati come dati elementari se hanno valori  $\geq -\text{LoD}$  (limite di rivelabilità)
- essere evidenziati con un flag di invalidazione se hanno valori  $< -\text{LoD}$

Esempio: se il limite di rivelabilità dello strumento è  $\text{LoD} = 2 \text{ nmol/mol}$ , tutti i dati misurati con segno negativo e valore compreso tra  $-2 \text{ nmol/mol} < x < 0 \text{ nmol/mol}$  sono accettati e considerati come dati elementari; invece tutti i dati con segno negativo e valore  $x < -2$  saranno evidenziati con un flag di invalidazione (ad es.  $-3 \text{ nmol/mol}$ ).

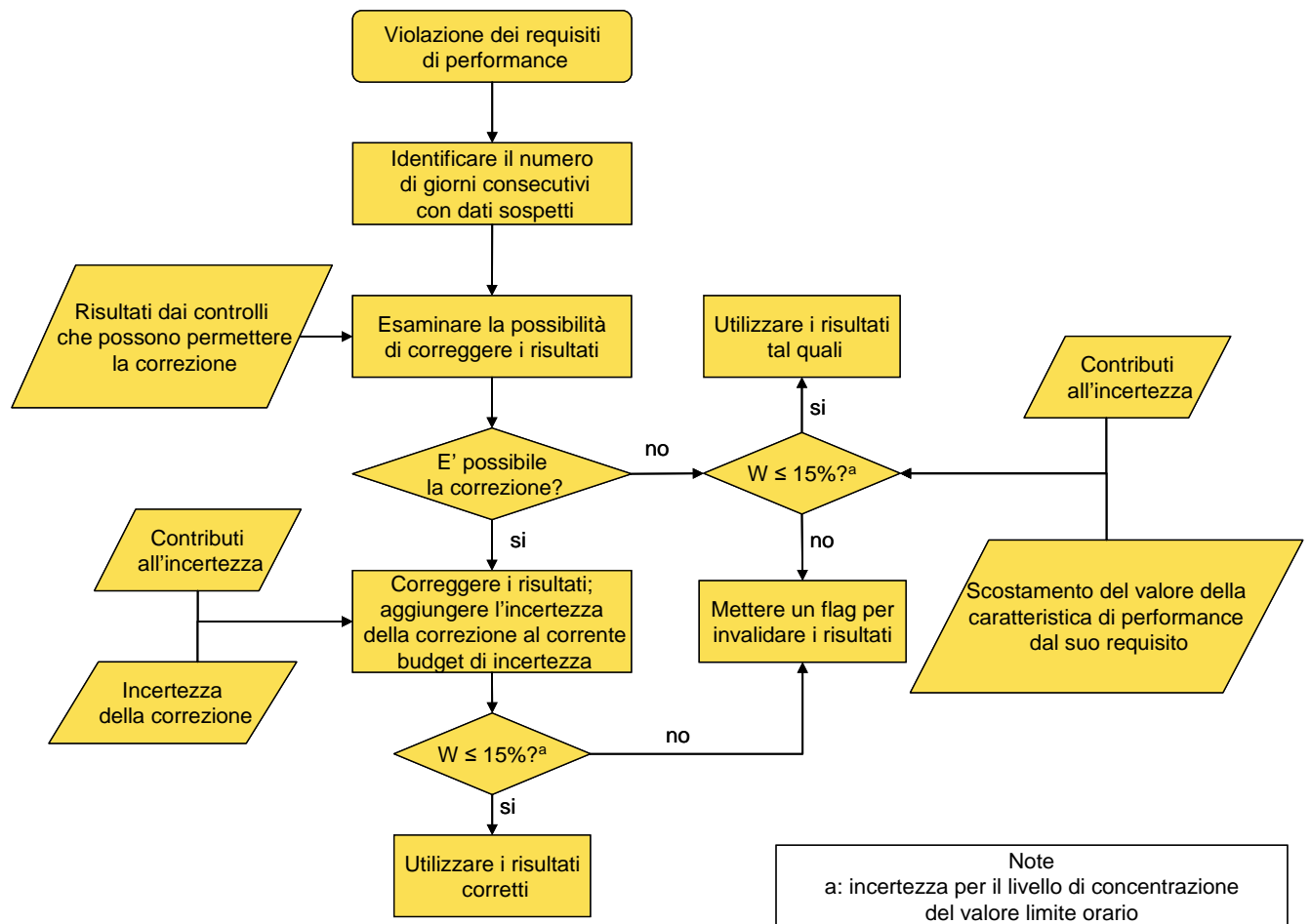
I dati che superano il massimo dell'intervallo di lavoro dell'analizzatore devono essere utilizzati come dati elementari per il calcolo del valore medio; tuttavia tale valore medio deve essere contrassegnato (con un flag) per evidenziare che potrebbe superare i requisiti di incertezza obiettivo previsti dalla normativa.

Eventuali arrotondamenti devono essere fatti solamente alla fine dei calcoli.

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

### **6.1.2.8 Correzione dati in presenza di superamento dei criteri di azione**

Al fine di ottimizzare la copertura temporale e la percentuale di raccolta minima dei dati nella/e procedura/e andranno definite le modalità da adottare quando durante i controlli si verificano uno o più superamenti dei criteri di azione definiti nei paragrafi precedenti ed in tabella 6.2. In questi casi si deve prevedere una valutazione di tutti i risultati di misura compresi tra l'ultimo controllo e quello che ha dato origine al superamento dei criteri di azione per individuare l'eventuale correzione da apportare agli stessi risultati. L'obiettivo da perseguire è quello di mantenere la copertura temporale al 100% con almeno il 90 % di dati validi, escludendo i periodi di tempo necessari alla taratura e manutenzione. Uno schema da seguire per valutare la possibilità di correzione dei dati è riportato al paragrafo 9.6.5 della UNI EN14211:2012 ed ai paragrafi 9.6.4. delle UNI EN 14625:2012, UNI EN14626:2012 e UNI EN14212:2012 e viene ripreso nella figura 6.1 seguente.



**Figura 6.1:** schema da seguire per la eventuale correzione dei dati

### 6.1.2.9 Partecipazioni a campagne di QA/QC a livello nazionale

Ogni rete di monitoraggio deve dotarsi di almeno un analizzatore di riferimento per ciascuno degli inquinanti previsti dalla normativa. Tali analizzatori di riferimento devono partecipare alle campagne di QA/QC (interconfronti) organizzate a livello nazionale dall'ISPRA sia in campo che in laboratorio. ISPRA si riserva il diritto di richiedere a tutti i gestori delle reti di monitoraggio di partecipare a tali campagne anche con gli analizzatori e i sistemi di taratura utilizzati normalmente nelle stazioni di misura della rete. Le procedure adottate da ISPRA per i circuiti di interconfronto sono riportati nell'appendice 2. A valle dei circuiti periodici, ISPRA organizzerà, ai sensi del comma 4 dell'art.17 del D.Lgs. 155/2010 come modificato dal D.Lgs. n.250/2012, una riunione con i gestori per individuare eventuali azioni correttive sulla base dei risultati dei circuiti. Al fine di verificare l'applicazione delle azioni correttive suggerite, ISPRA, in accordo all'ARPA/APPA competente per territorio, si riserva il diritto di effettuare dei controlli di QA/QC direttamente nella stazioni di misura e laboratori delle reti di monitoraggio.

Gli analizzatori di riferimento dovranno essere utilizzati dal gestore della rete per effettuare le attività di controllo della qualità degli strumenti di misura e delle miscele gassose utilizzate nella rete di monitoraggio. I gestori della rete dovranno partecipare inoltre alla verifica dei campioni di miscele gassose di lavoro organizzata da ISPRA con frequenza stabilita.

---

## **6.2 Assicurazione e controllo di qualità relativo al metodo di riferimento UNI EN 14662-3:2005 per la misurazione della concentrazione di benzene tramite campionamento per pompaggio automatizzato con gascromatografia in situ**

I metodi di misura di riferimento per le misure della concentrazione nell'aria ambiente di benzene stabiliti dal D.Lgs. 155/2010 sono le norme UNI EN 14662-1 UNI EN14662-2 ed UNI EN 14662-3 già elencati al precedente paragrafo 4.1. Per questo parametro il D.Lgs. 155/2010 stabilisce solamente un valore limite relativo ad una concentrazione media annuale di benzene. Per questo motivo per le misure di benzene sono applicabili anche metodi di misura discontinui come quelli descritti nelle prime due norme UNI EN14662-1 e 14662-2 che prevedono una fase di campionamento per pompaggio su tubi di adsorbimento ed una successiva fase analitica di desorbimento termico e/o con solvente ed analisi per gascromatografia che può essere effettuata in laboratorio.

In questo capitolo vengono descritte le attività di assicurazione e controllo di qualità per le misurazioni effettuate con il metodo in continuo descritto nella norma UNI EN14662-3 che essendo automatizzato può essere utilizzato nelle cabine di monitoraggio in analogia agli analizzatori degli altri inquinanti gassosi. Il principio di misura e le caratteristiche costruttive degli strumenti e delle apparecchiature necessarie per questo tipo di analisi sono riportate nei paragrafi n.5, 7 ed allegato D della norma UNI EN14662-3:2005.

Le attività di assicurazione e controllo di qualità per questo tipo di misure si suddividono in attività preliminari per la verifica dell'idoneità della strumentazione e da applicare al momento della prima installazione e in attività periodiche che devono essere applicate con una frequenza definita.

### **6.2.1. Attività di QA/QC preliminari**

#### ***6.2.1.1 Verifica idoneità preliminare per la nuova strumentazione***

Anche per questa tipologia di misurazioni deve essere previsto quanto già riportato al paragrafo 6.1.1.1. e qui di seguito riassunto:

- utilizzo di strumentazione approvata dall'autorità competente;
- nel caso che le condizioni sito specifiche (vedi paragrafo 9.3.7 della norma UNI EN14662-3:2005) in cui deve operare la strumentazione non siano comprese tra quelle utilizzate per la certificazione della strumentazione, va prevista la verifica del rispetto degli obiettivi di qualità imposti dalla normativa in condizioni sito specifiche rappresentative di quelle in cui la strumentazione dovrà operare;
- valutazione dell'incertezza di misura nelle condizioni sito specifiche in cui dovrà operare la strumentazione sotto esame e valutazione della conformità ai sensi del capitolo 9.7 della norma sopra citata;
- invio dei risultati delle eventuali misurazioni, effettuate da un laboratorio accreditato UNI EN ISO/IEC 17025:2005, all'autorità competente ai sensi dell'articolo 17 del D.Lgs.155/2010, così come modificato dal D.Lgs 250/2012, nel caso sia stato necessario effettuare ulteriori misurazioni per la valutazione della conformità alle condizioni sito specifiche della strumentazione.

#### ***6.2.1.2 Prima installazione e il collaudo***

Per quanto riguarda la prima installazione si deve seguire quanto già riportato al paragrafo 6.1.1.2 e i requisiti del paragrafo 9.4 della norma UNI EN14662-3.

Durante la prima installazione degli analizzatori devono essere previste in particolare:

- 
- la verifica della corretta acquisizione da parte del datalogger e la trasmissione al server centrale
  - la verifica della portata di campionamento (se lo strumento utilizza tale parametro per calcolare il volume campionato) con un flussimetro tarato in accordo alla procedura descritta nel successivo paragrafo 6.2.2.4;
  - la taratura e la verifica della linearità dello strumento mediante il test del “Lack of fit” effettuato su sei valori di concentrazione (zero, 10%, 30%, 50%, 70%, 90% dell’intervallo di misura) con la procedura descritta al successivo paragrafo 6.2.2.3 ed ai paragrafi 9.3.3 e 8.5.3 della norma UNI EN 14662-3:2005;
  - la determinazione dello scarto tipo di ripetibilità allo span e ad un valore di concentrazione pari a un decimo del valore limite con le procedure descritte nei paragrafi n. 9.3.5 della norma;
  - la determinazione del limite di rivelabilità, in accordo al paragrafo 9.3.6 della norma UNI EN 14662-3:2005;
  - la verifica sul collettore di campionamento (manifold): sia per l’impatto della caduta di pressione indotta dalla pompa per il manifold e sia per l’efficienza di raccolta del campione in accordo al paragrafo 9.5 della norma UNI EN 14662-3:2005.

Queste verifiche possono essere effettuate sul sito di installazione o anche in laboratorio subito prima dell’installazione fisica nella stazione di monitoraggio utilizzando campioni di miscele gassose riferibili ai campioni nazionali ovvero certificate da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o incluso nell’accordo di mutuo riconoscimento. ISPRA, anche attraverso un gruppo di lavoro appositamente istituito dal Consiglio federale del sistema ISPRA/ARPA/APPA, provvederà alla predisposizione di un apposito foglio di calcolo per valutare l’esito di tali verifiche.

## **6.2.2 Criteri da seguire per le attività periodiche di QA/QC**

In questo paragrafo sono descritti i criteri da seguire per il controllo di qualità necessari al fine di assicurare che l’incertezza di misura per il benzene gassoso durante il monitoraggio in continuo sia conforme agli obiettivi di qualità previsti dal D.lgs. 155/2010. I controlli di qualità qui di seguito riportati dovranno essere riportati in una o più procedure che dovranno prevedere le registrazioni necessarie per rendere tracciabili tutte le operazioni effettuate sulla strumentazione. La tabella 6.3. riassume i controlli di qualità e di manutenzione da effettuare sulla strumentazione di rete con indicate le frequenze, i criteri di azione e le azioni correttive da mettere in campo.

Le attività relative alla taratura degli analizzatori, l’assegnazione dei valori ai gas utilizzati per la taratura degli analizzatori, la verifica della linearità della taratura (“test di lack of fit”) per la misura dei gas devono essere effettuate in conformità ai requisiti della UNI EN ISO/IEC 17025:2005 almeno per quanto riguarda i seguenti punti: a) 5.2 relativo alla qualificazione e formazione del personale, da applicare agli operatori cui sono affidate le attività di controllo della qualità; b) 5.3 le condizioni ambientali; c) 5.5 apparecchiature utilizzate; d) 5.6 riferibilità dei risultati; e) 5.4.6 valutazione dell’incertezza di misura; f) 5.4.7 tenuta sotto controllo dei dati.

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

In ogni caso per ogni operazione effettuata sulla strumentazione la procedura deve prevedere una idonea registrazione dell’operazione, della data in cui questa viene effettuata, dei risultati ottenuti e delle eventuali azioni correttive effettuate.



---

### **6.2.2.1 Campioni di riferimento gassosi**

La/e procedura/e per i controlli di qualità periodici e per la taratura della strumentazione deve/devono prevedere l'utilizzo di metodi appropriati per produrre i campioni di taratura o di lavoro da utilizzare. I metodi da utilizzare sono riportati al paragrafo sulla riferibilità delle misure di questa linea guida e nei paragrafi 6.1 e 6.2 della norma EN14662-3. L'incertezza del valore assegnato deve essere sempre inferiore al 5% (es. incertezza composta del valore assegnato al campione certificato con l'incertezza associata al diluatore < 5%).

La periodicità dei controlli da effettuare sui campioni di taratura e di lavoro, così come i criteri di azione sono riportati al paragrafo 6.1.2.1

### **6.2.2.2 Controllo a zero e span**

Tale controllo viene eseguito per verificare il corretto funzionamento dello strumento e per evidenziare le eventuali derive a due livelli di concentrazione. Per il benzene questo controllo segue quanto è stato riportato al paragrafo 6.1.2.3 per gli altri inquinanti gassosi.

Come descritto al paragrafo 6.1.2.1 bisogna prevedere un controllo semestrale dei campioni di lavoro tramite l'uso di campioni certificati che abbiano un'incertezza associata al valore assegnato non superiore al 5% ad un livello di fiducia del 95%. Nel caso si preveda di utilizzare una bombola di gas a concentrazione definita, la pressione della bombola non deve essere inferiore a  $2,0 \times 10^3$  kPa.

Per quanto riguarda le modalità di effettuazione del controllo è necessario prevedere che i gas di zero e di span siano introdotti nell'analizzatore con una portata pari ad almeno due volte la portata di campionamento aggiungendo un dispositivo di sfiato (vent) atmosferico per evitare sovrappressioni nell'analizzatore. Il gas deve essere introdotto per un tempo sufficiente ad ottenere la stabilizzazione del sistema di misura prima di considerare valide le letture per la verifica.

Per quanto riguarda le modalità per stabilire l'eventuale superamento dei criteri di azione, si calcolano  $\Delta X_z$  e  $\Delta X_s$  tramite le equazioni riportate al paragrafo 6.1.2.3. I criteri di azione per il benzene prevedono che qualora lo scostamento del valore misurato per il gas di span sia superiore a  $\pm 5\%$  del valore misurato nell'ultimo controllo, o qualora lo scostamento del valore misurato del gas di zero sia superiore a  $|0,5| \mu\text{g}/\text{m}^3$ , deve essere effettuata una verifica al fine di valutare i motivi degli scostamenti se sono dovuti allo strumento di misura o al campione di lavoro.

Se, in base alla verifica, si accerta che lo scostamento deriva dallo strumento di misura, va eseguita una taratura dell'analizzatore a due livelli di concentrazione (zero e span); se invece lo scostamento è individuato nel campione di lavoro, bisogna prevedere una nuova assegnazione dei valori ai campioni di lavoro tramite l'uso di campioni certificati ACCREDIA-LAT o da centri riconosciuti nell'ambito del mutuo riconoscimento e vanno reimpostati i due livelli per il controllo funzionale.

### **6.2.2.3 Taratura e verifica della linearità della funzione di taratura- (test del "Lack of fit")**

Questa verifica deve essere effettuata prima dell'installazione come già descritto al paragrafo 6.2.1.1 precedente. La taratura della strumentazione deve poi essere prevista con frequenza annuale e dopo ogni riparazione o dopo ogni intervento che potrebbe modificare il rapporto fra la concentrazione e il segnale (per esempio sul sensore, sui circuiti del gas ecc.). Tale verifica deve essere effettuata su sei valori di concentrazione (zero, 10%, 30%, 50%, 70%, 90% dell'intervallo di misura ( 5, 15, 25, 35, 45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )) con la procedura descritta al paragrafo 8.5.3 della norma UNI EN14662-3:2005. Per ogni livello di concentrazione (incluso lo zero) devono essere previste almeno 6 misure indipendenti di cui la prima deve essere scartata per le successive valutazioni statistiche per il calcolo della funzione di taratura tramite la regressione lineare. La verifica della linearità della funzione di taratura viene effettuata mediante l'analisi dei residui: Il residuo ad ogni livello di concentrazione è dato dalla differenza tra il valore medio di concentrazione misurato e il valore di concentrazione calcolato con la funzione ottenuta dalla regressione lineare.

---

Il criterio di azione è uno scostamento dalla linearità (residuo relativo)  $> \pm 5\%$  del valore misurato o  $> 5$  nmol/mol allo zero. Qualora il risultato della verifica sia  $> \pm 5\%$  per uno o più residui relativi, lo strumento non può essere utilizzato. Dopo aver chiarito le cause dello scostamento, lo strumento va sottoposto a una verifica dello scostamento dalla linearità secondo i criteri della prima installazione (zero e 5 concentrazioni) che può essere effettuata sia in campo che in laboratorio.

In sede di validazione dei dati devono essere verificati gli effetti dello scostamento eccessivo sui parametri rilevati.

#### ***6.2.2.4 Controllo della portata***

Negli strumenti in cui il flusso di campionamento è utilizzato per determinare il volume del campione e quindi la concentrazione in aria ambiente, è necessario verificare periodicamente la portata con un campione di misura di trasferimento del flusso, certificato da un centro di taratura ACCREDIA-LAT, i cui valori siano riferibili a campioni nazionali o internazionali. Il misuratore di flusso campione deve avere un'incertezza estesa (al 95% di fiducia) inferiore al 2% alle condizioni di laboratorio. La frequenza dei controlli deve essere in accordo alle specifiche del fabbricante.

La portata di campionamento deve essere entro il  $\pm 5\%$  del valore nominale specificato dal fabbricante e deve rimanere costante entro il  $\pm 2\%$  per tutta la durata del periodo di campionamento.

#### ***6.2.2.5 Manutenzione***

Per la manutenzione degli analizzatori si deve prevedere di seguire le prescrizioni del fabbricante sia per quanto riguarda le operazioni di pulizia che di sostituzioni delle parti consumabili.

Invece la sostituzione del filtro del particolato dipende dalle condizioni sito specifiche e deve essere prevista la sostituzione almeno con frequenza trimestrale. In alcuni siti potrebbe essere necessaria la sostituzione con una frequenza maggiore; i nuovi filtri devono essere condizionati con aria ambiente per almeno 30 minuti prima di poter considerare validi i dati misurati.

