



Controlli di Qualità sugli analizzatori della Rete Regionale di Qualità dell'Aria

REPORT 2020

ARPA Puglia

Centro Regionale Aria

Ufficio Qualità dell'Aria di Bari

Corso Trieste 27 – Bari

Rev.	Acquisizione dati	Redazione	Verifica	Approvazione	Data
0	Dott. Lorenzo Angiuli Dott. Paolo Rosario Dambruoso Dott. Fiorella Mazzone Dott.ssa Livia Trizio	Dott.ssa Fiorella Mazzone	Dott. Lorenzo Angiuli	Ing. Vincenzo Campanaro	Gennaio 2020

Agenzia Regionale per la Prevenzione e la Protezione dell'Ambiente

Sede legale: Corso Trieste 27, 70126 Bari

Tel. 080 5460111 Fax 080 5460150

www.arpa.puglia.it

C.F. e P. IVA. 05830420724

Direzione Scientifica

Centro Regionale Aria

Corso Trieste 27, 70126 Bari

Tel. 080 5460252 Fax 080 5460200

e-mail: aria@arpa.puglia.it

INDICE

1. Introduzione	pag. 3
2. Strumentazione utilizzata	pag. 4
3. Verifiche sugli NO _x : zero/span	pag. 4
4. Verifiche sull'O ₃ : zero/span, ripetibilità e lack of fit	pag. 5
5. Verifiche sul CO: zero/span	pag. 7
6. Verifiche dei flussi degli analizzatori di PM	pag. 9
7. Verifiche sugli analizzatori di BTEX	pag.10
8. Conclusioni	pag. 11
Allegato 1	pag.17

1. Introduzione

Il manuale **ISPRA n.108/2014** “Linee guida per le attività di assicurazione/controllo qualità (QA/QC) per le reti di monitoraggio per la qualità dell’aria ambiente, ai sensi del D. Lgs. 155/10 come modificato dal D. Lgs. 250/2012”, recepito con **D.M. 30/03/2017** “Procedure di garanzia di qualità per verificare il rispetto della qualità delle misure dell’aria ambiente, effettuate nelle stazioni delle reti di misura”, prevede controlli periodici sulla strumentazione presente nelle stazioni della rete di monitoraggio durante il funzionamento. Nell’allegato 1 sono riportati: lo schema degli interventi da effettuare sulla strumentazione, la frequenza minima degli interventi, i criteri di azione e le azioni correttive 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 qualificazione e formazione del personale, da applicare agli operatori cui sono affidate le attività di controllo della qualità; b) 5.3 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 a 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.

Il Centro Regionale Aria di ARPA Puglia ha avviato le attività di controllo di qualità sulla Rete Regionale di monitoraggio di Qualità dell’Aria (RRQA) nel 2013, inizialmente con la verifica dei soli analizzatori di ossidi di azoto (NOx) e ozono (O₃) e aggiungendo successivamente i controlli sugli analizzatori di monossido di carbonio (CO) e la verifica dei flussi di campionamento degli analizzatori/campionatori di particolato atmosferico (PM10 e PM2.5).

Nel 2020 il CRA ha avviato anche le attività di calibrazione degli analizzatori di BTEX.

Dal 2016 le attività di QA/QC sono state affidate alla Ditta responsabile del servizio di manutenzione della RRQA (di seguito Manutentore). Il Centro Regionale Aria effettua, quindi, le verifiche di seconda parte.

Il report riporta i risultati delle verifiche svolte nel 2020 sugli analizzatori presenti nelle stazioni della RRQA così come definita dalla D.G.R. 2420/2013 della Regione Puglia, cioè su quelli che concorrono a definire i livelli di qualità dell’aria sul territorio regionale. Sono state inoltre effettuate verifiche anche sugli analizzatori presenti nelle centraline fisse di interesse locale, denominate “Maglie” (LE) e “Orsini” (TA) e sul laboratorio mobile di Brindisi.