Per le linee di campionamento deve essere prevista la sostituzione/pulizia con frequenza semestrale.

#### ***6.2.2.6 Registrazione dati***

Per quanto riguarda la registrazione dei dati rimane valido quanto già riportato al paragrafo 6.1.2.7.

#### ***6.2.2.7 Correzione dati in presenza di superamento dei criteri di azione***

Se durante i controlli si verificano uno o più superamenti dei criteri di azione definiti nei paragrafi precedenti ed in tabella 6.3, si deve prevedere di procedere come riportato al paragrafo 6.1.2.8.

#### ***6.2.2.8 Partecipazioni a campagne di QA/QC a livello nazionale***

Anche per questo aspetto rimane valido quanto riportato al paragrafo 6.1.2.9.

**Tabella 6.3:** *Sommario dei criteri di azione e delle frequenze dei controlli periodici per gli analizzatori di benzene*

<b>Intervento sulla strumentazione</b>	<b>Frequenza di intervento</b>	<b>Criteri di azione</b>	<b>Azione</b>
verifica delle miscele gassose di lavoro con miscele certificate	Almeno ogni sei mesi	Zero: $\geq$ limite di rilevazione Span: $\geq \pm 5,0\%$ rispetto all'ultimo valore certificato	Sostituzione miscele di lavoro e/o manutenzione del generatore di aria di zero
Controllo di zero e span	Almeno ogni due settimane. Consigliato ogni 23 o 25 ore	Zero: $\geq \pm 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Span: $\geq \pm 5,0\%$ del valore iniziale di span	Se superamento del criterio di azione dovuto ad analizzatore: taratura e regolazione su due livelli di concentrazione Se dovuto a miscela gassosa deteriorata: verifica miscela e sostituzione o impostazione nuovi livelli di controllo
Taratura e verifica della linearità (lack of fit) (da effettuare in laboratorio o in campo con miscele certificate ACCREDIA)	una volta l'anno e dopo la riparazione;	Verifica dello scostamento dalla linearità $> \pm 5,0\%$ del valore misurato e/o $> \pm 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ allo zero	Manutenzione/riparazione dell'analizzatore
Test sul collettore di campionamento (manifold): a) impatto della caduta di pressione indotta dalla pompa per il manifold b) efficienza di raccolta del campione	Alla prima installazione ed almeno ogni tre anni	a) caduta di pressione $>$ del valore definito nell'approvazione dello strumento b) perdita di campione $>5\%$ del valore misurato	a) riduzione del flusso attraverso il manifold fino a che la caduta di pressione soddisfi il criterio b) pulizia/sostituzione/riparazione del manifold
Cambio dei filtri anti particolato nel sistema di campionamento e/o all'ingresso dell'analizzatore	in funzione delle condizioni sito specifiche ed almeno ogni 3 mesi	risposta del gas span passante per il filtro $< 97\%$	Sostituzione filtri
Verifica o sostituzione delle linee di campionamento	in funzione delle condizioni sito specifiche ed almeno 2 volte l'anno	Perdita di concentrazione del misurando $\geq 2\%$	Sostituzione linee di campionamento
Sostituzione (se applicabile) di: materiale usurabile e altri consumabili	in funzione delle condizioni sito specifiche	Se necessario	
Manutenzione regolare dei componenti dell'analizzatore	Come richiesto dal fabbricante	Se necessario	
Controllo della portata di campionamento per gli strumenti che la utilizzano per calcolare la concentrazione	Come richiesto dal fabbricante	$> \pm 5\%$ del valore nominale	

---

## **6.3 Assicurazione e controllo di qualità relativi ai metodi di riferimento per la misura di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub> gravimetrici UNI EN12341:2001 e UNI EN14907:2005**

I metodi di riferimento per la misura delle concentrazioni in massa del PM<sub>10</sub> e del PM<sub>2,5</sub> prevedono un campionamento a portata costante dell'aria ambiente attraverso una testa di prelievo selettiva per la classe aerodinamica di particolato richiesta e successiva determinazione gravimetrica del particolato depositato su filtri. La concentrazione di massa del PM<sub>10</sub> e del PM<sub>2,5</sub>, basata su un periodo di campionamento di 24 h ed espressa in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , si ottiene dividendo la quantità di particolato depositata per il volume di aria campionata espresso alle condizioni ambientali al momento del campionamento. Per tale tipo di misura possono essere utilizzati diverse tipologie di campionatori a basso volume (LVS) ed ad alto volume (HVS) che si differenziano per il disegno della testa di campionamento selettiva per il PM<sub>10</sub> e/o PM<sub>2,5</sub> e per la portata di campionamento. Per i requisiti costruttivi dei campionatori si rimanda a quanto descritto nelle norme UNI EN12341:2001 ed UNI EN 14907:2005.

Tale misura può essere influenzata da diversi fattori chiave: quali variazioni della portata, perdite e deposizioni di particolato lungo la linea di prelievo, perdite di particolato semivolatile durante le operazioni di campionamento e pesata, variazioni della massa dei filtri dovuta ad assorbimento o perdita di umidità od alla presenza di cariche elettrostatiche. In generale gli effetti maggiori sono quelli legati alla tipologia di filtro selezionata per tali misure anche se le norme stabiliscono che possono essere utilizzati filtri in fibra di quarzo, in fibra di vetro o in PTFE; infatti filtri di natura diversa hanno comportamenti differenti rispetto ai fattori interferenti quali umidità e cariche elettrostatiche.

Le procedure di assicurazione e controllo di qualità sono mirate a minimizzare gli effetti dovuti a questi fattori.

Le procedure di QA/QC descritte nei successivi paragrafi sono state redatte tenendo conto di quanto previsto dalle norme in vigore, delle procedure in uso nelle reti di monitoraggio e considerando le attività di revisione delle norme UNI EN12341:2001 ed UNI EN14907:2005 in corso presso il CEN. Tale attività di revisione presso il CEN, necessaria al fine di uniformare le due norme e correggere le mancanze e gli errori presenti nel testo, ha prodotto una bozza di un'unica norma per questo tipo di misure prEN12341:2012 che è attualmente in fase di convalida da parte degli enti di normazione.

Le procedure di QA/QC descritte previste dalle norme EN e descritte nei paragrafi successivi si suddividono in controlli preliminari per la verifica dell'idoneità di strumenti e materiali, in criteri di controllo della qualità da utilizzare per ogni misura e in verifiche periodiche da applicare con una frequenza definita.

### **6.3.1 Controlli preliminari**

#### ***6.3.1.1 Caratteristiche ambiente climatizzato per condizionamento e pesata***

La procedura del sistema di garanzia qualità deve prevedere che il condizionamento dei filtri e le operazioni di pesata avvengano in ambiente climatizzato dotato di un sistema di controllo e registrazione delle condizioni di temperatura ed umidità. Tale ambiente può essere una sala climatizzata o una cappa climatizzata; questo ambiente di seguito verrà indicato con il termine generico "sala di pesata". Durante il condizionamento e le operazioni di pesata deve essere previsto un controllo continuo della temperatura e dell'umidità relativa per assicurare condizioni costanti di questi parametri durante tali operazioni. Per la tracciabilità delle informazioni, bisogna prevedere la registrazione su carta o su apposito datalogger dei valori medi orari di tali parametri che devono essere mantenuti rispettivamente nell'intervallo tra 19°C e 21°C e nell'intervallo tra 45% RH e 50 %

---

RH. I sensori con cui si effettuano le misure di temperatura ed umidità relativa devono avere rispettivamente un'incertezza estesa  $\leq 0,5$  K e  $\leq 2$  % RH.

La procedura deve includere la verifica dell'idoneità della sala di pesata prima che questa venga usata per il lavoro di routine: in tale fase si deve prevedere la verifica sperimentale delle eventuali variazioni spaziali e temporali della temperatura e dell'umidità relativa, dovute alla presenza degli operatori, tra la zona dove avviene il condizionamento dei filtri e un'area rappresentativa delle condizioni nell'intorno della bilancia. Si deve prevedere di effettuare le misurazioni di temperatura ed umidità relativa con un campione di misura di trasferimento che abbia un'incertezza estesa migliore di 0,5 K per la misura di temperatura e migliore del 2% per la misura dell'umidità relativa.

La procedura ed i criteri di accettabilità di tale prova saranno definiti da ISPRA anche attraverso un gruppo di lavoro appositamente istituito dal Consiglio federale del sistema ISPRA/ARPA/APPA .

### **6.3.1.2 Caratteristiche della bilancia**

La bilancia deve essere installata nella sala di pesata climatizzata e deve avere una risoluzione uguale o migliore di 10  $\mu$ g per i filtri usati con campionatori a basso volume (LVS) ed uguale o migliore di 100  $\mu$ g per filtri utilizzati con campionatori ad alto volume (HVS). La bilancia deve essere dotata di sistema per l'eliminazione di cariche elettrostatiche. La bilancia deve essere tarata annualmente e l'incertezza estesa (al 95% di fiducia) di taratura della bilancia deve essere inferiore a 25  $\mu$ g nel campo compreso tra 0 e 200 mg.

Per verificare preliminarmente l'idoneità della bilancia all'uso nella sala di pesata in condizioni controllate devono essere previste la seguenti prove: **a) ripetibilità e stabilità della bilancia:** verificata tramite misure ripetute di un campione di massa di 100 mg da effettuarsi ogni 30 minuti nell'arco di tempo di 4 ore; i criteri di accettabilità della bilancia sono: precisione delle pesate espressa come scarto tipo dei risultati individuali  $\leq 10$   $\mu$ g ( $\leq 100$   $\mu$ g per HVS), deriva delle letture della bilancia durante il periodo di 4 ore  $\leq 10$   $\mu$ g/h ( $\leq 100$   $\mu$ g/h per HVS).

**b) ripetibilità della procedura di pesata dei filtri:** verificata tramite misure ripetute di un filtro bianco e di un filtro campionato da effettuarsi ogni 30 minuti nell'arco di tempo di 4 ore; i criteri di accettabilità dell'intera procedura di pesata, incluso l'uso del dispositivo per l'eliminazione di cariche elettrostatiche, sono: precisione delle pesate espressa come scarto tipo dei risultati individuali  $\leq 10$   $\mu$ g ( $\leq 100$   $\mu$ g per HVS), deriva delle masse dei filtri durante il periodo di 4 ore  $\leq 10$   $\mu$ g/h ( $\leq 100$   $\mu$ g/h per HVS).

### **6.3.1.3 Controlli preliminari per la verifica dell'idoneità dei filtri**

I filtri da utilizzare per le misure di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub> devono essere in grado di trattenere particelle di diametro aerodinamico nominale di 0,3  $\mu$ m con una efficienza di raccolta  $\geq 99,5$  %. E' preferibile selezionare i filtri per i quali il fabbricante abbia determinato l'efficienza di separazione in accordo ad un metodo normato quali ad es. EN 13274-7 [13] o EN 1822-1 [14].

Prima dell'utilizzo di un determinato lotto di filtri si deve prevedere la verifica che questi mantengano la loro integrità durante tutto il processo di misura. L'integrità può essere verificata per ogni lotto  $\geq 100$  filtri (ad es. l'intero fabbisogno annuale se fa parte dello stesso lotto) tramite le seguenti operazioni:

- selezione casuale di 10 filtri;
- condizionamento e pesata alle condizioni indicate al punto 6.3.1.1;
- inserimento negli anelli porta filtro e conservazione nella sala di pesata per almeno 1 ora;
- rimozione dagli anelli porta filtro;
- verifica che, dopo tutte le precedenti operazioni, la perdita di massa di ogni filtro sia inferiore a 40  $\mu$ g.

Eventuali altri requisiti preliminari d'idoneità dei filtri che dovessero essere introdotti dal CEN nell'ambito delle attività di revisione delle norme UNI EN12341:2001 ed UNI EN14907:2005 saranno introdotti nella revisione di queste linee guida.

---

### **6.3.2 Attività e criteri di QA/QC da utilizzare per ogni misura**

Le procedure devono includere i controlli da effettuare per ogni misura relativamente alla manipolazione dei filtri ed il loro condizionamento, le condizioni ambientali della sala di pesata, il corretto funzionamento della bilancia e l'uso di filtri bianchi.

Per ciascuna fase di questo processo andranno previste le registrazioni necessarie a rendere tracciabili i controlli effettuati.

#### **6.3.2.1 Controlli sulla bilancia**

La procedura del sistema di garanzia qualità deve prevedere, all'inizio di ogni sessione di pesata, il controllo della validità della taratura della bilancia e la verifica del corretto funzionamento con un campione di massa, di massa simile a quella dei filtri da pesare, certificato da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o da centri riconosciuti nell'ambito del mutuo riconoscimento. I criteri di accettabilità di tale controllo sono:

- una differenza tra il valore letto sulla bilancia e quello della massa certificata  $\leq |25| \mu\text{g}$ , nel caso di filtri per campionatori LVS;
- una differenza  $\leq |200| \mu\text{g}$  per filtri utilizzati con campionatori HVS.

Nel caso in cui tale condizione non sia soddisfatta si deve verificare l'origine di tale scostamento prima di procedere alle pesate dei filtri.

#### **6.3.2.2 Manipolazione filtri**

Le norme EN di riferimento prevedono che si possano utilizzare per la misura della concentrazione in aria del particolato atmosferico filtri in fibra di quarzo, in fibra di vetro, in PTFE o in fibra di vetro rivestiti in PTFE, purchè questi rispondano ai requisiti del precedente paragrafo 6.3.1.3.

La procedura dovrà prevedere la manipolazione dei filtri utilizzando pinzette in acciaio inossidabile o rivestite in PTFE. Nella scelta dell'attrezzatura si deve considerare che le pinzette in PTFE potrebbero indurre cariche elettrostatiche sui filtri. Infine deve essere previsto un controllo visivo dei filtri prima del loro uso per verificare l'assenza di buchi o lo sfaldamento delle fibre.

In caso si preveda l'utilizzo di filtri in PTFE o rivestiti in PTFE, si deve prevedere l'utilizzo di un deionizzatore sui filtri prima della pesata. L'utilizzo di un deionizzatore è comunque consigliato anche per i filtri in fibra di vetro o di quarzo e nel caso di utilizzo di attrezzature rivestite in PTFE. Si deve prevedere infine l'identificazione in modo univoco dei filtri bianchi da campionare prima della fase di condizionamento.

#### **6.3.2.3 Controlli sulle condizioni climatiche: filtri bianchi di sala**

La procedura deve prevedere un controllo delle condizioni climatiche della sala di pesata, poichè le variazioni di umidità relativa e di temperatura dell'ambiente di misura possono aumentare/diminuire il contenuto di umidità nel filtro e quindi influenzare il risultato della misurazione. L'utilizzo di filtri bianchi di riferimento per ogni sessione di pesata permette di mantenere sotto controllo tali fenomeni. A tale scopo si deve prevedere di tenere in sala di pesata due filtri bianchi di riferimento, di seguito denominati "bianchi di sala", delle stesse dimensioni e della stessa natura di quelli utilizzati per le misure. La pesata dei filtri "bianchi di sala" ad ogni sessione di misura permetterà di valutare gli effetti di eventuali variazioni dei parametri climatici della sala di pesata. Deve infine essere prevista la registrazione ad ogni sessione di misura del peso dei filtri "bianchi di sala". Il criterio di accettabilità è: la variazione delle masse dei filtri bianchi di sala rispetto alle masse misurate nell'ultima sessione di pesata, espressa in valore assoluto, deve essere inferiore o uguale a  $40 \mu\text{g}$  per i filtri per LVS (inferiore o uguale a  $500 \mu\text{g}$  per filtri per HVS).

---

Se tale criterio è soddisfatto, la massa di ciascun bianco di sala deve essere registrata e si può procedere con la pesata dei filtri per il campionamento. In caso contrario si devono ricercare le motivazioni della variazione e mettere in atto le azioni correttive necessarie.

#### **6.3.2.4 Condizionamento e pesata dei filtri bianchi**

La procedura deve prevedere che i filtri bianchi da utilizzare per il campionamento e la misura siano condizionati nella sala di pesata alle condizioni climatiche indicate al punto 6.3.1.1 per almeno 48 ore prima della loro pesata. Prima di questa si deve effettuare il controllo previsto al paragrafo 6.3.2.1 precedente. Si deve inoltre prevedere una seconda pesata dopo un ulteriore periodo di condizionamento di almeno 12 ore per verificare che abbiano raggiunto l'equilibrio. Se per un filtro la differenza tra i risultati delle due misurazioni espressa in valore assoluto è maggiore di 40 µg per i filtri per LVS (> 500 µg per filtri per HVS) si deve prevedere in alternativa o di scartare il filtro o di effettuare una nuova pesata dopo ulteriori 24 ore di condizionamento. In questo ultimo caso se la differenza tra i risultati delle ultime due pesate è maggiore di 40 µg (> 500 µg per filtri per HVS), il filtro deve essere scartato. In caso contrario si deve considerare come massa del filtro il valore medio delle ultime due pesate valide.

#### **6.3.2.5 Conservazione e trasporto dei filtri**

Deve essere previsto che il trasporto dei filtri dal laboratorio alla stazione di campionamento e dalla stazione al laboratorio avvenga in modo da non influenzare il risultato della pesata. Deve essere previsto che il trasporto e la conservazione dei filtri avvenga in appositi contenitori puliti, quali piastre di petri o cassette porta filtro in modo che il filtro rimanga disteso. Deve inoltre essere previsto che il trasporto dalla stazione al laboratorio avvenga a temperature idonee in modo da minimizzare la perdita di materiale volatile e semivolatile (dovuta a riscaldamento) evitando al tempo stesso la condensazione di vapore acqueo sui filtri. A tal fine si consiglia di effettuare il trasporto in contenitori refrigerati mettendo le cassette porta filtro in buste di plastica o sigillandole con il parafilm. La norma EN di riferimento suggerisce di conservare i filtri a una temperatura inferiore a 23°C. Bisogna prevedere un periodo massimo di conservazione dei filtri come indicato dalla norma EN e riportato nella tabella che segue:

<b>Tipo di filtro</b>	<b>Massimo periodo di conservazione</b>
Filtri bianchi per campionamento dopo pesata	1 mese (tempo di conservazione totale in sala pesata e campionatore fino al giorno di campionamento del filtro)
Filtri campionati nel campionatore	1 mese
Filtri campionati nella sala di pesata	1 mese

Bisogna quindi prevedere il trasporto in sala pesata del filtro su cui è stato effettuato il campionamento entro 30 giorni dal termine del campionamento stesso.

#### **6.3.2.6 Condizionamento e pesata dei filtri campionati**

Si deve prevedere che i filtri campionati siano condizionati nella sala di pesata alle condizioni climatiche indicate al punto 6.3.1.1 per almeno 48 ore prima della pesata. Prima di questa si deve effettuare il controllo previsto al paragrafo 6.3.2.1 precedente. I filtri, dopo la prima pesata, devono essere pesati una seconda volta dopo ulteriori 24-72 ore di condizionamento. I filtri per cui la differenza tra i risultati delle due pesate, espressa in valore assoluto, risulta maggiore di 60 µg per i campionatori LVS (>800 µg per i campionatori HVS) vanno sottoposti a una nuova pesata dopo ulteriori 24 ore di condizionamento. La misura della concentrazione di massa è dichiarata valida quando la differenza, espressa in valore assoluto, tra i risultati di queste ultime due pesate è ≤ 60 µg e

---

il risultato deve essere espresso come il valore medio delle ultime due pesate. Nel caso che la differenza non superi il criterio di accettabilità il risultato non deve essere considerato valido.

### **6.3.2.7 Filtri bianchi di campo**

Nella procedura deve essere previsto l'uso di filtri bianchi di campo. I filtri bianchi di campo permettono infatti di valutare i fattori locali che possono influenzare la pesata dei filtri, quali la manipolazione, le operazioni di caricamento e di raccolta dai campionatori, il trasporto e l'eventuale assorbimento/desorbimento di umidità. L'utilizzo dei filtri bianchi di campo deve essere previsto per tutte le stazioni di campionamento.

Si deve prevedere che i bianchi di campo seguano il processo a cui sono sottoposti i filtri da utilizzare per il campionamento del particolato. I bianchi di campo devono quindi essere condizionati, pesati, conservati e trasportati sul sito di campionamento insieme ai filtri che si utilizzano per il campionamento. I bianchi di campo devono essere inseriti nei caricatori come ultimo filtro e devono permanere per tutta la durata del campionamento senza essere utilizzati per il campionamento (attraverso di essi non vi deve passare aria). Devono essere raccolti, trasportati, condizionati e pesati insieme ai filtri campionati. Il criterio di accettabilità da porre nella procedura deve prevedere che la differenza, espressa in valore assoluto, tra i risultati della massa di un bianco di campo misurata prima e dopo il campionamento deve essere  $\leq 60 \mu\text{g}$  per i filtri dei campionatori LVS ( $\leq 800 \mu\text{g}$  per i filtri dei campionatori HVS). Nel caso in cui il criterio di accettabilità non sia soddisfatto, la ragione di tale variazione deve essere studiata e l'operatore valuterà le azioni correttive da intraprendere sulla base delle conoscenze delle condizioni (anche climatiche sito specifiche) dell'intero processo di misurazione. La norma EN di riferimento non prevede l'utilizzo dei bianchi di campo per correggere la massa di PM misurata sui filtri campionati, in quanto questi ultimi hanno subito un processo diverso dovuto al flusso d'aria campionata attraverso di essi. Comunque, la norma EN segnala che un superamento sistematico di accettabilità della massa del filtro bianco di campo è un indice di non idoneità del materiale costituente il filtro stesso. Quindi a valle di un superamento sistematico la procedura potrebbe prevedere come azione correttiva la sostituzione della tipologia di filtri da utilizzare per il campionamento.

## **6.3.3 Ulteriori attività di QA/QC**

Le procedure riportate in questo paragrafo riguardano quanto deve essere previsto per la manutenzione e verifica del sistema di campionamento, la taratura della portata, la taratura della bilancia.

### **6.3.3.1 Manutenzione del sistema di campionamento**

La manutenzione delle parti meccaniche del sistema di campionamento, ovvero pulizia e ed ingrassaggio della testa e pulizia della tubazione di collegamento, deve essere prevista secondo le prescrizioni e le frequenze indicate dal fabbricante, tenendo conto anche delle concentrazioni di particolato presenti *in situ*. Nel caso il fabbricante della strumentazione non abbia fornito indicazioni relative alla pulizia del campionatore, bisogna prevedere la pulizia e l'ingrassaggio del piatto impattatore della testa di campionamento con frequenze che dipendono dalla concentrazione di massa di PM *in situ*. In caso non si conosca la concentrazione di massa di PM *in situ* la norma EN consiglia come frequenze iniziali le seguenti:

- ogni 30 giorni per il PM<sub>10</sub>.
- ogni 15 giorni per il PM<sub>2,5</sub>.



---

### **6.3.3.2 Verifica dei sensori del campionatore**

Qualora lo strumento campionatore utilizzi sensori per la misura di temperatura e pressione ambientali che siano essenziali per il controllo del corretto funzionamento del sistema di campionamento, deve essere previsto un controllo almeno semestrale di tali sensori con campioni di trasferimento idonei i cui valori siano riferibili a campioni nazionali od internazionali (campioni tarati da un centro accreditato per la taratura di termometri e barometri da ACCREDIA-LAT o da un altro Ente riconosciuto nell'ambito del mutuo riconoscimento). Il controllo dei sensori deve essere previsto precedentemente al controllo della portata. I criteri di accettabilità da utilizzare sono:

- temperatura: differenza tra il valore misurato dal campione di trasferimento e il valore indicato dal sensore del campionatore  $\leq |3|$  °C;
- pressione: differenza tra il valore misurato dal campione di trasferimento e il valore indicato dal sensore del campionatore  $\leq |1|$  kPa.

Nel caso i valori misurati siano superiori ai criteri di accettabilità, i sensori dovranno essere riparati e tarati nuovamente secondo le istruzioni del fabbricante. Per questa nuova taratura i campioni di trasferimento dovranno avere le incertezze estese riportate nel paragrafo che segue.

### **6.3.3.3 Taratura dei sensori del campionatore**

Qualora i sensori per la misura di temperatura e pressione ambientali siano essenziali per il controllo del corretto funzionamento del sistema di campionamento, la taratura dei sensori di temperatura e pressione deve essere prevista con frequenza annuale utilizzando campioni di trasferimento idonei e certificati da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o da un altro Ente riconosciuto nell'ambito del mutuo riconoscimento, con una incertezza estesa  $<1,5$  °C per la temperatura e  $< 0,5$  kPa per la pressione.

### **6.3.3.4 Verifica della portata**

Deve essere prevista una verifica almeno trimestrale della portata dei campionatori di PM LVS e HVS con un campione di misura di trasferimento del flusso i cui valori siano riferibili a campioni nazionali o internazionali (campioni tarati da un centro accreditato per la taratura di flussimetri da ACCREDIA-LAT o da un altro Ente riconosciuto nell'ambito del mutuo riconoscimento).. Il misuratore di flusso campione deve avere un'incertezza estesa (con un livello di fiducia del 95%) minore del 2% nelle condizioni di laboratorio. Tale controllo deve essere effettuato sull'intera linea di campionamento con tutti i sensori in funzione. Il controllo della portata può essere fatto escludendo la linea di campionamento solamente nel caso in cui sia costituita da una tubazione dritta e senza giunzioni. Se la portata misurata dal campione di trasferimento è maggiore del  $|5|$  % del valore richiesto per il corretto funzionamento della testa di campionamento, si deve prevedere come azione correttiva la regolazione e la taratura del controllore di flusso dello strumento secondo le indicazioni del fabbricante ed in accordo a quanto descritto . In quest'ultimo caso il campione di trasferimento dovrà avere l'incertezze estesa riportata nel paragrafo che segue.

### **6.3.3.5 Taratura della portata**

La taratura dei misuratori/regolatori di portata dei campionatori di PM LVS e HVS deve essere prevista almeno annualmente. La taratura deve essere effettuata con un campione di misura di trasferimento del flusso, certificato da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o da un altro Ente riconosciuto nell'ambito del mutuo riconoscimento.. Il campione di trasferimento da utilizzare nelle verifiche e per la taratura deve avere un'incertezza estesa  $< 1\%$  (con un livello di fiducia del 95%) nelle condizioni di laboratorio.

### **6.3.3.6 Controllo di tenuta pneumatica della linea di prelievo**

La prova di tenuta pneumatica di tutta la linea di prelievo, comprensiva del filtro, deve essere prevista con la periodicità e le prescrizioni del fabbricante. Inoltre, con frequenza almeno annuale deve essere

---

previsto un test di tenuta in cui si deve raggiungere una caduta di pressione di almeno il 75% di quella massima permessa dal fabbricante. In queste condizioni la portata delle perdite deve essere < 1% della portata nominale di campionamento.

#### ***6.3.3.7 Verifica dei sensori della sala di pesata***

Deve essere prevista la verifica almeno semestrale dei sensori per il controllo della temperatura e dell'umidità relativa nell'ambiente dove avviene il condizionamento e la pesata dei filtri. Per tali verifiche deve essere previsto l'utilizzo di campioni di misura di trasferimento certificati da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o da un altro Ente riconosciuto nell'ambito del mutuo riconoscimento. . Il campione di trasferimento deve avere un'incertezza estesa (con un livello di fiducia del 95%) < 0,4 K per la misura di temperatura e < 3% per la misura dell'umidità relativa. Qualora la differenza tra i valori misurati dai sensori installati nella sala di pesata e quelli di riferimento siano > ± 1°C per la temperatura e > ± 3 % per l'umidità relativa, si dovrà prevedere la riparazione e una nuova taratura secondo le istruzioni del fabbricante.

#### ***6.3.3.8 Taratura dei sensori della sala di pesata***

La taratura dei sensori citati al paragrafo precedente dovrà essere prevista con frequenza annuale. I campioni di trasferimento dovranno essere certificati da un centro di taratura ACCREDIA-LAT, o da un altro Ente riconosciuto nell'ambito del mutuo riconoscimento.. I campioni dovranno avere un'incertezza estesa (con un livello di fiducia del 95%) < di 0,2 K per la misura di temperatura e < del 2% per la misura dell'umidità relativa.

#### ***6.3.3.9 Taratura della bilancia***

Si deve prevedere una taratura annuale della bilancia con cui si effettuano le pesate dei filtri. I campioni di massa devono essere certificati da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o da un altro Ente riconosciuto nell'ambito del mutuo riconoscimento.. L'incertezza estesa (con un livello di fiducia del 95%) di taratura della bilancia deve essere < 25 µg nel campo compreso tra 0 e 200 mg.

#### ***6.3.3.10 Partecipazioni a campagne di interconfronto a livello nazionale***

Almeno un esemplare di campionatore di riferimento per ogni rete di monitoraggio deve partecipare alle campagne di interconfronto organizzate a livello nazionale dall'ISPRA. Le procedure adottate da ISPRA per i circuiti di interconfronto sono riportati nell'appendice 2. A valle dei circuiti periodici, ISPRA organizzerà, ai sensi del comma 4 dell'art.17 del D.Lgs. 155/2010 come modificato dal D.Lgs. n.250/2012, una riunione con i gestori per individuare eventuali azioni correttive sulla base dei risultati dei circuiti. Al fine di verificare l'applicazione delle azioni correttive suggerite, ISPRA, in accordo all'ARPA/APPA competente per territorio, si riserva il diritto di effettuare dei controlli di QA/QC direttamente nella stazioni di misura e laboratori delle reti di monitoraggio.

I campionatori di riferimento potranno essere utilizzati dal gestore della rete per effettuare le attività di verifica sugli strumenti di misura del particolato atmosferico installati nella rete di monitoraggio; in particolare gli strumenti di riferimento dovranno essere utilizzati per la verifica dell'equivalenza nel tempo degli strumenti di misura automatici già certificati descritta al successivo paragrafo 6.4

Taratura, controlli e manutenzione	Frequenza di intervento	In Laboratorio /in campo	Criteri di azione	Azione
Manutenzione del campionatore	Come richiesto dal fabbricante			
controllo dei sensori di T e P del campionatore	Almeno ogni 6 mesi	Lab /campo	$\pm 3$ K $\pm 1$ kPa	Eventuale riparazione e taratura dei sensori
Taratura dei sensori di T e P del campionatore	annuale	Lab /campo		
Controllo della portata	Almeno ogni 3 mesi	campo	$\pm 5$ %	Regolazione e taratura
Taratura della portata	Almeno ogni anno	Lab /campo		
Controllo di tenuta linea di prelievo	Almeno ogni anno	Lab /campo	1%	Manutenzione e nuova verifica
Controllo sensori ambiente climatizzato	Almeno ogni 6 mesi	Lab	$\pm 1$ K $\pm 3\%$ RH	Eventuale riparazione e taratura dei sensori
Taratura sensori ambiente climatizzato	Almeno ogni anno	Lab		
Taratura della bilancia	Almeno ogni anno	Lab	Incertezza <25 $\mu$ g	

**Tabella 6.4:** Sommario dei criteri di azione e delle frequenze dei controlli di QA/QC periodici per il metodo di riferimento per la misura della concentrazione di  $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$

## 6.4 Attività per l'assicurazione ed il controllo di qualità relativi agli strumenti di misura automatici di $PM_{10}$ e $PM_{2,5}$

Per la misura in continuo del  $PM_{10}$  e del  $PM_{2,5}$  generalmente si utilizzano strumenti di misura automatici (AMS), poiché questi permettono di eseguire l'intero processo di misurazione in situ e in modo completamente automatizzato. I valori di concentrazione forniti da tali apparecchi sono in genere espressi come medie sulle 24 ore come previsto dalla normativa comunitaria. Inoltre alcuni hanno il vantaggio di poter fornire anche valori di concentrazione del PM come media oraria/bioraria per finalità diverse da quelle previste nel D.Lgs. 155/2010. Gli strumenti AMS per la misura di  $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$  sono descritti nella norma CEN/TS16450:2013 *Ambient Air – Automated measuring systems for the measurement of the concentration of particulate matter (PM10; PM2,5)* emanata nel mese di maggio 2013. Gli strumenti descritti nella norma forniscono la concentrazione di  $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$  basandosi su diversi metodi di misura, (indicati e descritti nell'allegato A della norma) quali ad esempio quelli basati sull'attenuazione di una radiazione beta, sull'utilizzo di una microbilancia oscillante e quelli basati su metodi ottici di *light scattering*.

Per questo tipo di misure, devono essere utilizzati strumenti approvati/certificati dall'autorità competente come strumenti idonei a misurare il  $PM_{10}$  ed il  $PM_{2,5}$  secondo i requisiti fissati dalla Direttiva 2008/50/CE (Allegato VI, paragrafo B del D.Lgs. 155/2010 e s.m.i). La certificazione di equivalenza di un dato strumento viene rilasciata in seguito ad esito positivo di una serie di prove di laboratorio e sul campo che dimostrino l'equivalenza al metodo di riferimento seguendo la procedura descritta nella linea guida *Guide to the Demonstration of Equivalence of Ambient Air monitoring Methods, version January 2010*. [8] Dalla data (maggio 2013) di emanazione della norma CEN/TS16450:2013 gli strumenti di misura automatici dovrebbero essere sottoposti ad approvazione di modello che viene rilasciata in seguito ad esito positivo di una serie di prove di laboratorio e sul campo che dimostrino che lo strumento è in grado di soddisfare gli obiettivi di qualità previsti dalla Direttiva 2008/50/CE e in seguito ad una serie di controlli per verificare che il fabbricante dello strumento soddisfi i requisiti fissati dalle norme EN15267-1 e EN15267-2. Maggiori dettagli

---

sull'approvazione di modello e la relativa certificazione saranno riportati in un apposito decreto ministeriale.

Durante l'uso di strumenti approvati e conformi alla Direttiva 2008/50/CE, al fine di assicurare che le incertezze di misura rimangano entro i requisiti previsti dalla normativa per lunghi periodi di monitoraggio in continuo, è necessario prevedere un insieme di procedure che descrivano e rendano tracciabili i controlli di qualità che devono essere effettuati sulla strumentazione. I criteri per la stesura di tali procedure sono stati redatti tenendo conto delle analogie di questa tipologia di strumenti con gli analizzatori automatici dei gas, delle procedure in uso nelle reti di monitoraggio gestite dalle ARPA/APPA e della linea guida europea per la dimostrazione dell'equivalenza dei metodi. Infine si è tenuto conto della "specifica tecnica" predisposta dal CEN e pubblicata nel mese di maggio 2013 (CEN Technical Specification CEN/TS16450:2013).

Come per gli analizzatori dei gas le procedure di assicurazione e controllo di qualità riguardano le verifiche preliminari per la valutazione dell'idoneità di strumentazione ed in attività di QA/QC da applicare periodicamente. Si precisa che quanto descritto nei paragrafi seguenti è applicabile agli strumenti automatici certificati conformi alle prescrizioni della Direttiva 2008/50/CE. Per gli strumenti tuttora in funzione, ma certificati in conformità alle precedenti direttive sono applicabili solamente le procedure di QA/QC periodiche descritte al successivo paragrafo 6.4.2.

## **6.4.1 Attività di QA/QC preliminari**

### ***6.4.1.1 Verifica idoneità preliminare per la nuova strumentazione***

In analogia a quanto previsto al paragrafo 6.1.1 precedente per gli analizzatori degli inquinanti gassosi, deve essere prevista una verifica d'idoneità all'impiego rispetto alle condizioni sito specifiche degli strumenti approvati dall'autorità competente da effettuarsi durante la fase di installazione e collaudo. Ovvero è necessario verificare che le prove effettuate nel corso dell'approvazione di modello siano state effettuate in siti con condizioni ambientali che siano rappresentative delle condizioni specifiche della rete di monitoraggio in oggetto. Le condizioni a cui si fa riferimento riguardano la composizione del PM con frazioni di componente volatile e non, le condizioni di temperatura, umidità e vento, nonché la tipologia di sito (traffico, fondo urbano, industriale ecc.).

A tal fine è compito del gestore della rete prevedere l'inserimento nel bando di gara delle condizioni sito specifiche (indicate anche al paragrafo 8.2 della specifica tecnica CEN/TS16450:2013) delle stazioni in cui dovrebbero essere installati gli strumenti automatici e per i quali devono essere soddisfatti gli obiettivi di qualità per l'incertezza di misura.

Nel caso in cui le condizioni reali siano significativamente differenti, durante il collaudo si dovrà effettuare una prova di equivalenza con il metodo di riferimento in almeno due siti rappresentativi delle condizioni estreme della rete di monitoraggio; tale prova, effettuata in contraddittorio tra l'ente che ha emesso il bando di gara e il fabbricante dello strumento deve essere basata su almeno 32 risultati validi, deve essere finalizzata a valutare l'incertezza di misura dello strumento AMS e della sua funzione di taratura rispetto al metodo di riferimento ed a verificare il soddisfacimento degli obiettivi di qualità previsti della direttiva. La procedura da seguire per la valutazione dei risultati è indicata ai paragrafi 7.5.8.5 e 7.5.8.6 della specifica tecnica CEN/TS16450:2013 e nei paragrafi 9.5 e 9.6 della linea guida *Guide to the Demonstration of Equivalence of Ambient Air monitoring Methods, version January 2010.*[8] Qualora l'incertezza di misura dello strumento AMS in esame non dovesse rispettare gli obiettivi di qualità previsti dalla direttiva, lo strumento non potrà essere utilizzato.

Deve essere predisposto un rapporto contenente i risultati delle prove di idoneità preliminari in cui siano chiaramente identificati gli strumenti di riferimento utilizzati e tutte le caratteristiche della versione dello strumento AMS in prova.

---

### **6.4.1.2 Installazione**

Completata l'installazione nella stazione di monitoraggio, deve essere prevista la verifica del corretto funzionamento dello strumento secondo le prescrizioni del fabbricante. La procedura del sistema qualità deve prevedere la registrazione e la conservazione degli esiti di tali controlli. Nel caso in cui i valori misurati dallo strumento vengano registrati da un computer o da un datalogger la procedura conterrà le modalità per la verifica della corretta acquisizione incluso un controllo sulla risoluzione del datalogger in modo che questa sia uguale/migliore di quella dello strumento. Analogamente vanno previste le modalità per verificare che i dati di misura siano trasmessi ad un server centrale in modo corretto. Anche per questo tipo di controlli la procedura deve prevedere la registrazione dei risultati ottenuti.

## **6.4.2 Attività periodiche di QA/QC**

### **6.4.2.1 Controllo parametri operativi**

La procedura del sistema qualità deve prevedere la registrazione giornaliera dei parametri operativi per verificare che siano conformi alle prescrizioni. In particolare si deve prevedere la verifica dei seguenti parametri:

- portata e, se rilevante la caduta di pressione sul filtro
- tempo di campionamento e volume campionato
- concentrazione di massa di PM<sub>10</sub> e/o PM<sub>2,5</sub>
- temperatura ambiente
- pressione ambiente
- temperatura dell'aria nella sezione di misura
- temperatura della sonda di campionamento se viene utilizzata una sonda riscaldata

Inoltre deve essere previsto il controllo di eventuali messaggi o segnali di allarme.

### **6.4.2.2 Controllo dei sensori dell'AMS**

Qualora lo strumento di misura automatico utilizzi sensori per la misura della temperatura, della pressione e/o della umidità relativa per il corretto funzionamento dello strumento, deve essere previsto il controllo con frequenza almeno semestrale, con campioni di trasferimento idonei i cui valori siano riferibili a campioni nazionali od internazionali (campioni tarati da un centro accreditato per la taratura di termometri e barometri da ACCREDIA-LAT o da un altro Ente riconosciuto nell'ambito del mutuo riconoscimento)..

Il controllo dei sensori deve essere previsto precedentemente al controllo della portata. I criteri di accettabilità da utilizzare sono:

- temperatura: differenza tra il valore misurato dal campione di trasferimento e il valore indicato dal sensore dello strumento AMS  $\leq |2|$  °C;
- pressione: differenza tra il valore misurato dal campione di trasferimento e il valore indicato dal sensore dello strumento AMS  $\leq |1|$  kPa;
- umidità relativa: differenza tra il valore misurato dal campione di trasferimento e il valore indicato dal sensore dello strumento AMS  $\leq |5|$  %

Nel caso i valori misurati siano superiori ai criteri di accettabilità, i sensori dovranno essere riparati e tarati nuovamente secondo le istruzioni del fabbricante e seguendo quanto previsto al paragrafo seguente.

---

#### **6.4.2.3 Taratura dei sensori dell'AMS**

Gli eventuali sensori per la misura di temperatura, di pressione e/o di umidità relativa necessari per il corretto funzionamento dello strumento AMS dovranno essere tarati con frequenza almeno annuale utilizzando idonei campioni di misura di trasferimento, certificati da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o da un Ente riconosciuto nell'ambito del mutuo riconoscimento. I campioni di misura di trasferimento devono avere un'incertezza estesa (con un livello di fiducia del 95%)  $\leq |1,5$  °C per la misura di temperatura,  $\leq |0,5|$  kPa per la pressione e migliore del  $|3|$  % per la misura dell'umidità relativa.