Le verifiche sono state realizzate dal personale dell’Ufficio Qualità dell’Aria di Bari del Centro Regionale Aria: Lorenzo Angiuli, Paolo Rosario Dambruoso, Fiorella Mazzone e Livia Trizio.

2. Strumentazione utilizzata

Per la verifica del flusso di campionamento degli analizzatori di PM è stato utilizzato il flussimetro *TECORA-FlowCal*, dotato di certificato di taratura ACCREDIA rilasciato da *Aerometrologie* il 09.05.2019.

Per le verifiche di ZERO degli analizzatori di NOX e CO è stato impiegato:

- Generatore di aria di zero *MCZ*

Per le verifiche di ZERO degli analizzatori di O₃ è stato impiegato:

- Calibratore Teledyne *API 401* tarato da *project Automation S.p.A.* centro ACCREDIA per questa misura, in data 26/02/2020

Per le verifiche di SPAN degli analizzatori sono stati utilizzati i seguenti strumenti:

- Per l'O₃ il citato calibratore modello Teledyne *API 401*;
- Per l'NOx bombole a bassa concentrazione (circa 700 ppb), una delle quali certificata DKD;
- Per il CO bombole a bassa concentrazione (circa 15 ppm), una delle quali certificata DKD;
- Per il BTEX bombole a bassa concentrazione (circa 5 ppb di Benzene, 10 ppb di Toluene, 5 ppb di Xileni).

Per i test di Lack of Fit dell'O₃ è stato utilizzato il citato Calibratore Teledyne *API 401*.

4

3. Verifiche sugli NOX: zero/span

La norma di riferimento UNI EN 14211:2012, prevede la verifica della taratura e i controlli della ripetibilità allo zero e allo span con cadenza almeno trimestrale.

Il D.M.30/03/2017 prevede che si adottino azioni correttive se i valori superano i seguenti criteri:

- zero ≥ 4 ppb o zero ≤ -4 ppb;
- differenza tra il valore certificato e lo span letto $\geq \pm 5\%$.

Durante il 2020, ARPA ha effettuato le verifiche di seconda parte su **54 analizzatori** di NOX (51 appartenenti alla RRQA, 2 ubicati nelle stazioni di interesse locale di Maglie (LE) e Orsini (TA) e 1 sul mezzo mobile di Brindisi).

L'analizzatore presente nella centraline della RRQA denominata "Taranto - San Vito" (TA) non è stato verificato a causa di impedimenti logistici.

Dai controlli è emersa la necessità di tarare 9 strumenti a causa di un valore di span \geq del 5%, in valore assoluto, rispetto al valore certificato del gas campione utilizzato per il test.

I tecnici di ARPA hanno provveduto a richiedere al Manutentore l'intervento di manutenzione su tali strumenti. Il Manutentore ha convenuto con ARPA sulla necessità di effettuare la correzione di 8 analizzatori.