#### **6.4.2.4 Controllo della portata dell'AMS**

La portata istantanea dello AMS deve essere verificata trimestralmente con un campione di trasferimento del flusso i cui valori siano riferibili a campioni nazionali o internazionali (campioni tarati da un centro accreditato per la taratura di flussimetri da ACCREDIA-LAT o da un altro Ente riconosciuto nell'ambito del mutuo riconoscimento). Il misuratore di flusso campione deve avere un'incertezza estesa (con un livello di fiducia del 95%) minore o uguale al 2% nelle condizioni di laboratorio. Tale controllo deve essere effettuato sull'intera linea di campionamento con tutti i sensori in funzione. Il controllo della portata può essere fatto escludendo la linea di campionamento solamente nel caso in cui sia costituita da una tubazione dritta e senza connessioni se non quelle del separatore dimensionale. Se la portata misurata dal campione di trasferimento è  $> |5|$ % del valore richiesto per il corretto funzionamento dello AMS, si deve regolare e tarare il controllore di flusso dello strumento secondo le indicazioni del fabbricante.

#### **6.4.2.5 Taratura della portata**

La taratura del controllore di flusso dello AMS deve essere prevista con frequenza annuale. Deve essere prevista la taratura sull'intera linea di campionamento a meno che non sia costituita da una tubazione dritta e senza connessioni se non quelle del separatore dimensionale. Inoltre durante la taratura tutti i sensori devono essere in funzione. La taratura deve essere effettuata con un campione di trasferimento del flusso, certificato da un centro di taratura ACCREDIA-LAT o da un altro Ente riconosciuto nell'ambito del mutuo riconoscimento. Il campione di trasferimento da utilizzare nelle verifiche e per la taratura deve avere un'incertezza estesa minore dell'1% (con un livello di fiducia del 95%) nelle condizioni di laboratorio.

#### **6.4.2.6 Controllo di tenuta pneumatica della linea di prelievo**

Con frequenza almeno annuale deve essere prevista la prova di tenuta pneumatica di tutta la linea di prelievo comprensiva del sistema di misura. In questo caso la portata della perdita deve essere  $< \pm 2\%$  della portata nominale di campionamento. Nel caso non sia rispettato il criterio di accettabilità sopra indicato si deve prevedere un intervento di manutenzione per ripristinare il valore corretto.

#### **6.4.2.7 Controllo della lettura di zero**

La procedura del sistema qualità deve prevedere il controllo con frequenza semestrale della lettura dello AMS al punto di zero. La prova deve essere prevista durante il normale funzionamento della strumentazione su un periodo di tempo idoneo e utilizzando un metodo appropriato per fornire aria di zero allo strumento. Questa prova deve essere prevista seguendo le indicazioni fornite dal fabbricante. Un metodo appropriato per generare aria di zero può essere l'installazione di un filtro di zero (HEPA) al posto della testa di campionamento per un periodo di 24 ore. Nel caso in cui il valore di zero superi il valore di  $\pm 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  è necessario prevedere una regolazione del punto di zero secondo le istruzioni del fabbricante.

---

#### **6.4.2.8 Controllo e taratura del sistema di misura della massa dell'AMS**

La frequenza di taratura del sistema di misura della massa dello strumento automatico deve essere prevista sulla base di quanto indicato dal fabbricante e comunque dopo ogni riparazione ed almeno con frequenza annuale. Il tipo di taratura è differente per ogni tipologia di sistema di misura della massa e può richiedere la misurazione di filtri o di fogli di zero e di span certificati. E' comunque consigliabile effettuare controlli della taratura con una frequenza maggiore e verificare che la lettura dello strumento non sia superiore al  $\pm 3\%$  del valore certificato.

Per alcuni sistemi AMS, basati su metodi ottici tra quelli previsti dalla norma CEN/TS16450:2013, la taratura può essere effettuata solamente per confronto con il metodo di riferimento.

#### **6.4.2.9 Verifica del mantenimento nel tempo degli obiettivi di qualità per confronto con il metodo di riferimento**

Nelle stazioni di monitoraggio sono generalmente installati strumenti automatici (AMS) che sono basati su metodi diversi da quelli di riferimento indicati dal D.Lgs. 155/2010 e s.m.i. Per questi strumenti, l'approvazione di modello e le successive procedure di QA/QC e di verifica sono finalizzate a dare evidenza della conformità degli AMS agli obiettivi di qualità riportati nel decreto legislativo sopra citato. Questo comporta quindi la dimostrazione del mantenimento nel tempo di una incertezza di misura nell'intorno dei valori limite  $\leq 25\%$ . La verifica del mantenimento nel tempo di tale caratteristica di prestazione può essere effettuata solo tramite un confronto periodico con il metodo di riferimento. Infatti i controlli di qualità nel tempo, quali la taratura dei flussimetri e la taratura dei sensori di temperatura e pressione, non sono sufficienti a dimostrare il mantenimento nel tempo degli obiettivi di qualità.

Il numero dei confronti da effettuare sugli AMS installati dipende dalla dimensione della rete di monitoraggio, dalla variabilità delle condizioni climatiche e delle tipologie di particolato comprese nella rete di monitoraggio e dall'incertezza di misura determinata per gli AMS durante la verifica di idoneità e/o nell'approvazione di modello.

Per gli AMS installati nella rete nazionale di monitoraggio della qualità dell'aria (cioè nelle stazioni i cui dati sono inviati alla Commissione Europea), ISPRA e le ARPA/APPa predisporranno una banca dati, che sarà gestita da ISPRA, alimentata dalle ARPA/APPa e da ISPRA e per ogni stazione di monitoraggio conterrà le seguenti informazioni:

- modello di AMS installato;
- incertezza di misura dichiarata nel documento di verifica dell'idoneità e/o nel documento di approvazione di modello;
- tipologia della stazione (fondo, traffico, industriale ecc.);
- informazioni relative alla situazione climatica della stazione (temperatura media annuale, valore minimo e massimo, umidità media annuale, valore minimo e massimo ecc.) dove disponibili;
- i risultati dei confronti effettuati.

Sulla base di tali informazioni, ISPRA e le ARPA/APPa definiranno annualmente il programma dei confronti tra gli AMS e il metodo di riferimento. Il programma annuale di confronti sarà inviato da ISPRA al Ministero dell'Ambiente e Tutela del Territorio e del Mare. I criteri per la scelta delle stazioni e le modalità da seguire per l'analisi dei risultati, di seguito sintetizzati, sono derivati dalla CEN/TS 16450:2013 e dalla linea guida *Guide to the Demonstration of Equivalence of Ambient Air monitoring Methods, version January 2010*. [8]

Il confronto sarà effettuato dalle ARPA/APPa e da ISPRA, affiancando l'AMS installato nella stazione sotto indagine con uno strumento conforme alle norme UNI EN12341:2001 per il PM<sub>10</sub> o alla norma UNI EN14907:2005 per il PM<sub>2,5</sub>. Il confronto sarà effettuato sull'arco di un anno solare. Le modalità per condurre il confronto sperimentale saranno definite nel programma annuale elaborato da ISPRA e dalle ARPA/APPa. La fase sperimentale sarà condotta in modo tale da garantire almeno 80

---

coppie di dati validi rappresentativi delle quattro stagioni (almeno 20 coppie di dati validi per ogni stagione), così come richiesto nella CEN/TS 16450:2013.

Il numero minimo di stazioni della rete nazionale su cui effettuare il confronto annualmente sarà selezionato sulla base dell'incertezza estesa relativa valutata su tutti i risultati disponibili per un determinato AMS (dati relativi all'approvazione di modello e dati relativi alle prove di verifica dell'idoneità). L'incertezza estesa relativa ( $W_{AMS}$  %) sarà ottenuta dai dati ottenuti dalle prove effettuate durante la dimostrazione di equivalenza combinati con quelli ottenuti durante le prove di verifica dell'idoneità (se disponibili). I criteri per l'individuazione del numero di AMS su cui effettuare il confronto sono riportati nella Tabella 6.5, considerando una rete costituita da un numero  $\geq 2$  di AMS con le stesse caratteristiche. Il numero di AMS da controllare annualmente sarà individuato scegliendo il valore inferiore ottenuto sulla base dei requisiti riportati in Tabella 6.5.

<b>Incetezza estesa relativa (<math>W_{AMS}</math> %)</b>	<b><math>\leq 10</math></b>	<b>da 10 a 15</b>	<b>da 15 a 20</b>	<b>da 20 a 25</b>
<b>Percentuale di siti da controllare %</b>	10	10	15	20
<b>numero minimo di siti da controllare</b>	2	3	4	5

**Tabella 6.5:** *Requisiti per l'individuazione del numero di AMS su cui effettuare il confronto con il metodo di riferimento*

I risultati dei confronti saranno esaminati annualmente, utilizzando anche i dati ottenuti negli anni precedenti, se disponibili, per gli AMS che presentano caratteristiche simili. Nel caso che i risultati evidenzino un'incertezza estesa ricadente in una categoria differente da quella utilizzata, il programma dell'anno successivo terrà conto dei risultati. Nel caso che l'incertezza estesa sia  $> 25$  % le ARPA/APPa e ISPRA stabiliranno le azioni correttive da mettere in atto. Tali azioni correttive possono anche includere una nuova taratura del metodo ai sensi della CEN/TS 16450:2013.

ISPRA e le ARPA/APPa ripeteranno la valutazione dei dati dopo cinque anni nel caso sia disponibile un numero sufficiente di dati validi. Nel caso che lo AMS non soddisfi agli obiettivi di qualità o che non siano disponibili un numero di dati validi sufficienti le ARPA/APPa e ISPRA ripeteranno la verifica d'idoneità dello AMS.

Le ARPA/APPa e ISPRA nel programma annuale concorderanno l'effettuazione di una nuova taratura dei metodi al fine di ridurre l'incertezza di misura e conseguentemente ridurre il numero di verifiche sperimentali.

Tutti i confronti e le verifiche saranno documentate da ISPRA e dalle ARPA/APPa, i risultati saranno inseriti nella banca dati e saranno inviate da ISPRA al Ministero dell'Ambiente e Tutela del Territorio e del Mare. Tutte le attività di confronto saranno effettuate in conformità alla UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005.

L'elaborazione dei dati sarà effettuata da ISPRA e dalle ARPA/APPa ai sensi di quanto riportato nella CEN/TS 16450:2013. Per quanto riguarda le incertezze tra campionatori per il metodo di riferimento e per lo AMS sotto indagine ISPRA e le ARPA/APPa individueranno i dati da utilizzare analizzando i dati ottenuti dai circuiti d'interconfronto, organizzati da ISPRA, o da altri confronti in cui siano disponibili i dati di base.

#### **6.4.2.10 Manutenzione**

Deve essere assicurata la manutenzione preventiva per evitare guasti e perdita di dati. Per la manutenzione dello strumento di misura si devono seguire le prescrizioni del fabbricante. Le periodicità relative alla sostituzione dei materiali di consumo devono essere determinate durante l'installazione iniziale tenendo conto delle condizioni ambientali sito specifiche e delle raccomandazioni del fabbricante.



---

#### **6.4.2.11 Registrazione dei dati**

La registrazione dei dati grezzi di misura (di solito medie orarie) acquisiti dagli strumenti AMS deve essere effettuata tenendo conto dei seguenti criteri.

Devono essere contrassegnati con un'apposita marcatura (flag) i seguenti dati:

- dati misurati durante le tarature
- dati misurati subito dopo un cambio di filtro
- dati che sono inferiore al valore negativo del limite di rivelabilità dello strumento AMS ( $[PM_x] < -LOD$ )
- dati che possono essere individuati come aberranti a causa di ragioni plausibili verificate da opportuni controlli quali ad esempio:
  - controllo dei parametri operativi
  - controllo delle letture per tarature successive
  - controlli relativi a dati che presentano grandi variazioni dei risultati orari.

Generalmente, i valori che sono inferiori al valore negativo del limite di rivelabilità ( $< -LOD$ ) specificato per l'AMS per il periodo di mediazione considerato, non devono essere considerati. Tuttavia è noto che strumenti automatici AMS che lavorano campionando il PM su filtro possono produrre valori molto negativi a causa di rapidi cambiamenti dell'umidità dell'aria. In questo caso tali dati non dovrebbero essere scartati e possono essere identificati dalle variazioni temporali delle concentrazioni e della massa totale raccolta; di solito un valore fortemente negativo è preceduto da un valore positivo molto alto.

Le medie a lungo termine devono essere calcolate basandosi su tutti i dati validi inclusi quelli negativi.

L'incertezza di misura deve essere determinata ed indicata ogni anno sulla base delle operazioni di QA/QC.

#### **6.4.2.12 Registrazioni interventi e malfunzionamenti**

Il gestore della rete deve tenere un registro per ogni strumento automatico e per ogni sito di monitoraggio in cui siano registrati e documentati tutti gli interventi di manutenzione e riparazione, le tarature, i malfunzionamenti e tutti gli altri eventi che possono influenzare le misure.

**Tabella 6.6:** *Sommario dei criteri di azione e delle frequenze dei controlli di QA/QC periodici per gli strumenti di misura automatici della concentrazione di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>*

<b>Taratura, controlli e manutenzione</b>	<b>Frequenza di intervento</b>	<b>In Laboratorio /in campo</b>	<b>Criteri di azione</b>	<b>Azione</b>
Manutenzione del campionatore	Come richiesto dal fabbricante	Lab /campo		
controllo dei sensori di T e P e/o RH dello strumento	Almeno ogni 6 mesi	campo	± 2 °C ± 1 kPa ± 5% RH	Eventuale regolazione e taratura dei sensori
Taratura dei sensori di T e P e/o RH dello strumento	annuale	Lab /campo		
Controllo della portata	Almeno ogni 3 mesi	campo	± 5 %	Regolazione e taratura
Taratura della portata	Almeno ogni anno	Lab /campo		
Controllo di tenuta linea di prelievo	Almeno ogni anno	Lab /campo	Perdita >2% della portata nominale	Manutenzione e nuova verifica
Controllo della lettura di zero dello strumento	Almeno ogni 6 mesi	Lab /campo	± 3 µg/m <sup>3</sup>	Eventuale riparazione e taratura dei sensori
Taratura sistema di misura della massa dello strumento	Come richiesto dal fabbricante e dopo riparazione ed almeno ogni anno	Lab /campo		

---

## 7. RIFERIBILITÀ DEI RISULTATI DELLE MISURAZIONI

Questo capitolo descrive le modalità per garantire la riferibilità dei risultati delle misure ai campioni nazionali e/o internazionali delle unità del Sistema Internazionale (SI) delle unità di misura, secondo quanto previsto dalla Normativa tecnica e dagli accordi internazionali siglati nell'ambito degli accordi di mutuo riconoscimento (MRA).

### 7.1 Introduzione

Lo scopo finale della riferibilità metrologica dei risultati di misura è l'assicurazione della comparabilità metrologica dei dati ottenuti in diverse stazioni di monitoraggio e/o in tempi diversi, garantendo quindi la comparabilità a livello nazionale e sovranazionale.

Il raggiungimento di questo obiettivo, si ottiene individuando la relazione tra i campioni utilizzati per le tarature della strumentazione presente nella stazione di monitoraggio, e i campioni impiegati a un livello metrologico più elevato per l'assegnazione dei valori a quelli utilizzati dall'utente finale (operatore). In questo modo si costruisce la catena di riferibilità dei risultati delle misure effettuate dalla stazione di monitoraggio. La catena di riferibilità è costituita da una o più tarature effettuate in sequenza partendo dalla definizione di unità di misura (o da un riferimento accettato a livello nazionale o internazionale) e arrivando alla taratura della strumentazione dell'utente finale. La catena di riferibilità stabilisce anche una gerarchia (metrologica) di tarature e tramite questa è possibile valutare l'incertezza associata al risultato della misura dell'utente finale. Infatti ad ogni taratura effettuata ai diversi livelli della gerarchia sono associati uno o più campioni e sistemi di misura impiegati conformemente a procedure di misura. Conseguentemente ad ogni livello è associata un'incertezza di misura; il valore dell'incertezza aumenta allontanandosi dal vertice della piramide costituito dall'unità di misura. La catena di riferibilità è quindi caratterizzata dai seguenti elementi essenziali:

- una catena ininterrotta di tarature che partendo da un campione nazionale o internazionale arriva alla taratura dello strumento della stazione;
- l'incertezza di misura;
- la documentazione delle procedure utilizzate per le tarature effettuate ai diversi livelli della catena di riferibilità;
- la competenza tecnica del personale che effettua le tarature ad ogni livello della catena;
- il riferimento alle unità di misura. La catena di riferibilità deve partire, qualora possibile, da un campione primario per la realizzazione delle unità SI;
- la ripetizione delle tarature a intervalli appropriati. La durata di questi intervalli dipenderà da un certo numero di variabili, ad es. l'incertezza richiesta, la frequenza d'uso, le modalità d'uso, la stabilità delle apparecchiature.
- Le verifiche sperimentali cui sono sottoposti i centri di taratura.

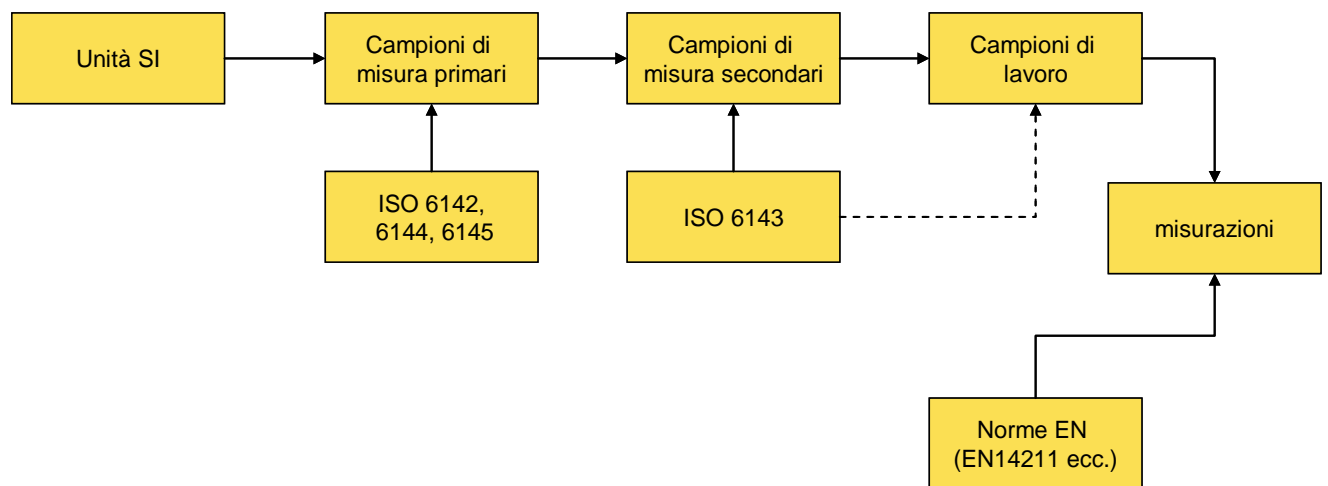
### 7.2 La riferibilità dei risultati di misura dei gas

La Figura 7.1 schematizza la gerarchia di taratura e le norme tecniche di riferimento per la preparazione di campioni, il confronto tra campioni e le misure dei gas.

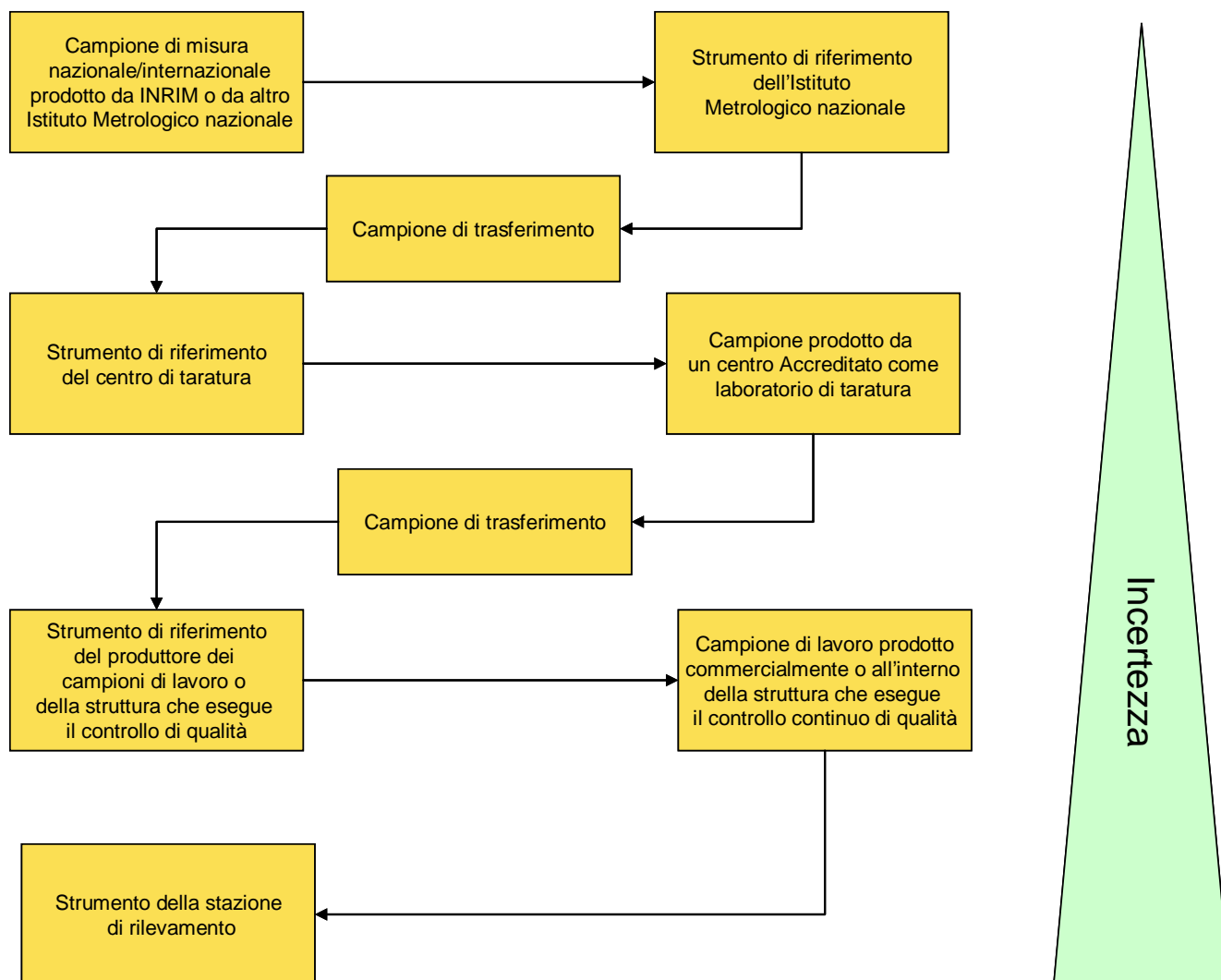
Le norme utilizzate per la produzione di campioni di misura indicano come metodi di riferimento il gravimetrico (ISO 6142: [18]), il volumetrico statico (ISO 6144: [19]) e il volumetrico dinamico (ISO 6145 [20]). Questi metodi sono generalmente impiegati per la preparazione di campioni primari e secondari. Per il confronto tra miscele di gas, indipendentemente dal metodo utilizzato per la loro preparazione, si utilizza come riferimento la norma ISO 6143 [21]. Questa norma è utilizzata per il confronto tra campioni secondari e quelli primari, ma può anche essere utilizzata per il confronto tra i campioni secondari e quelli di lavoro utilizzati per le tarature della strumentazione delle stazioni di monitoraggio.

In Italia i campioni di misura primari sono prodotti dall'Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica (INRIM), mentre i secondari sono prodotti da centri accreditati ACCREDIA-LAT come laboratori di taratura ai sensi della UNI EN ISO/IEC 17025:2005. I campioni di lavoro possono essere preparati commerciali o preparati all'interno della struttura che esegue il controllo continuo di qualità. Le norme di riferimento raccomandate per la preparazione dei campioni di lavoro sono la ISO 6144 e la ISO 6145, mentre la ISO 6143 indica le prove da effettuare per il confronto tra i campioni di lavoro e i campioni acquisiti da un centro accreditato per la taratura ai sensi della UNI EN ISO/IEC 17025:2005.

I centri accreditati producono un certificato che accompagna ogni campione (materiale di riferimento certificato) prodotto in cui le principali informazioni riportate sono: le concentrazioni in massa del misurando e l'incertezza associata, la composizione del materiale contenuto nel materiale di riferimento certificato, la purezza, il metodo utilizzato per produrre e certificare il materiale, la riferibilità ai campioni di categoria metrologica superiore, la scadenza del certificato e le modalità di uso. La Figura 7.2 riporta i confronti effettuati ai diversi livelli della catena di riferibilità e i campioni di trasferimento tra i diversi livelli. L'incertezza di misura associata ai valori assegnati ai campioni aumenta al passaggio da un livello all'altro della catena di riferibilità.



**Figura 7.1.:** Catena di riferibilità: livelli della catena di riferibilità e norme utilizzate per la produzione, il confronto tra campioni e le misurazioni. Per la produzione dei campioni di lavoro, il confronto effettuato secondo la norma ISO 6143 è da considerarsi una raccomandazione e non una norma di riferimento obbligatoria.



**Figura 7.2.:** Schema generale della catena di riferibilità dei campioni utilizzati per la taratura e il controllo di qualità a livello nazionale

I gas utilizzati nelle prove per l'approvazione di modello e per il controllo di qualità periodico dello strumento in esercizio devono essere riferibili ai campioni nazionali e/o internazionali delle unità di misura SI, ottenuta tramite la serie di confronti riportata nella Figura 7.2, e devono avere l'incertezza estesa massima definita dalle norme di riferimento. La tabella 7.1 seguente riporta le incertezze estese massime, che devono essere associate ai valori certificati dei diversi misurandi, e i commi delle norme in cui sono richiamate le diverse prove per cui tali tipologie di gas vanno utilizzate.

La stabilità dei campioni di lavoro utilizzati per le tarature e i controlli di qualità delle reti di monitoraggio va sottoposta a una verifica periodica (almeno ogni 6 mesi). La verifica periodica va realizzata utilizzando la strumentazione di riferimento tarata con un campione a un livello metrologico superiore (vedi Figura 7.2). Inoltre i campioni di lavoro di miscele gassose saranno sottoposti a campagne di verifica organizzate a livello nazionale dall'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) con una frequenza stabilita.

Gli interconfronti periodici organizzati dall'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) sono finalizzati a verificare l'eventuale scostamento (bias) esistente tra un campione certificato (materiale di riferimento certificato) e la strumentazione/campioni utilizzati nelle reti.

Misurando	Prova	Incertezza estesa massima permessa	Commi della norma di riferimento
NO <sub>x</sub> in azoto	Prove in laboratorio (approvazione di modello)	3%	8.4.2.3 (UNI EN14211:2012)
NO <sub>x</sub> in azoto	Prove in campo (approvazione di modello, prove durante l'installazione e controllo continuo di qualità)	5%	8.5.3, e 9.5.2 (UNI EN 14211:2012)
SO <sub>2</sub> in aria sintetica	Prove in laboratorio (approvazione di modello)	3%	8.4.2.3 (UNI EN 14212:2012)
SO <sub>2</sub> in aria sintetica	Prove in campo (approvazione di modello, prove durante l'installazione e controllo continuo di qualità)	5%	8.5.3, e 9.5.2 (UNI EN 14212:2012)
CO in aria sintetica	Prove in laboratorio (approvazione di modello e prove prima dell'installazione)	3%	8.4.2.3 (UNI EN 14626:2012)
CO in aria sintetica	Prove in campo (approvazione di modello, prove dopo l'installazione e controllo continuo di qualità)	5%	8.5.3, e 9.5.2 (UNI EN 14626:2012)

**Tabella 7.1.:** incertezza estesa massima definita dalle norme di riferimento per i campioni di miscele gassose di taratura

### 7.2.1 Documentazione

La documentazione che deve essere disponibile presso la struttura che prepara i campioni di lavoro da utilizzare per il controllo di qualità periodico degli strumenti in esercizio nella rete di monitoraggio deve includere:

- certificati di taratura dei campioni utilizzati come riferimento primario (campioni di misura ottenuti da un centro accreditato come laboratorio di taratura ai sensi della ISO/IEC 17025:2005) dalla struttura che esegue il controllo continuo della qualità;
- procedure per la preparazione e l'assegnazione dei valori ai campioni di lavoro;
- procedure utilizzate per la taratura dello strumento di riferimento;
- registrazioni delle misurazioni effettuate per la preparazione, assegnazione dei valori ai campioni di lavoro e delle tarature dello strumento di riferimento;
- risultati delle prove effettuate per la verifica della stabilità nel tempo dei campioni di lavoro;
- risultati ottenuti nei circuiti interlaboratorio.

### 7.3 Misure della frazione molare di ozono in aria ambiente

Il campione per questa tipologia di misurazioni è costituito dalla realizzazione di un metodo così detto "assoluto" come la fotometria ottica, quando questa viene realizzata in condizioni controllate. La fotometria ottica per le misure di ozono è considerato un metodo primario (vedi glossario in

---

Appendice 1). Inizialmente il metodo “Standard Reference Photometer” (SRP) per le misure di ozono in aria ambiente è stato sviluppato e conservato dal NIST (USA). Adesso il BIPM di Parigi è responsabile per l’effettuazione di confronti regolari tra i fotometri presenti a livello mondiale.

L’Istituto nazionale di ricerca metrologica (INRIM) detiene il campione nazionale e la riferibilità dei risultati delle misure di ozono, effettuate dalla rete di monitoraggio, è assicurata dalla taratura periodica dei fotometri primari dei gestori della rete presso l’INRIM o presso centri LAT-ACCREDIA accreditati per la taratura di questi strumenti. I fotometri primari dei gestori della rete sono poi utilizzati per tarare il campione viaggiante che viene utilizzato dal gestore della rete per la taratura degli strumenti nelle stazioni di monitoraggio.

Per quanto riguarda la catena di riferibilità dell’ozono già esistente a livello nazionale, si rinvia al documento prodotto dal CTN – ACE [22].

## **7.4 Misure di concentrazione in massa di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>**

Il misurando concentrazione in massa di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub> in aria ambiente non può essere rigorosamente riferito a una Unità SI, anche se la misura di massa è riferibile al sistema SI. Infatti, le dimensioni, la forma e la composizione del particolato sono determinate dal metodo di campionamento e i metodi di campionamento per il PM<sub>10</sub> e il PM<sub>2,5</sub> sono definiti per convenzione dalle norme di riferimento UNI EN 12341 (PM<sub>10</sub>) e UNI EN 14907 (PM<sub>2,5</sub>). Per definizione si assume quindi che utilizzando i metodi previsti da queste norme, i risultati con associata la loro incertezza siano corretti. La mancanza di una rigorosa definizione della riferibilità di queste misurazioni impone che nel caso siano utilizzati metodi in continuo o metodi diversi da quelli di riferimento debba essere dimostrata l’equivalenza di questi rispetto al metodo di riferimento. La dimostrazione di equivalenza impone confronti in campo in diverse condizioni meteorologiche e di composizione chimico-fisica del particolato tra i metodi utilizzati nella rete di monitoraggio e i metodi di riferimento.

Al fine di dimostrare l’equivalenza tra i diversi metodi utilizzati a livello europeo, la rete AQUILA ha organizzato una serie di interconfronti nei diversi Paesi [23]. A livello italiano ISPRA organizza annualmente un interconfronto per le misure di concentrazione in massa di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub> a cui i gestori della rete partecipano con almeno uno strumento di misura. Nell’Appendice 2 è riportato il protocollo utilizzato da ISPRA per tali confronti [24]. La catena di riferibilità delle misure effettuate dalla rete deve prevedere che il metodo confrontato con ISPRA sia poi utilizzato dai gestori della rete per verificare il mantenimento nel tempo dell’equivalenza degli altri metodi di misura.

## **7.5 Misure della concentrazione in massa di metalli e IPA nel particolato atmosferico**

Il metodo di riferimento per la misura della concentrazione in massa di Pb, Cd, As e Ni nel PM<sub>10</sub> è descritto nella UNI EN 14902:2005. Il metodo prevede il campionamento del PM<sub>10</sub> in accordo alla UNI EN12341:2001 e la successiva dissoluzione tramite mineralizzazione del substrato (filtro) e del particolato sopra depositato e l’analisi tramite ICP-MS o GFAAS. Per la parte di campionamento del PM<sub>10</sub> si devono adottare le procedure di QA/QC descritte nel precedente capitolo 6.3 mentre per la riferibilità si deve fare riferimento al precedente paragrafo 7.4. Invece, per quanto concerne la parte analitica chimica della UNI EN14902:2005, la sola taratura della strumentazione con materiali di riferimento certificati (soluzioni di taratura) non assicura il raggiungimento della riferibilità dei risultati ai campioni nazionali/internazionali, poiché non tiene conto degli effetti imputabili alla matrice (filtro + particolato). Per esempio, alcuni composti del materiale possono non essere portati in soluzione e quindi rimanere nella frazione non sottoposta a misurazione. Per rendere riferibili i risultati sono quindi necessari materiali di riferimento certificati (MRC) con matrice simile al particolato atmosferico oggetto di analisi. I materiali di riferimento certificati (vedi glossario in

Appendice 1) sono considerati a tutti gli effetti campioni di misura. Questi sono soluzioni certificate per la taratura della strumentazione o CRM in matrice per la verifica dello scostamento imputabile al laboratorio e al metodo di trattamento chimico.

La riferibilità dei risultati della concentrazione in massa di Pb e di ogni altro elemento nel PM<sub>10</sub> si ottiene quindi tramite:

- preparazione per via gravimetrica/volumetrica di soluzioni di lavoro preparate a determinate concentrazioni, partendo da soluzioni di taratura preparate da laboratori accreditati ISO 17025 e ISO Guide 34;
- utilizzo di materiali di riferimento certificati in matrice per la validazione del metodo;
- utilizzo di materiali di riferimento per le attività di QA/QC.

Nella tabella seguente sono riportati i materiali di riferimento certificati disponibili. Solo uno di questi materiali è costituito da particolato depositato su filtro (filtro in policarbonato non previsto dalle norme vigenti), mentre tutti gli altri sono costituiti da particolato raccolto in grandi volumi e successivamente omogeneizzato e caratterizzato. Questo potrebbe comportare un diverso comportamento del materiale certificato rispetto al campione reale depositato su filtro nel trattamento chimico; tuttavia è l'unica via perseguibile perché la preparazione di un numero di unità omogenee di particolato depositato su filtro è un'operazione molto complessa che potrebbe comportare una incertezza associata ai valori assegnati al CRM troppo elevata per rispettare gli obiettivi di qualità della Direttiva.

Per quanto riguarda le misure di As, Cd e Ni e per le misure degli IPA, per assicurare la riferibilità dei risultati si applicano gli stessi concetti sopra riportati.

<b>Matrice</b>	<b>sostanza certificata</b>	<b>Produttore/codice</b>
Particolato fine (PM10 simile)	As, Cd, Ni, Pb	Institute of reference materials and methods (IRMM - JRC-Commissione Europea) /ERM-CZ120
Particolato fine (PM10 simile)	IPA	Institute of reference materials and methods (IRMM - JRC-Commissione Europea) /ERM-CZ100
Particolato fine (PM10 simile)	IPA, diossine,	NIST/SRM2787 (per i metalli solo valori di riferimento non certificate)
Particolato di origine urbana	metalli	NIST/SRM 1648a
Particolato di origine urbana	IPA	NIST/SRM 1649a
Aereosol urbano	metalli	National institute for environmental studies (Giappone)/NIES n 28
Particolato atmosferico su filtro	metalli	NIST/SRM 2783 : filtro in policarbonato
Particolato atmosferico su filtro	Carbonio organico/carbonio elementare	NIST/SRM 8785 : filtro in quarzo



---

## 8. INCERTEZZA DI MISURA

Spesso si è nella situazione in cui si debba confrontare tra loro i diversi risultati di una stessa misurazione, e tutto ciò è possibile facendo riferimento a campioni universalmente riconosciuti del Sistema Internazionale e associando a ciascun risultato la sua incertezza valutata in modo universalmente riconosciuto. I concetti di riferibilità ed incertezza sono le basi per poter realizzare quanto descritto poiché la prima garantisce la coerenza dei risultati mentre la seconda ne definisce l'affidabilità.

In questo capitolo si descrive le modalità generali per la valutazione dell'incertezza di misura.

### 8.1 Introduzione

Quotidianamente vengono effettuate delle scelte sulla base di misure analitiche in tutti gli ambiti della vita umana, come ad esempio nell'ambito del commercio internazionale, o della tutela dell'ambiente, o ancora per la salvaguardia della salute umana. Un ulteriore esempio è rappresentato dall'ambito della valutazione di conformità, in tal caso i dati vengono posti a confronto con i valori di legge ed ulteriormente si rimarca la necessità di disporre di risultati del processo di misura che siano di qualità in modo tale che le scelte stesse siano indirizzate al meglio.

Indice di qualità del dato è la sua affidabilità rappresentata dall'incertezza di misura associata al dato stesso.

Partiamo dal concetto che qualunque misura è sempre, inesorabilmente e inevitabilmente soggetta ad una variabilità naturale, ossia se si ripete la misurazione più volte si otterranno risultati diversi. Quindi sorge spontanea la domanda "qual'è il valore vero della grandezza oggetto della nostra misura (misurando)?"

Il Vocabolario Internazionale di Metrologia (VIM 3) [25] riporta che "...il valore vero di una grandezza, dal punto di vista dell'incertezza, consiste nel riconoscere che, a causa della quantità intrinsecamente incompleta di dettagli nella definizione di qualsiasi grandezza, non esiste un unico valore, bensì un insieme di valori veri, tutti coerenti con la definizione delle grandezza. Tuttavia, tale insieme di valori risulta inconoscibile tanto in teoria quanto nella pratica".

Pertanto, per incertezza di misura (VIM 3) si intende : "parametro non negativo che caratterizza la dispersione dei risultati di misura che sono attribuibili ad un misurando, sulla base delle informazioni utilizzate".

Quindi il risultato di misura è un insieme di valori, un intervallo finito con ampiezza variabile in funzione delle informazioni disponibili.

Detto questo, "generalmente un risultato di misura è espresso come un unico valore misurato e un'incertezza di misura" (VIM 3), ossia:

$$\begin{array}{lcl} \text{misurando} & = & \text{valore misurato} \pm \text{incertezza} \text{ u.m.} \\ \text{peso} & = & 50 \pm 2 \text{ g} \end{array}$$

### 8.2 Valutazione dell'incertezza di misura

La norma UNI CEI ENV 13005:2000 [26], indicata anche come GUM, costituisce il riferimento internazionale per l'espressione dell'incertezza e riporta dettagliatamente le regole condivise per la valutazione dell'incertezza stessa.

L'approccio metrologico della GUM è riassumibile nei seguenti punti:

- Identificazione del modello matematico che esprime il risultato

- Identificazione delle fonti di incertezza
- Valutazione di ciascuna fonte di incertezza come scarto tipo
- Combinazione degli scarti tipo al fine di valutare l'incertezza tipo composta
- Calcolo dell'incertezza estesa moltiplicando l'incertezza composta per un opportuno coefficiente

Questo tipo di approccio è applicabile in ogni contesto per ogni tipo di analisi, tuttavia come svantaggio presenta il fatto che individuare tutte le sorgenti di incertezza, o comunque le più significative, può essere oneroso con la conseguenza di fornire informazioni non sempre complete e omogenee.

### 8.3 Esempio di valutazione dell'incertezza.

Si riportano due esempi di calcolo dell'incertezza di misura estrapolati in termini generali dalle norme EN14907:2005, draft EN 12341:2012 e UNI EN 14211:2012.

#### 8.3.1 Determinazione dell'incertezza associata alla misura di PM (EN14907:2005)

A) Identificazione del modello matematico che esprime il misurando:

$$C = \frac{m_2 - m_1}{\varphi t}$$

Dove:

$C$  = concentrazione di PM<sub>10</sub> in µg/m<sup>3</sup>

$m_1$  = massa del filtro prima del campionamento

$m_2$  = massa del filtro dopo il campionamento

$\varphi$  = portata del flusso di aria campionata m<sup>3</sup>/h

$t$  = tempo di campionamento

B) Identificazione delle fonti di incertezza

Nell'identificare le sorgenti di incertezza generalmente conviene iniziare dal modello matematico che esprime il misurando. Ad ogni parametro presente nel modello matematico è associata una incertezza, tuttavia va evidenziato che è necessario tenere in considerazione anche gli eventuali parametri che non compaiono in maniera esplicita nell'equazione usata per calcolare il valore del misurando ma che tuttavia influenzano il risultato della misurazione.

C) Valutazione di ciascuna fonte di incertezza come scarto tipo

Una volta individuate tutte le sorgenti di incertezza è necessario quantificarle ed esprimerle in termini di scarto tipo.

La GUM classifica le incertezze nelle categorie A e B in base al metodo utilizzato per quantificarle. Precisamente, sono di categoria A quelle valutate per mezzo dell'analisi statistica di serie di osservazioni e l'incertezza viene determinata dallo stesso esperimento o misurazione che si sta effettuando. L'incertezza in questo caso è calcolata come scarto tipo sperimentale della serie di osservazioni.