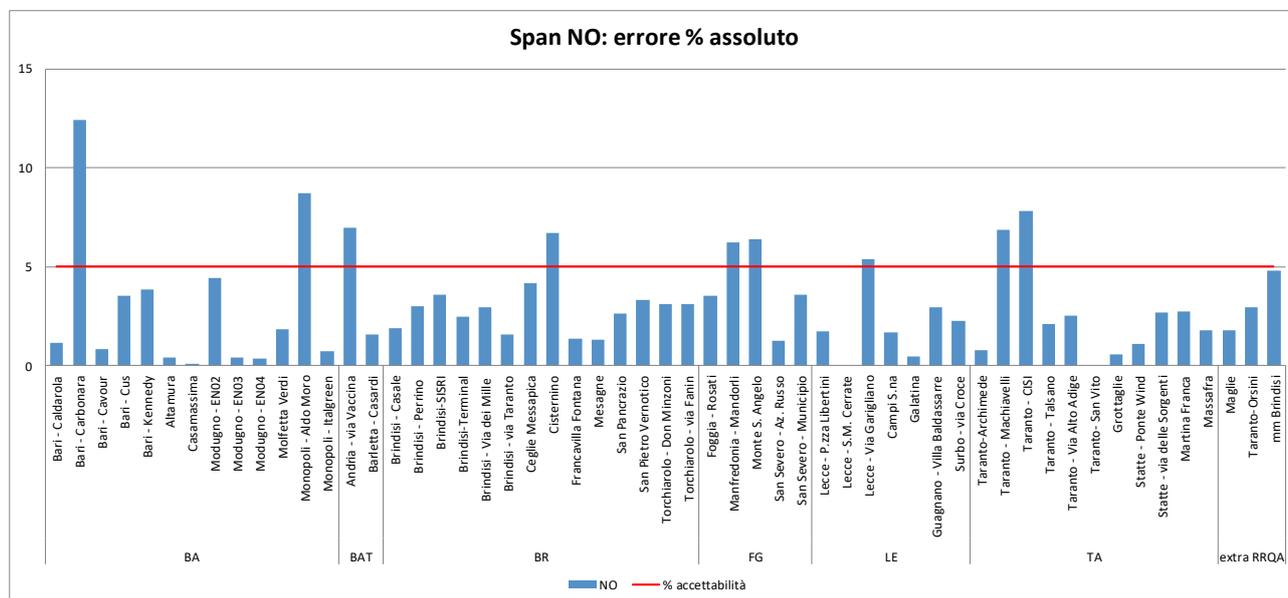


Figura 1 - Verifica span su analizzatori di NOx

4. Verifiche sull'O3: zero/span, ripetibilità e lack of fit

La norma di riferimento UNI EN 14625:2012 prevede la verifica della taratura e i controlli della ripetibilità allo zero e allo span con cadenza almeno trimestrale.

Il D.M.30/03/2017 prevede che si adottino azioni correttive se i valori superano i seguenti criteri:

- zero ≥ 4 ppb o zero ≤ -4 ppb
- differenza tra il valore certificato e lo span letto $\geq \pm 5\%$.

Durante il 2020, ARPA ha effettuato le verifiche di seconda parte su **19 analizzatori** di O3 (17 appartenenti alla RRQA, 1 installato nella stazione di interesse locale di Maglie (LE) e 1 sul laboratorio mobile di Brindisi). L'analizzatore presente nella stazione denominata "Taranto - San Vito" (TA) non è stato verificato a causa di impedimenti logistici.

Per un analizzatore è stato necessario richiedere l'intervento al Manutentore poiché si è registrato uno span $\geq 5\%$, in valore assoluto, rispetto alla concentrazione prodotta con il generatore di ozono certificato.