Sono invece di categoria B le incertezze valutate con mezzi diversi, ad esempio sulla base di:

- dati di misurazioni derivanti da precedenti studi;

- specifiche tecniche dichiarate dal costruttore;
- dati riportati su certificati di taratura o altro.

Per la valutazione dell'incertezza di categoria B è fondamentale l'esperienza dell'operatore poiché deve essere in grado di valutare quale possa essere la funzione di distribuzione che caratterizza l'incertezza estrapolata dalle informazioni disponibili in modo tale da convertirla in termini di scarto tipo.

#### D) Combinazione degli scarti tipo al fine di valutare l'incertezza tipo composta

L'equazione di calcolo della incertezza tipo composta in termini percentuali è la seguente:

$$u_c(\%) = \sqrt{\frac{u^2(m_2 - m_1)}{(m_2 - m_1)^2} + u^2(\varphi) + \frac{u^2(t)}{t} + \frac{u_{bs}^2}{L^2}}$$

Dove:

$u(\varphi)$  = incertezza del flusso

$u(t)$  = incertezza del tempo di campionamento

$u_{bs} = \sqrt{\frac{\sum(x_{i1} - x_{i2})^2}{2n}}$  = incertezza tra 2 campionatori per la valutazione dell'incertezza di campionamento ( $x_{i,1}$  e  $x_{i,2}$ ) sono le concentrazioni campionate dai due campionatori simultaneamente,  $n$  è il numero di coppie di concentrazioni).

$L$  = valore limite del  $PM_{10}$  pari a  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$

#### E) Calcolo dell'incertezza estesa moltiplicando l'incertezza composta per un opportuno coefficiente

$U = k * u_c$  Con  $k=2$  si ottiene un livello di fiducia corrispondente a circa il 95%.

Per il dettaglio di tutti i calcoli si fa riferimento alla norme precitate.

### **8.3.2 Determinazione dell'incertezza associata alla misura di $NO_2$ (UNI EN 14211:2012)**

#### A) Identificazione del modello matematico che esprime il misurando

$$c(NO_2) = \frac{c(NO_x) - c(NO)}{E_{conv} * 100}$$

Dove:

$c(NO_2)$  = concentrazione di  $NO_2$  in nmol/mol

$c(NO_x)$  = concentrazione di  $NO_x$  in nmol/mol

$c(NO)$  = concentrazione di NO in nmol/mol

$E_{conv}$  = efficienza del convertitore

#### B) Identificazione delle fonti di incertezza

Si rimanda a quanto riportato nella norma EN 14211:2012.

#### C) Valutazione di ciascuna fonte di incertezza come scarto tipo

---

Le incertezze vengono classificate in categoria A e in categoria B e sulla base della funzione di distribuzione i valori vengono convertiti in scarto tipo.

D) Combinazione degli scarti tipo al fine di valutare l'incertezza tipo composta

L'equazione di calcolo della incertezza tipo composta in termini percentuali è la seguente:

$$u_c(NO_2)(\%) = \sqrt{\frac{u^2(NO_x)}{NO_x^2} + \frac{u^2(NO)}{NO^2} + \frac{u^2(E_{conv})}{E_{conv}^2}}$$

Dove:

$u^2(NO_x)$  = incertezza associata alla misura di  $NO_x$

$u^2(NO)$  = incertezza associata alla misura di NO

$u^2(E_{conv})$  = incertezza associata all'efficienza del convertitore

E) Calcolo dell'incertezza estesa moltiplicando l'incertezza composta per un opportuno coefficiente

$U = k * u_c$  Con  $k=2$  si ottiene un livello di fiducia corrispondente a circa il 95%.

Per il dettaglio di tutti i calcoli si fa riferimento alla norma EN 14211:2012.

## 8.4 Calcolo della concentrazione e dell'incertezza di misura di una miscela di gas di lavoro (bombola/diluizione calibratore/permeazione) misurata con uno strumento di misura di riferimento.

Lo strumento di misura è stato precedentemente tarato con un campione di miscela gassosa certificato da un centro di taratura ACCREDIA-LAT e con un'incertezza di misura nota ( $u_{ref}$ ).

Si immette la miscela di gas di lavoro, calcolando la concentrazione come valore medio di n misure ripetute e lo scarto tipo (assoluto o relativo) dei valori misurati ( $u_{MIS}$ ). L'incertezza della concentrazione del gas di lavoro ( $u_{LAV}$ ) sarà data da :

$$u_{LAV} = \sqrt{u_{ref}^2 + u_{MIS}^2}$$

Nella formula, se lo scarto tipo è stato calcolato in termini assoluti (nmol/mol o  $\mu$ mol/mol) anche l'incertezza di misura del campione di miscela gassosa di taratura va espressa in nmol/mol o  $\mu$ mol/mol, mentre se si è optato per lo scarto tipo relativo, anche l'incertezza del gas di taratura va inserita in percentuale.

Esempio: concentrazione e incertezza di misura di una miscela gassosa di NO:

Campione miscela gassosa di riferimento: concentrazione 800 nmol/mol, con 3,0% d'incertezza di misura estesa ( $k=2$ ), pari a 1,5% d'incertezza di misura combinata ( $u_{ref}$ ).

Miscela gassosa di lavoro: concentrazione circa 400 nmol/mol, dalla misurazione scaturisce un valore medio di 415 nmol/mol ed uno scarto tipo di 3,0 nmol/mol, pari ad uno scarto tipo relativo dello 0,72% ( $u_{MIS}$ ).

Per eseguire il calcolo in nmol/mol, l'incertezza di misura del campione di miscela gassosa di taratura va calcolato in corrispondenza del valore misurato 415 nmol/mol, assumendo che si tratti di un valore lineare: 1,5% di 415 nmol/mol = 6,2 nmol/mol ( $u_{ref}$ )

$$u_{LAV} = \sqrt{(6,2^2 + 3,0^2)} = 6,89 \text{ nmol/mol}$$

In termini percentuali, invece:

$$u_{LAV} = \sqrt{(1,5^2 + 0,72^2)} = 1,66 \%$$

Poiché 6,89 nmol/mol corrispondono all'1,66% di 415 nmol/mol, i due metodi sono equivalenti.

---

## Riferimenti bibliografici

1. Legge Comunitaria 2008; Legge 07.07.2009 n° 88 , G.U. 14.07.2009;
2. Decreto Legislativo 13 agosto 2010, n.155 "Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa" *Gazzetta Ufficiale* n. 216 del 15 settembre 2010 - Suppl. Ordinario n. 217;
3. Decreto Legislativo 24 dicembre 2012, n. 250 “Modifiche ed integrazioni al decreto legislativo 13 agosto 2010, n. 155, recante attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa” *Gazzetta Ufficiale* n.23 del 28 gennaio 2013;
4. Direttiva 2008/50/CE; Direttiva 2008/50/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 21 maggio 2008 , relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa *Gazzetta ufficiale* n. L 152 del 11/06/2008 pag. 0001 – 0044;
5. CTN-ACE Guida al manuale della qualità delle reti di rilevamento della qualità dell'aria, 2002;
6. UNI/CEI EN ISO/IEC 17025:2005: “Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura” UNI Via Sannio 2 20137 MILANO (MI);
7. Rete AQUILA <http://ies.jrc.ec.europa.eu/aquila-homepage.html>;
8. “Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods”, EC Working group on Guidance for the Demonstration of equivalence, January 2010. <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/equivalence.pdf>;
9. AEA Energy & Environment, “QA/QC procedures for the UK automatic urban and rural air quality monitoring network” settembre 2009 [http://uk-air.defra.gov.uk/reports/cat13/0910081142\\_AURN\\_QA\\_QC\\_Manual\\_Sep\\_09\\_FINAL.pdf](http://uk-air.defra.gov.uk/reports/cat13/0910081142_AURN_QA_QC_Manual_Sep_09_FINAL.pdf);
10. UNI EN ISO 9001:2008 “Sistemi di gestione per la qualità – requisiti” UNI Via Sannio 2 20137 MILANO (MI);
11. Laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air “Maintien & amelioration des chaines nationales d'etalonnage” novembre 2009 <http://www.lcsqa.org/rapports>;
12. Comitato Tecnico Stato/Regioni Austriaca “Guida al rilevamento delle immissioni” ai sensi della Legge nazionale austriaca sulla tutela dalle immissioni atmosferiche (LTIA) Procedura unificata nazionale per garantire la comparabilità dei dati sulle immissioni - Traduzione APPA Bolzano;
13. National Air Quality Reference Laboratories and the European Network – AQUILA: Roles and Requirements for Measurement Traceability, Accreditation, Quality Assurance/Quality Control, and Measurement Comparisons, at National and European Levels 2009 <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/aquila.pdf>;
14. UNI EN ISO 10012:2004 Sistemi di gestione della misurazione - Requisiti per i processi e le apparecchiature di misurazione UNI Via Sannio 2 20137 MILANO (MI);
15. UNI EN ISO 14956:2004 Qualità dell'aria - Valutazione dell'idoneità di una procedura di misurazione per confronto con un'incertezza di misura richiesta UNI Via Sannio 2 20137 MILANO (MI);
16. EN 13274:2008 Respiratory protective devices- Methods of test- Part 7: Determination of particle filter penetration UNI Via Sannio 2 20137 MILANO (MI);
17. UNI EN 1822-1:2010 Filtri per l'aria ad alta efficienza (EPA, HEPA e ULPA) - Parte 1: Classificazione, prove di prestazione, marcatura UNI Via Sannio 2 20137 MILANO (MI);
18. ISO 6142:2001 “Gas analysis -- Preparation of calibration gas mixtures -- Gravimetric method” UNI Via Sannio 2 20137 MILANO (MI);
19. ISO 6144: 2003 “Gas analysis -- Preparation of calibration gas mixtures -- Static volumetric method” UNI Via Sannio 2 20137 MILANO (MI);

- 
20. ISO 6145-1:2003 “Gas analysis -- Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods -- Part 1: Methods of calibration” UNI Via Sannio 2 20137 MILANO (MI);
  21. ISO 6143:2001 “Gas analysis -- Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures” UNI Via Sannio 2 20137 MILANO (MI);
  22. G. Castrofino, M. Sassi, S. Curci e A. Di Leo; “Catena di riferibilità per la misura della frazione molare di ozono in atmosfera”; 2004 APAT Centro tematico nazionale atmosfera, clima e emissioni (CTN ACE)
  23. F. Lagler, C. Belis, A. Borowiak “A Quality Assurance and Control Program for PM<sub>2,5</sub> and PM<sub>10</sub> measurements in European Air Quality Monitoring Networks”, JRC Scientific and Technical Reports, EUR 24851 EN- 2011, ISBN 978-92-79-20480-7;
  24. Rapporto Conclusivo “Interconfronto ISPRA-IC022 Misure della frazioni PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub> di materiale particolato nell’aria ambiente”, ISPRA, Serie Manuali e linee guida, in corso di pubblicazione ;
  25. UNI CEI 70099 – terza edizione “VIM –Vocabolario Internazionale di Metrologia - Concetti fondamentali e generali e termini correlati” UNI Via Sannio 2 20137 MILANO (MI);
  26. UNI CEI ENV 13005:2000; “Guida all’espressione dell’incertezza di misura” UNI Via Sannio 2 20137 MILANO (MI)

---

## **Appendice 1 Glossario**

---

## Glossario

### **Accreditamento**

Attestazione di terza parte relativa ad un organismo di valutazione della conformità che comporta la dimostrazione formale della sua competenza ad eseguire compiti specifici di valutazione della conformità (UNI CEI EN ISO/IEC 17000: 2005)

### **Accuratezza di misura**

Grado di concordanza tra un valore misurato e un valore vero di un misurando (VIM3:2008)

### **Bilancio dell'incertezza**

Dichiarazione di un'incertezza di misura, delle rispettive componenti e della loro valutazione e combinazione (VIM3:2008)

### **Campionamento**

Prelievo di un campione

### **Campione di lavoro**

Campione di misura impiegato correntemente per tarare o verificare strumenti di misura o sistemi di misura (VIM3:2008)

### **Campione di misura**

Realizzazione della definizione di una grandezza, con un valore stabilito e con un'incertezza di misura associata, impiegata come riferimento (VIM3:2008)

### **Campione di misura internazionale**

Campione di misura riconosciuto dai firmatari di un accordo internazionale ai fini di una utilizzazione a livello mondiale (VIM3:2008)

### **Campione di misura nazionale**

Campione di misura riconosciuto da una autorità nazionale garante ai fini del suo impiego nell'ambito di uno stato o di un sistema economico, come base per l'assegnazione di valori da altri campioni di misura della specie di grandezza in questione (VIM3:2008)

### **Campione di misura primario**

Campione di misura definito utilizzando una procedura di riferimento primaria o realizzato mediante un oggetto appositamente costruito, scelti per convenzione (VIM3:2008)

### **Campione di misura secondario**

Campione di misura definito mediante una taratura rispetto ad un campione primario di una grandezza della stessa specie (VIM3:2008)

### **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 (VIM3:2008)

### **Campione di trasferimento (campione viaggiatore)**

Campione di misura, talvolta ricostruzione speciale, destinato ad essere trasportato in luoghi differenti (VIM3:2008)

### **Circuito interlaboratorio**

La UNI EN ISO/CEI ISO 17043:2010 tradotta in italiano definisce le diverse tipologie di confronti interlaboratorio. Le tipologie che sono state citate nelle relazioni di questa monografia appartengono prevalentemente alle seguenti tipologie:



- 
- a) prove valutative tramite confronti interlaboratorio;
  - b) prove collaborative.

La prima tipologia include i confronti mirati alla valutazione dell'efficacia e della comparabilità dei metodi analitici, della prestazione dei laboratori o alla promozione di azioni di miglioramento ecc.. La seconda tipologia, invece, è finalizzata alla valutazione delle prestazioni caratteristiche di un metodo e dell'adeguatezza di questo a un determinato scopo e all'assegnazione di valori a un materiale di riferimento o all'adeguatezza di questo per un determinato scopo. La differenza principale tra le due tipologie è relativa alle richieste per la partecipazione. Nella tipologia a) possono partecipare tutti con le procedure di prova, che sono normalmente utilizzate in laboratorio, mentre nella tipologia b) la partecipazione richiede l'utilizzo di una procedura di misura ben definita nel caso della determinazione delle prestazioni caratteristiche di un metodo/procedura di prova e l'utilizzo di metodi basati su principi chimico fisici diversi, la dimostrazione della competenza e la dichiarazione di un'incertezza obiettivo nel caso dell'assegnazione dei valori a un materiale di riferimento.

### **Comparabilità metrologica**

Comparabilità tra i risultati di misura, per grandezze di una stessa specie, che sono caratterizzati da riferibilità metrologica a uno stesso riferimento (VIM3:2008)

### **Compatibilità metrologica**

Proprietà di un insieme di risultati di misura di un dato misurando, per cui il valore assoluto della differenza di una qualsiasi coppia di valori misurati, derivanti da due risultati di misura differenti, è minore di un certo multiplo dell'incertezza tipo associata a tale differenza (VIM3:2008)

### **Conferma metrologica**

Insieme di operazioni richieste per garantire che un'apparecchiatura per misurazione sia conforme ai requisiti per l'utilizzazione prevista (ISO 10012:2004)

Nota 1- la conferma metrologica generalmente comprende: la taratura e la verifica; ogni aggiustamento o riparazione necessaria e la conseguente nuova taratura; il confronto con i requisiti metrologici per l'utilizzo previsto dell'apparecchiatura; ogni sigillatura e l'etichettatura richiesta

### **Curva di taratura**

Rappresentazione della relazione tra indicazione e corrispondente valore misurato di una grandezza (VIM3:2008)

### **Giustezza di misura**

Grado di concordanza tra la media di un numero infinito di valori misurati ripetuti e un valore di riferimento (VIM3:2008)

### **Incetenza di misura**

parametro non negativo che caratterizza la dispersione dei valori che sono attribuiti a un misurando, sulla base delle informazioni utilizzate (VIM3:2008)

### **Incetenza di misura obiettivo**

incetenza di misura specificata in forma di limite superiore e stabilita sulla base dell'utilizzo previsto dei risultati di misura (VIM3:2008)

### **Incetenza estesa**

Prodotto di un'incetenza tipo composta e di un fattore maggiore di 1 (VIM3:2008)

### **Incetenza tipo**

Incetenza di misura espressa come scarto tipo (VIM3:2008)

### **Incetenza tipo composta**

---

Incertezza tipo che si ottiene impiegando le singole incertezze tipo associate alle grandezze di ingresso del modello di misura (VIM3:2008)

**Incertezza tipo relativa**

Incertezza tipo divisa per il valore assoluto del valore misurato di una grandezza (VIM3:2008)

**Intervallo di misura (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 (VIM3:2008)

**Intervallo di certificazione**

Intervallo di concentrazione, per il quale l'analizzatore è stato approvato e certificato

**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  $\beta$  la probabilità di decidere erroneamente che il componente osservato in una materiale è assente, essendo stabilito che deve essere  $\alpha$  la probabilità di dichiararne erroneamente la presenza (VIM3:2008)

**Materiale di riferimento**

Materiale sufficientemente omogeneo e stabile rispetto a una proprietà specificata, che si è stabilito essere idoneo per l'utilizzo previsto in una misurazione o nell'esame di proprietà classificatorie (VIM3:2008)

**Materiale di riferimento certificato**

materiale di riferimento accompagnato da un documento rilasciato da un organismo di confacente autorità, nel quale sono riportati i valori di una o più proprietà specificate, con le corrispondenti incertezze, riferibilità e rintracciabilità, definite impiegando procedure valide (VIM3:2008)

**Metodo di misura**

Descrizione generale dell'organizzazione logica delle operazioni messe in atto in una misurazione (VIM3:2008)

**Misurando**

grandezza che si intende misurare (VIM3:2008)

**Particolato atmosferico**

insieme di particelle disperse in atmosfera, solide e liquide, con diametro compreso tra qualche nanometro (nm) e decine/centinaia di micrometri ( $\mu\text{m}$ )

**PM<sub>10</sub>**

frazione di particolato raccolta da un sistema di campionamento tale per cui le particelle con diametro aerodinamico uguale a 10  $\mu\text{m}$  sono campionate con efficienza del 50%

**PM<sub>2,5</sub>**

frazione di particolato raccolta da uno specifico sistema di campionamento tale per cui le particelle con diametro aerodinamico uguale a 2,5  $\mu\text{m}$  sono campionate con efficienza del 50%

**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 (VIM3:2008)

---

### **Procedura di misura**

descrizione dettagliata di una misurazione eseguita in conformità a uno o più principi di misura e a un determinato metodo di misura, fondata su un modello di misura e comprendente tutti i calcoli necessari per ottenere un risultato di misura (VIM3:2008)

### **Procedura di misura di riferimento**

Procedura di misura considerata capace di fornire risultati di misura idonei per i seguenti utilizzi diversi: la valutazione della giustezza di valori misurati di una grandezza ottenuti applicando altre procedura di misura a grandezze della stessa specie; la taratura; la caratterizzazione di materiali di riferimento (VIM3:2008)

### **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 (VIM3:2008)

### **Riferibilità metrologica**

proprietà di un risultato di misura per cui esso è posto in relazione a un riferimento attraverso una documentata catena ininterrotta di tarature, ciascuna delle quali contribuisce all'incertezza di misura (VIM3:2008)

### **Ripetibilità di misura**

precisione di misura ottenuta in condizioni di ripetibilità (VIM3:2008)

### **Riproducibilità di misura**

precisione di misura ottenuta in condizioni di riproducibilità (VIM3:2008)

### **Scarto tipo**

Per una serie di n misure della grandezza, il parametro s che caratterizza la dispersione dei risultati è data dalla formula :

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

$x_i$  è il risultato della i<sup>esima</sup> misura e  $\bar{x}$  è la media aritmetica degli n risultati

### **Scostamento di misura**

stima di un errore di misura sistematico (VIM3:2008)

### **Stabilità**

Attitudine di uno strumento di misura a mantenere le proprie caratteristiche metrologiche costanti nel tempo (VIM3:2008)

### **Taratura**

operazione eseguita in condizioni specificate, che in una prima fase stabilisce una relazione tra i valori di una grandezza, con le rispettive incertezze di misura, forniti da campioni di misura, e le corrispondenti indicazioni, comprensive delle incertezze di misura associate, e in una seconda fase usa queste informazioni per stabilire una relazione che consente di ottenere un risultato di misura a partire da un'indicazione (VIM3:2008)

### **Verifica**

messa a disposizione dell'evidenza oggettiva che un dato elemento soddisfa uno o più requisiti specificati (VIM3:2008)

### **Validazione**

Verifica, nella quale i requisiti specificati sono adeguati a un utilizzo previsto (VIM3:2008)

---

**Appendice 2: Protocolli dei circuiti interlaboratorio  
organizzati da ISPRA per le misure della qualità dell'aria**



**ISPRA**

Istituto Superiore per la Protezione  
e la Ricerca Ambientale

ARPA/APPA

**Circuito di Interconfronto - ISPRA ICxxx  
"Misure della frazione PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub> di materiale  
particolato nell'aria ambiente"**

**PROTOCOLLO**

*Organizzato da:*

*ISPRA - Servizio di Metrologia Ambientale*

*ARPA/APPA*

## Indice:

Sezione	TITOLO	pagina
1	Descrizione e scopo	3
1.1	Finalità dei Circuiti di Interconfronto di Misure in campo della frazione PM <sub>10</sub> di materiale particolato nell'aria ambiente	3
1.2	Natura del confronto	4
2	Destinatari	4
3	Regole generali	4
4	Calendario attività	5
5	Siti di Prova e parametri sotto misura	6
6	Modalità di esecuzione delle prove	6
7	Scheda dei risultati	7
8	Elaborazione statistica e valutazione dei risultati	8
9	Rapporto conclusivo	8
10	Informazioni sulla riservatezza	8
11	Costi	8
12	Documenti di riferimento	8

### 1) Descrizione e scopo

Il presente circuito rientra nell'ambito delle attività della Rete di Referenti AREA-A per il Supporto a ISPRA per l'organizzazione di circuiti di interconfronto (ex GTP - Gruppo Tecnico Permanente) finalizzato alla comparabilità dei dati ambientali sul territorio nazionale e rientra nelle attività pianificate nell'anno 201X.

#### 1.1 Finalità dei Circuiti di Interconfronto di Misure della frazione PM<sub>10</sub> di materiale particolato nell'aria ambiente

Lo scopo principale di tali interconfronti è quello di fornire ai partecipanti strumenti obiettivi per la determinazione delle grandezze richieste e la dimostrazione d'affidabilità dei dati di misura da essi prodotti, confrontandosi con le prestazioni fornite dagli altri partecipanti, evidenziando eventuali carenze strumentali o procedurali e intraprendere le conseguenti azioni di rimedio, il tutto, nell'ottica di conseguire un miglioramento globale delle prestazioni ed una loro omogeneità sul territorio nazionale.

L'organizzazione di interconfronti di questo tipo deriva anche dalla necessità di ottemperare a quanto previsto dal D.Lgs. 13 agosto 2010 n.155 di attuazione della Direttiva 2008/50/CE che obbliga le istituzioni che gestiscono le reti di monitoraggio a partecipare a programmi di garanzia della qualità a livello nazionale.

Poiché non sono disponibili in commercio materiali di riferimento certificati per la determinazione della concentrazione in massa del PM<sub>10</sub>, l'unica possibilità per poter svolgere un interconfronto su tali misure è quella di svolgerne uno in campo.

In un interconfronto in campo possono essere comparati strumenti di misura basati su principi diversi a seconda della dotazione di ogni Agenzia, permettendo così di valutare eventuali discrepanze e di verificare l'efficacia delle procedure di QA/QC utilizzate per assicurare la qualità dei risultati di misura (taratura, manutenzione, test di tenuta, bianchi, condizionamento dei filtri, ecc.)

## 1.2 Natura del confronto

Misure della concentrazione media giornaliera di PM<sub>10</sub> (rif. D.Lgs. 155/2010) per via gravimetrica con campionatori sequenziali in accordo alla norma UNI EN12341:1999 e/o con analizzatori automatici in continuo per un periodo di tre settimane nella zona industriale di xxxxxxxx.

La partecipazione è ammessa sia con strumentazione in continuo che con campionatori sequenziali per la misura gravimetrica **purché siano strumenti utilizzati per il controllo di QA/QC nelle reti di monitoraggio.**

La scelta del sito è stata determinata da motivi tecnici legati alla presenza di diverse sorgenti di materiale particolato (area industriale, strade ad elevata percorrenza), e da motivi logistici e di sicurezza quali la disponibilità di energia elettrica e l'accesso controllato all'area di installazione dei laboratori mobili.

## 2) Destinatari

Il circuito è riservato ai laboratori delle ARPA/APPA. Potranno partecipare al circuito anche laboratori di altre istituzioni pubbliche che gestiscono reti di monitoraggio per la qualità dell'aria individuati dagli organizzatori del circuito.

**Oltre ad ISPRA e ARPA XXXXXXXX per motivi logistici potrà partecipare un solo laboratorio per ARPA/APPA,** così da consentire la partecipazione al CI del maggior numero di Agenzie.

I laboratori dovranno disporre, al momento dell'attuazione delle prove in campo, dei necessari strumenti e di personale debitamente formato e addetto a tali misure.

## 3) Regole Generali

L'adesione al circuito seguirà la seguente procedura:

1. invio da parte di ISPRA alla Rete di Referenti AREA- A (ex GTP) della scheda **Elenco dei Nominativi** unitamente al **Protocollo del CI** e alla **Scheda di Adesione**;
2. compilazione da parte dei laboratori partecipanti della **Scheda di Adesione** ricevuta dal Referente AREA - A (ex GTP) della propria Agenzia e restituzione allo stesso referente;
3. compilazione della scheda **Elenco dei Nominativi** da parte di ciascun referente AREA- A (ex GTP) con l'individuazione del laboratorio individuato, ed invio ad ISPRA (icXXX@isprambiente.it).



**Quanto previsto al punto 3 deve essere completato entro la data prevista (Sezione 4).** Ad ogni partecipante è attribuito un codice identificativo a cui saranno associati i propri risultati. Tale codice sarà noto al/ai Referente/i del laboratorio per il CI.

Il circuito di Interconfronto sarà effettuato nell'arco di 3 settimane consecutive di campionamento e misura di PM<sub>10</sub>, effettuate nei giorni dal X mese al XX mese 20xx (maggiori dettagli nella Sezione 6). Qualora per motivi imprevisti (es. mancanza di alimentazione elettrica) non sarà stato raggiunto il numero minimo di giorni previsto dalle linee guida "Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods", il campionamento potrà essere prorogato al massimo fino al XX mese 20xx.

I partecipanti effettueranno le misure secondo le indicazioni del presente protocollo e restituiranno i risultati ad ISPRA (icXXX@isprambiente.it) mediante la **Scheda dei Risultati** (Sezione 7).

Prima dell'elaborazione dei dati, gli organizzatori del circuito possono eventualmente chiedere ai laboratori partecipanti una conferma dei dati trasmessi.

Ai referenti GTP e ad ogni partecipante sarà inviata, dopo l'elaborazione dei dati, una Bozza del Rapporto Conclusivo con le valutazioni statistiche.

#### **4) Calendario attività**

<b>Entro il xx/ xx/ 20xx</b> ISPRA invia al GTP per posta elettronica il Protocollo del CI e la Scheda di Adesione e la scheda Elenco dei Nominativi
<b>xx/ xx/ 20xx</b> Data ultima di adesione al CI mediante invio ad ISPRA da parte dei Referenti del GTP dell'Elenco dei Nominativi compilato. <b><u>Sono ammessi al massimo 1 laboratorio per ARPA/APPA.</u></b>
<b>xx/ xx/ 20xx</b> Invio da parte di ISPRA ai partecipanti di informazioni di dettaglio sulla logistica
<b>xx / xx /20xx</b> Installazione dei laboratori mobili, controlli e programmazione della strumentazione e riunione preliminare con i partecipanti secondo dettaglio riportato nel protocollo.
<b>xx/ xx/ 20xx</b> Alle ore 0:02 inizio attività di campionamento e misura
<b>xx/ xx/ 20xx</b> Alle ore 23:59 termine attività di campionamento e misura
<b>xx/ xx/ 20xx</b> Smontaggio laboratori mobili e rientro alle proprie sedi
<b>xx/ xx/ 20xx</b> Termine per la trasmissione ad ISPRA (icXXX@isprambiente.it) da parte dei laboratori partecipanti delle schede risultati compilate.
<b>Entro mese 20xx</b> Invio della Bozza del Rapporto Conclusivo alla Rete di Referenti AREA-A ex GTP ed ai laboratori partecipanti
<b>Entro mese 20xx</b> Riunione plenaria con i laboratori, presentazione dell'elaborazione statistica e discussione dei risultati

## **5) Sito di prova e parametri sotto misura**

Il sito di prova si trova nell'area industriale di XXXXXX alla periferia sud-est della città in una zona recintata con accesso controllato.

Nel sito è presente una stazione di monitoraggio della qualità dell'aria dell'ARPA XXXXXXX e gli organizzatori metteranno a disposizione dei partecipanti l'alimentazione elettrica. Inoltre, in caso di necessità e su richiesta dei partecipanti, gli organizzatori potranno far intervenire un tecnico per risolvere eventuali problemi o per operazioni necessarie al funzionamento della strumentazione (ad es. mancanza alimentazione elettrica, cambio filtri). Ovviamente i partecipanti potranno intervenire personalmente sui propri laboratori mobili.

Il parametro oggetto dell'interconfronto è il valore di concentrazione medio giornaliero (24 h) di  $PM_{10}$  rilevato con metodo gravimetrico o con analizzatori in continuo. I laboratori potranno misurare la concentrazione media giornaliera del  $PM_{2,5}$  ed i parametri meteorologici ma tali parametri non saranno oggetto delle valutazioni dell'interconfronto. E' comunque esclusa la misura di altri parametri della qualità dell'aria (es.  $CO$ ,  $SO_2$ ,  $NO_x$ ) per evitare problemi di sovraccarico dell'alimentazione elettrica.

## **6. Modalità di esecuzione delle prove**

Il giorno x mese 20xx all'arrivo sul sito, i partecipanti effettueranno l'installazione e la messa in funzione dei laboratori mobili ed effettueranno i controlli e **le tarature della strumentazione** secondo le loro proprie procedure.

Coloro che effettueranno la misura del  $PM_{10}$  con metodo gravimetrico in accordo alla norma EN12341, dovranno effettuare il condizionamento e la pesata dei filtri bianchi, in numero necessario per la durata dell'interconfronto, **presso la propria sede** e in accordo alle proprie procedure utilizzate normalmente. Tali filtri dovranno essere conservati e trasportati sul sito di campionamento in opportuni contenitori.

Tutti i partecipanti dovranno sincronizzare l'inizio delle operazioni di campionamento e misura alle ore **00:02 del x mese 20xx**. La fase di campionamento e misura durerà 3 settimane consecutive e terminerà il giorno **2x mese 20xx alle ore 23:59**. Il xx mese si procederà alla smontaggio dei laboratori mobili e si effettuerà una riunione tecnica per la verifica di eventuali problemi riscontrati durante l'interconfronto. Qualora per motivi imprevisti (es. mancanza di alimentazione elettrica) non sarà stato raggiunto il numero minimo di giorni previsto dalle linee guida "*Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods*", il campionamento potrà essere prorogato al massimo fino al 30 novembre 20xx.

I filtri campionati dovranno essere conservati in idonei contenitori e dovranno essere condizionati e pesati presso la propria sede di appartenenza.

I partecipanti all'interconfronto devono utilizzare i metodi e gli strumenti di misura usualmente adottati sia per l'analisi e la validazione dei dati che per la valutazione dell'incertezza (D. Lgs. 155/2010 e Direttiva 2008/50/CE).

Tutti i risultati **dovranno essere corredati del valore di incertezza**; inoltre dovrà essere fornita una descrizione dettagliata delle modalità di valutazione dell'incertezza associata.

Ulteriori dettagli sulle modalità di esecuzione delle misure e sulla logistica saranno forniti ai partecipanti in un documento *ad hoc* e discussi nell'ambito della riunione preliminare del x novembre 20xx.

## **7) Scheda dei Risultati**

La scheda dei risultati sottoforma di file Excel (ad esempio LAB-02.xls) sarà resa disponibile in un'area riservata del web ISPRA, con accesso limitato tramite username e password. Le istruzioni circa le modalità di accesso saranno fornite prima dell'avvio del circuito.

Il file Excel è composto da sei (6) fogli in cui la parte di colore verde viene compilata dall'organizzatore e la parte in colore giallo/arancione viene compilata dal Laboratorio partecipante. La struttura della scheda è la seguente:

1. **Foglio 1** - "Generalità" del Laboratorio partecipante: viene compilato principalmente dall'organizzatore, per un riscontro sull'esattezza dei dati inviati; i partecipanti possono apportare eventuali correzioni se necessario. Viene inoltre assegnato il codice identificativo del Laboratorio partecipante;
2. **Foglio 2** - "Misure PM10" per il parametro indagato riportare: per ogni giorno di campionamento i risultati del valore della concentrazione media giornaliera (24 h) di PM<sub>10</sub> e il valore d'incertezza estesa associato.
3. **Foglio 3** - "Procedure di Misura": il partecipante deve fornire una breve descrizione della metodica analitica utilizzata, compilando, ove applicabile, i campi riportati.
4. **Foglio 6** - "Incertezza": contiene un campo da compilare a cura del laboratorio con informazioni circa la modalità di calcolo dell'incertezza di misura (metodo, fattore di copertura, etc.);

Le Schede Risultati vanno rese ad ISPRA entro e non oltre il xx mese 20xx al seguente indirizzo e-mail: [icXXX@isprambiente.it](mailto:icXXX@isprambiente.it).

Le schede dovranno inoltre essere caricate sull'area web riservata seguendo le istruzioni che saranno fornite ai laboratori.

## **8) Elaborazione statistica e valutazione dei risultati**

ISPRA, in qualità di Laboratorio Nazionale di Riferimento per la Qualità dell'Aria, fornirà i valori di riferimento delle misure di PM<sub>10</sub> ottenute con metodo gravimetrico e campionatore sequenziale in accordo alla norma EN12341. Tale metodo è stato verificato in un interconfronto analogo con il Laboratorio di Riferimento Europeo per la Qualità dell'Aria del Joint Research Center della Commissione Europea (JRC-ERLAP di Ispra (VA)).

La valutazione dei risultati sarà effettuata mediante l'analisi di regressione ortogonale rispetto ai risultati di riferimento e mediante la valutazione delle incertezze tra campionatori rispetto al campionatore di riferimento di ISPRA.

Maggiori dettagli saranno forniti ai partecipanti nel corso della riunione preliminare del x mese 20xx.

## **9) Rapporto Conclusivo**

Bozza del Rapporto Conclusivo, che contiene i risultati dell'elaborazione statistica e la valutazione di accettabilità dei dati dei Partecipanti, sarà inviata per commenti ai membri della Rete di Referenti AREA-A (ex GTP) ed ai laboratori entro i termini previsti dal calendario.

## **10) Informazioni sulla riservatezza**

E' garantita la confidenzialità dei risultati in quanto ogni partecipante sarà registrato con un codice noto ad ISPRA e al Referente del laboratorio partecipante.

Le informazioni acquisite durante l'esecuzione del CI saranno trattate in modo confidenziale conformemente al Documento "Dichiarazione d'Intenti: scopi e organizzazione".

## **11) Costi**

Le spese per l'attuazione delle misure e le missioni per eventuali riunioni e per il raggiungimento della località sono a carico dei Laboratori partecipanti.

## **12) Documenti di riferimento**

1. D.Lgs. 13 agosto 2010 n.155 attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa. Pubblicato in G.U. 15/9/2010, n.216 S.O.
2. Direttiva 2008/50/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 21 maggio 2008 relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa.
3. UNI EN 12341:2001 Qualità dell'aria - Determinazione del particolato in sospensione PM<sub>10</sub> - Metodo di riferimento e procedimento per prove in campo atte a dimostrare l'equivalenza dei metodi di misurazione rispetto al metodo di riferimento
4. UNI EN 14907:2005 Qualità dell'aria ambiente - Metodo normalizzato di misurazione gravimetrico per la determinazione della frazione massica PM<sub>2,5</sub> del particolato in sospensione
5. *Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods*, EC Working group on Guidance to the Demonstration of equivalence, January 2010. <http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/pdf/equivalence.pdf>
6. ISO-Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement,1995.
7. ISO/IEC 17043:2010 Conformity assessment - General requirements for proficiency testing.
8. ISO 13528:2005(E): "Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons".

Per ogni ulteriore chiarimento, fare riferimento a:

Per ISPRA

Damiano Centioli - tel 06.50071

icXXX@isprambiente.it

Per ARPA XXXXXXXXXXXX



**ISPRA**  
Istituto Superiore per la Protezione  
e la Ricerca Ambientale



ARPA/APPA

**Circuito di Interconfronto - ISPRA ICOxx  
"Misure delle concentrazioni NO, NO<sub>2</sub> ed O<sub>3</sub>  
nell'aria ambiente"**

**PROTOCOLLO**

*Organizzato da:*

*ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e Ricerca Ambientale  
Servizio di Metrologia Ambientale*

*Con la collaborazione di:*

*JRC - European Commission*

*Institute for Environment and Sustainability (IES)*

*Climate Change and Air Quality Unit*

*European Reference Laboratory for Air Pollution (ERLAP)*

*ARPA/APPA*

## Indice:

Sezione	TITOLO	pagina
1	Descrizione e scopo	3
1.1	Finalità dei Circuiti di Interconfronto di Misure in campo degli inquinanti gassosi nell'aria ambiente	3
1.2	Natura del confronto	4
2	Destinatari	4
3	Regole generali	4
4	Calendario attività	5
5	Parametri misurati e campioni di prova	6
6	Modalità di esecuzione delle prove	8
7	Scheda dei risultati	9
8	Elaborazione statistica e valutazione dei risultati	10
9	Rapporto conclusivo	11
10	Informazioni sulla riservatezza	11
11	Costi	11
12	Documenti di riferimento	12
	Appendice	13

### 1) Descrizione e scopo

Il presente circuito rientra nell'ambito delle attività della Rete di Referenti AREA-A per il Supporto a ISPRA per l'organizzazione di circuiti di interconfronto (ex GTP - Gruppo Tecnico Permanente) finalizzato alla comparabilità dei dati ambientali sul territorio nazionale e rientra nelle attività pianificate nel periodo 201X-201X.

#### 1.1 Finalità dei Circuiti di Interconfronto di Misura delle concentrazioni di inquinanti gassosi nell'aria ambiente

Lo scopo principale di tali interconfronti è quello di fornire ai partecipanti strumenti obiettivi per la determinazione delle grandezze richieste e la dimostrazione d'affidabilità dei dati di misura da essi prodotti, confrontandosi con le prestazioni fornite dagli altri partecipanti, evidenziando eventuali carenze strumentali o procedurali e intraprendere le conseguenti azioni di rimedio, il tutto, nell'ottica di conseguire un miglioramento globale delle prestazioni ed una loro omogeneità sul territorio nazionale.

L'organizzazione di interconfronti di questo tipo deriva dalla necessità di ottemperare a quanto previsto dal D.Lgs. 13 agosto 2010 n.155 di attuazione della Direttiva 2008/50/CE che obbliga le istituzioni che gestiscono le reti di monitoraggio a partecipare a programmi di garanzia della qualità a livello nazionale.

In un interconfronto su tali parametri, effettuato su un banco di prova in condizioni controllate, possono essere comparati strumenti di misura diversi a seconda della dotazione di ogni Agenzia, permettendo così di valutare eventuali discrepanze e di verificare l'efficacia



delle procedure di QA/QC utilizzate per assicurare la qualità dei risultati di misura (taratura, controlli, manutenzione, gestione di miscele gassose di riferimento, ecc.).

Inoltre la partecipazione all'interconfronto permette di condividere il know-how e le esperienze tra i laboratori partecipanti.

## 1.2 Natura del confronto

Questo interconfronto si svolgerà presso la sede del Laboratorio di Riferimento Europeo per l'Inquinamento Atmosferico JRC-ERLAP di Ispra (VA) che metterà a disposizione un laboratorio dedicato a questa tipologia di interconfronti.

Oggetto del confronto saranno le misure della concentrazione media semioraria di NO, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> con analizzatori automatici in continuo che utilizzano metodi di riferimento o metodi certificati equivalenti ai sensi dell'allegato VI del D.Lgs. 155/2010. Sono esclusi metodi manuali di campionamento e misura.

E' consigliabile la partecipazione con strumentazione che sia **utilizzata per il controllo di QA/QC nelle reti di monitoraggio.**

Ulteriori dettagli sono riportati nel successivo paragrafo n. 5.

## 2) Destinatari

Il circuito è riservato ai laboratori delle ARPA/APPA. Potranno partecipare al circuito anche laboratori di altre istituzioni pubbliche che gestiscono reti di monitoraggio per la qualità dell'aria individuati dagli organizzatori del circuito.

**Oltre ad ISPRA per motivi logistici potranno partecipare solo 16 laboratori, un solo laboratorio per ARPA/APPA,** così da consentire la partecipazione al CI del maggior numero di Agenzie. **L'iscrizione verrà effettuata in base all'ordine cronologico di arrivo delle schede di adesione.** Chi avrà aderito dopo l'ultimo posto utile sarà inserito in una lista di riserva in caso di rinuncia di altri laboratori.

I laboratori dovranno disporre, al momento dell'attuazione delle prove, dei necessari strumenti e di personale debitamente formato e addetto a tali misure.

## 3) Regole Generali

L'adesione al circuito seguirà la seguente procedura:

1. invio da parte di ISPRA alla Rete di Referenti AREA- A (organizzazione circuiti interlaboratorio) della scheda **Elenco dei Nominativi** unitamente al **Protocollo del CI** e alla **Scheda di Adesione comprensiva di allegato per dati anagrafici per l'accesso al JRC;**
2. compilazione da parte dei laboratori partecipanti della **Scheda di Adesione comprensiva di allegato per dati anagrafici per l'accesso al JRC** ricevuta dal Referente AREA - A della propria Agenzia e restituzione allo stesso referente;
3. invio da parte di ISPRA alla Rete di Referenti AREA- A (organizzazione circuiti interlaboratorio) della scheda **Elenco dei Nominativi** unitamente al **Protocollo del CI** e alla **Scheda di Adesione comprensiva di allegato per dati anagrafici per l'accesso al JRC;**

4. compilazione da parte dei laboratori partecipanti della **Scheda di Adesione comprensiva di allegato per dati anagrafici per l'accesso al JRC** ricevuta dal Referente AREA - A della propria Agenzia e restituzione allo stesso referente;
5. compilazione della scheda **Elenco dei Nominativi** da parte di ciascun referente AREA-A con i riferimenti del laboratorio individuato, ed invio ad ISPRA (ic0xx@isprambiente.it) unitamente ai documenti di cui al punto 2.

**Quanto previsto al punto 3 deve essere completato entro la data prevista (Sezione 4).** Ad ogni partecipante è attribuito un codice identificativo a cui saranno associati i propri risultati. Tale codice sarà noto al/ai Referente/i del laboratorio per il CI.

Il circuito di Interconfronto sarà effettuato nei giorni dal XX mese al XX mese 201X (maggiori dettagli nella Sezione 6).

I partecipanti effettueranno le misure secondo le indicazioni del presente protocollo e restituiranno i risultati ad ISPRA (area web ed ic0XX@isprambiente.it) mediante la **Scheda dei Risultati** (Sezione 7).

Prima dell'elaborazione dei dati, gli organizzatori del circuito possono eventualmente chiedere ai laboratori partecipanti una conferma dei dati trasmessi.

Alla Rete di Referenti AREA-A e ad ogni partecipante sarà inviata, dopo l'elaborazione dei dati, una Bozza del Rapporto Conclusivo con le valutazioni statistiche.

#### **4) Calendario attività**

<b>Entro il XX/ XX/ 1X</b> ISPRA invia alla Rete di Referenti AREA-A per posta elettronica il Protocollo del CI e la Scheda di Adesione e la scheda Elenco dei Nominativi
<b>XX/ XX/ 1X</b> Data ultima di adesione al CI mediante invio ad ISPRA da parte dei Referenti AREA-A dell'Elenco dei Nominativi compilato. <b><u>Sono ammessi al massimo 16 laboratori, uno solo per ARPA/APPA.</u></b>
<b>XX/ XX/ 1X</b> Invio da parte di ISPRA ai partecipanti di informazioni di dettaglio sulla logistica
<b>XX/ XX/ 1X</b> Arrivo a JRC, espletamento formalità di accesso, installazione della strumentazione, condizionamento ed eventuali controlli e taratura della strumentazione
<b>XX/ XX/ 1X</b> Dalle ore 8:00 alle ore 11:00 taratura della strumentazione, riunione preliminare per descrivere le modalità di svolgimento dell'interconfronto. Alle ore 11:00 inizio attività di misura
<b>XX/ XX/ 1X</b> Alle ore 9:00 termine attività di misura, smontaggio strumentazione e rientro alle proprie sedi
<b>XX/ XX/ 1X</b> Termine per la trasmissione ad ISPRA (ic0XX@isprambiente.it) da parte dei laboratori partecipanti delle schede risultati compilate.
<b>Entro mese 201X</b> Invio della Bozza del Rapporto Conclusivo alla Rete di Referenti AREA-A ed ai laboratori partecipanti
<b>Entro mese 201X</b> Riunione plenaria con i laboratori, presentazione dell'elaborazione statistica e discussione dei risultati

## 5) Parametri misurati e campioni di prova

Oggetto del confronto saranno le misure della concentrazione media semioraria di NO, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> con analizzatori automatici in continuo che utilizzano metodi di riferimento o metodi certificati equivalenti ai sensi dell'allegato VI del D.Lgs. 155/2010.

Tutte le misure saranno effettuate nel laboratorio messo a disposizione da JRC-ERLAP, dove dovrà essere installata tutta la strumentazione necessaria per le misure. (fig.1).



*Figura n.1: laboratorio di JRC-ERLAP*

Il campione di prova sarà costituito da miscele gassose di prova contenenti gli inquinanti oggetto dello studio a 5 diversi valori di concentrazione incognita compresi nei seguenti intervalli (rappresentativi di circa il 75% del campo di misura dei metodi di riferimento descritti dalle rispettive norme EN14211:2005 e 14625:2005 [3] [4]).

Composto	NO	NO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>
Conc. min	0 nmol/mol	0 nmol/mol	0 nmol/mol
Conc. max	720 nmol/mol	200 nmol/mol	200 nmol/mol

Per ogni livello di concentrazione incognita la miscela gassosa sarà erogata per almeno 2 ore. Le miscele gassose di prova saranno generate ed erogate in continuo alternando i diversi parametri e i diversi valori di concentrazione in accordo alla sequenza riportata nella tabella n. 1. Eventuali modifiche alla sequenza di generazione delle miscele di prova saranno comunicate prima dell'avvio delle misure.

I partecipanti dovranno effettuare le misure in continuo e fornire per ogni parametro e per ogni livello di concentrazione ovvero **per ogni corsa analitica (RUN) 3 valori medi semiorari espressi in nmol/mol.**

La sequenza analitica terminerà con l'erogazione di miscele gassose contenenti sostanze interferenti per verificare la conformità degli analizzatori ai requisiti delle rispettive norme EN. I valori misurati in questa fase saranno valutati solo a titolo informativo.

Si procederà inoltre solo a titolo informativo alla verifica della strumentazione dei partecipanti con uno o più campioni di controllo all'inizio, durante ed alla fine dell'interconfronto; inoltre si procederà anche al confronto delle miscele gassose di riferimento dei partecipanti tramite la misura con un solo analizzatore di riferimento.

Tabella n.1 : programma delle sequenze analitiche

giorno	Ora di inizio	durata	parametro	Corsa analitica	Livello di concentrazione	installazione	taratura	Aria di Zero	NO	NO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>
		h						ppb	ppb	ppb	ppb
xx/x/1x	12:00	5	/			X					
xx/x/1x	8:00	3	/				X				
	11:00	1	NO-NO2-O3	RUN 1				X			
	12:00	2	NO-NO2	RUN 2	I				X		
	14:00	2	NO-NO2	RUN 3	I				X	X	
	16:00	2	O3	RUN 4	I						X
	18:00	2	NO-NO2	RUN 5	II				X		
	20:00	2	NO-NO2	RUN 6	II				X	X	
	22:00	2	O3	RUN 7	II						X
xx/x/1x	0:00	2	NO-NO2	RUN 8	III				X		
	2:00	2	NO-NO2	RUN 9	III				X	X	
	4:00	2	O3	RUN 10	III						X
	6:00	2	NO-NO2	RUN 11	IV				X		
	8:00	2	NO-NO2	RUN 12	IV				X	X	
	10:00	2	O3	RUN 13	IV						X
	12:00	2	NO-NO2	RUN 14	V				X		
	14:00	2	NO-NO2	RUN 15	V				X	X	
	16:00	2	O3	RUN 16	V						X
	18:00	2	NO-NO2-O3+interferenti	RUN 17				X			
	20:00	2	NO-NO2-O3+interferenti	RUN 18					X	X	
	22:00	2	NO-NO2-O3+interferenti	RUN 19							X
xx/x/1x	0:00	2	NO-NO2-O3+interferenti	RUN 20					X	X	
	2:00	2	NO-NO2-O3+interferenti	RUN 21				X			
	4:00	2	NO-NO2-O3+interferenti	RUN 22					X	X	
	6:00	2	NO-NO2-O3+interferenti	RUN 23							X
	8:00	1	NO-NO2-O3					X			
	9:00		FINE								

## 6. Modalità di esecuzione delle prove

Per poter accedere al Centro Comune di Ricerca i partecipanti devono essere registrati ed è **pertanto necessario inviare tutti i dati riportati nell'allegato alla Scheda di adesione per ogni singola persona che dovrà accedere**. Il permesso di ingresso verrà predisposto sulla base dei dati forniti. Inoltre, poiché tutta la strumentazione necessaria per le misure dovrà accedere dal varco doganale del JRC, è necessario predisporre un **elenco dettagliato di tutto**

**il materiale** (strumenti, PC, bombole, attrezzi ecc.) e ne deve essere riportato il valore in euro. Tale elenco dovrà essere consegnato al varco doganale. Ulteriori dettagli sulle formalità di accesso sono riportati in **appendice A1**.

Il giorno **XX mese 201x** i partecipanti, dopo aver espletato le formalità per l'accesso al Centro Comune di Ricerca, effettueranno l'installazione e la messa in funzione degli analizzatori all'interno del laboratorio messo a disposizione da JRC-ERLAP. Sarà possibile rimanere all'interno del laboratorio fino alle ore 17:00.

Ogni partecipante può decidere se tarare gli analizzatori presso la propria sede o effettuare la taratura nel laboratorio di JRC-ERLAP con i propri sistemi di taratura. In questo caso il laboratorio partecipante dovrà portarsi tutto l'occorrente per effettuare tale operazione ovvero i propri sistemi di taratura quali ad esempio fotometro primario, diluizione dinamica, miscele gassose in bombole a bassa concentrazione, eventuali sistemi di aria di zero. Nel caso in cui si optasse per la taratura presso la propria sede è comunque consigliabile un controllo del corretto funzionamento degli analizzatori (ad es. con bombole a bassa concentrazione) prima dell'inizio delle misure poiché durante il trasporto e l'installazione della strumentazione possono verificarsi problemi inattesi.

Dopo il periodo di condizionamento i partecipanti potranno effettuare i controlli e **le tarature della strumentazione** in modo autonomo e secondo le loro proprie procedure fino alle ore **11:00 del xx mese**.

Nel corso della **mattina del xx mese**, prima dell'inizio delle misure, sarà effettuata una breve riunione tecnica preliminare sulle modalità di esecuzione delle misure, sulla logistica presso il JRC e per illustrare il funzionamento dell'area web dove caricare i risultati.

Per ogni corsa analitica riportata nella tabella n.1, i risultati delle misure dovranno essere espressi come valori medi semiorari (su 30 minuti) in nmol/mol. Ogni partecipante essendo responsabile della corretta acquisizione dei valori misurati e del salvataggio degli stessi può utilizzare il sistema di acquisizione dati che ritiene opportuno.

Tuttavia prima dell'inizio delle misure tutti i partecipanti dovranno sincronizzare gli orologi dei sistemi d'acquisizione dati con l'orologio degli organizzatori per evitare uno sfasamento dei dati e per garantire la confrontabilità dei dati nel tempo.

Gli organizzatori dell'interconfronto non metteranno a disposizione nessun sistema d'acquisizione dati.

Le operazioni di misura inizieranno alle ore **11:00 del xx mese 201x** e continueranno senza interruzioni fino al giorno **xx mese 201x alle ore 9:00**. Per ogni corsa analitica sarà generata ed erogata per 2 ore una miscela gassosa campione contenente gli inquinanti oggetto dell'interconfronto ad un dato valore di concentrazione incognita. Per ogni corsa analitica dovranno essere restituiti 3 valori di concentrazione media semioraria scartando i primi 30 minuti considerati necessari alla stabilizzazione della miscela gassosa generata. Tutti i risultati dovranno essere inseriti nella Scheda dei Risultati di cui al paragrafo 7.

Al termine delle misure il **xx mese 201x alle ore 9:00** si procederà ad eventuali controlli (facoltativi) sulla strumentazione ed allo smontaggio della stessa per il rientro nelle proprie sedi.

Tutti i risultati **dovranno essere corredati del valore di incertezza**; inoltre dovrà essere fornita una descrizione delle modalità di valutazione dell'incertezza associata.

Ulteriori dettagli sulle modalità di esecuzione delle misure e **sulla logistica** saranno forniti ai partecipanti in un documento *ad hoc* e discussi nell'ambito della riunione preliminare del xx mese 201x.

## **7) Scheda dei Risultati**

La scheda dei risultati sottoforma di file Excel (ad esempio LAB-02.xls) sarà resa disponibile in un'area riservata del web ISPRA, con accesso limitato tramite username e password. Le istruzioni circa le modalità di accesso saranno fornite prima dell'avvio del circuito.

Il file Excel è composto da sei (7) fogli in cui la parte di colore verde viene compilata dall'organizzatore e la parte in colore giallo/arancione viene compilata dal Laboratorio partecipante. La struttura della scheda è la seguente:

5. Foglio 1 - "Generalità" del Laboratorio partecipante: viene compilato principalmente dall'organizzatore, per un riscontro sull'esattezza dei dati inviati; i partecipanti possono apportare eventuali correzioni se necessario. Viene inoltre assegnato il codice identificativo del Laboratorio partecipante;
6. Foglio 2 - "Misure NO" per il parametro indagato riportare: per ogni corsa analitica i 3 risultati del valore della concentrazione media semioraria di NO e il valore d'incertezza estesa associato.
7. Foglio 3 - "Misure NO<sub>2</sub>" per il parametro indagato riportare: per ogni corsa analitica i 3 risultati del valore della concentrazione media semioraria di NO<sub>2</sub> e il valore d'incertezza estesa associato.
8. Foglio 4 - "Misure O<sub>3</sub>" per il parametro indagato riportare: per ogni corsa analitica i 3 risultati del valore della concentrazione media semioraria di O<sub>3</sub> e il valore d'incertezza estesa associato.
9. Foglio 5 e Foglio 6- "Procedure di Misura NO<sub>x</sub>" e "Procedure di Misura O<sub>3</sub>": il partecipante deve fornire una breve descrizione delle metodiche analitiche utilizzate, compilando, ove applicabile, i campi riportati.
10. Foglio 7 - "Incertezza": contiene un campo da compilare a cura del laboratorio con informazioni circa la modalità di calcolo dell'incertezza di misura (metodo, fattore di copertura, etc.);

Le Schede Risultati vanno rese ad ISPRA entro e non oltre il xx mese 201x al seguente indirizzo e-mail: [icOxx@isprambiente.it](mailto:icOxx@isprambiente.it).

Le schede dovranno inoltre essere caricate sull'area web riservata seguendo le istruzioni che saranno fornite ai laboratori.

## **8) Elaborazione statistica e valutazione dei risultati**

I valori di riferimento delle concentrazioni di NO, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> delle miscele gassose di prova saranno forniti a cura degli organizzatori.

La valutazione dei risultati forniti dai partecipanti sarà effettuata in accordo alle norme ISO 13528:2005 [6] ed ISO17043:2010 [7]. Le prestazioni dei laboratori saranno valutate mediante l'indice Z'-score e l'indice En per ogni parametro e per ogni livello di concentrazione.

I dati di misura forniti dai laboratori partecipanti saranno sottoposti a elaborazioni statistiche di base. La valutazione dell'accettabilità dei dati di ciascun laboratorio sarà effettuata sulla base dei punteggi di z'-score e En-score [3][4], calcolati rispettivamente secondo l'Equazione 1 e 2. La valutazione secondo En-score sarà eseguita per i laboratori che riporteranno le informazioni circa l'incertezza associata ai loro risultati.

### z'-score

$$z' = \frac{x_i - X}{\sqrt{\hat{\sigma}_p^2 + u_x^2}} \quad (\text{Equazione 1})$$

dove:

$x_i$  = valore medio riportato dal laboratorio, relativo al misurando;

$X$  = valore di riferimento del misurando;

$\hat{\sigma}_p$  = scarto tipo obiettivo;

$u_x$  = incertezza del valore di riferimento

Lo scarto tipo obiettivo sarà calcolato in accordo alle normative di riferimento.

Vengono adottati i seguenti criteri di accettabilità degli z'-score:

	z'	≤ 2	Accettabile
2 <	z'	≤ 3	Discutibile
	z'	> 3	Non Accettabile

### En-score

$$En = \frac{\gamma_{LAB} - \gamma_{Rif}}{\sqrt{U(\gamma_{LAB})^2 + U(\gamma_{Rif})^2}} \quad (\text{Equazione 2})$$

dove:

$\gamma_{LAB}$  = valore medio riportato dal laboratorio, relativo al misurando;

$\gamma_{Rif}$  = valore di riferimento del misurando;

$U(\gamma_{LAB})$  = incertezza estesa (k=2) associata al valore medio riportato dal laboratorio;

$U(\gamma_{Rif})$  = incertezza estesa (k=2) associata al valore di riferimento del misurando.

Per valori assoluti di En-score superiori a 1 le misure dei laboratori partecipanti sono considerate discutibili/inaccettabili, mentre per valori ≤ 1 le misure sono valutate accettabili.

I valori misurati durante l'erogazione di miscele gassose contenenti sostanze interferenti saranno valutati a solo scopo informativo per verificare la conformità degli analizzatori ai requisiti delle rispettive norme EN.

Maggiori dettagli saranno forniti ai partecipanti nel corso della riunione preliminare del xx mese 201x.

## **9) Rapporto Conclusivo**

Bozza del Rapporto Conclusivo, che contiene i risultati dell'elaborazione statistica e la valutazione di accettabilità dei dati dei Partecipanti, sarà inviata per commenti ai membri della Rete di Referenti AREA-A ed ai laboratori entro i termini previsti dal calendario.

## **10) Informazioni sulla riservatezza**

E' garantita la confidenzialità dei risultati in quanto ogni partecipante sarà registrato con un codice noto ad ISPRA e al Referente del laboratorio partecipante.

Le informazioni acquisite durante l'esecuzione del CI saranno trattate in modo confidenziale conformemente al Documento "Dichiarazione d'Intenti: scopi e organizzazione".

## **11) Costi**

Le spese per l'attuazione delle misure dei singoli partecipanti (strumentazione, miscele ecc.) e le missioni per eventuali riunioni e per il raggiungimento della sede di JRC ad Ispra (VA) ed il relativo soggiorno sono a carico dei Laboratori partecipanti.

Le spese per la realizzazione dell'interconfronto e per le miscele campione sono coperte dagli organizzatori.

## **12) Documenti di riferimento**

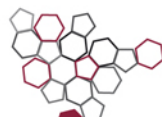
1. D.Lgs. 13 agosto 2010 n.155 attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa. Pubblicato in G.U. 15/9/2010, n.216 S.O.
2. Direttiva 2008/50/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 21 maggio 2008 relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa.
3. UNI EN 14211:2005 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di diossido di azoto e monossido di azoto mediante chemiluminescenza";
4. UNI EN 14625:2005 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di ozono mediante fotometria ultravioletta";
5. ISO-Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement,1995.
6. ISO 13528:2005(E): "Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons".
7. ISO/IEC 17043:2010 Conformity assessment - General requirements for proficiency testing.
8. AQUILA - N37:2008 Organisation of intercomparison exercises for gaseous air pollution for EU National Air Quality Reference Laboratories and laboratories of the WHO EURO Region

Per ogni ulteriore chiarimento, fare riferimento a:

Per ISPRA

Damiano Centioli - tel 06.50071  
ic0xx@isprambiente.it





Sistema Nazionale  
per la Protezione  
dell'Ambiente

ISPRA  
ARTA Abruzzo  
ARPA Basilicata  
ARPA Calabria  
ARPA Campania  
ARPA Emilia-Romagna  
ARPA Friuli Venezia Giulia  
ARPA Lazio  
ARPA Liguria  
ARPA Lombardia  
ARPA Marche  
ARPA Molise  
ARPA Piemonte  
ARPA Puglia  
ARPA Sardegna  
ARPA Sicilia  
ARPA Toscana  
ARPA Umbria  
ARPA Valle d'Aosta  
ARPA Veneto  
APPA Bolzano  
APPA Trento