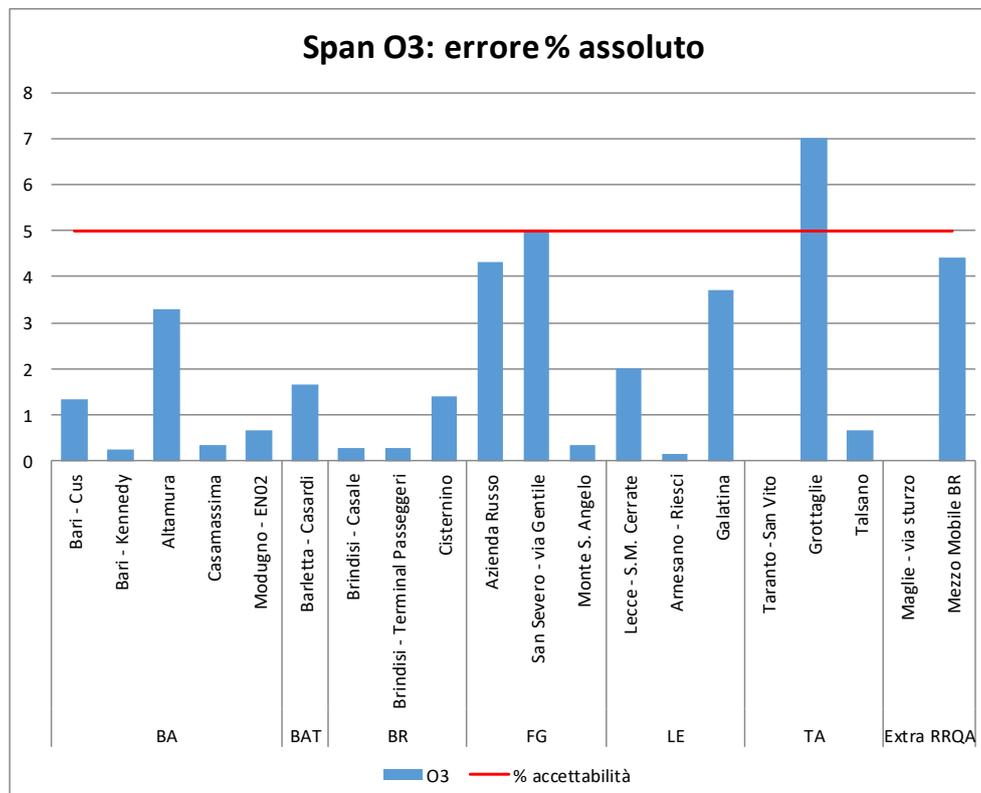


Figura 2 - Verifica span su analizzatori di O3

Il D.M. 30/03/2017 prevede che, con frequenza annuale, sia verificata la linearità della funzione di taratura (**lack of fit**) per gli analizzatori di O3.

Nel 2020 sono stati effettuati **19** test di lack of fit sugli analizzatori di O3. Da questi test è possibile calcolare il limite di Rilevabilità (LOD) degli strumenti, secondo la seguente formula:

$$LOD = 3.3 \frac{S_{r,z}}{B}$$

Dove:

$S_{r,z}$: scarto tipo di ripetibilità allo zero (nmol/mol)

B: coefficiente angolare della funzione di taratura.

Nella tabella sono riassunti i valori di LOD ottenuti dalle verifiche condotte dal personale ARPA.

Prov	Stazione	$S_{r,z}$ (nmol/mol)	B	LOD (nmol/mol)
BA	CUS	0.00	1.00	0.00
	Kennedy	0.00	1.00	0.00
	Altamura	0.00	0.95	0.00
	Casamassima	0.00	1.00	0.00
	Modugno-EN02	0.00	1.03	0.00
BAT	Casardi	0.00	1.00	0.00
BR	BR- Casale	0.15	1.01	0.49
	BR- Terminal	0.12	1.00	0.38
	Cisternino	0.21	0.98	0.71
FG	Azienda Russo	0.00	0.95	0.00
	San Severo - via Gentile	0.00	0.95	0.00
	Monte S. Angelo	0.00	1.00	0.00
LE	LE- S.M. Cerrate	0.04	0.98	0.14
	Arnesano	0.08	1.00	0.28
	Galatina	0.17	0.96	0.57
	Maglie	0.52	1.00	1.70
TA	Talsano	0.00	1.00	0.00
	Grottaglie	0.00	0.92	0.00
Mezzo Mobile BR		0.10	0.97	0.33

Tabella 1 - LOD: analizzatori di O3

5. Verifiche sul CO: zero/span

La norma di riferimento UNI EN 14626:2012 prevede la verifica della taratura e i controlli della ripetibilità allo zero ed allo span con cadenza almeno trimestrale.

Il D.M.30/03/2017 prevede che si adottino azioni correttive se i valori superano i seguenti criteri:

- zero ≥ 0.5 ppm o zero ≤ -0.05 ppm;
- differenza tra il valore certificato e lo span letto $\geq \pm 5\%$.

Durante il 2020, ARPA ha effettuato le verifiche di seconda parte su **25 analizzatori** di CO (24 appartenenti alla RRQA e 1 installato sul laboratorio mobile di Brindisi). L'analizzatore presente nella stazione "Taranto - San Vito" (TA) non è stato verificato a causa di impedimenti logistici.

Su 4 analizzatori, è stato richiesto l'intervento della ditta di manutenzione poiché si è registrato uno span > del 5%, in valore assoluto, rispetto al valore certificato.

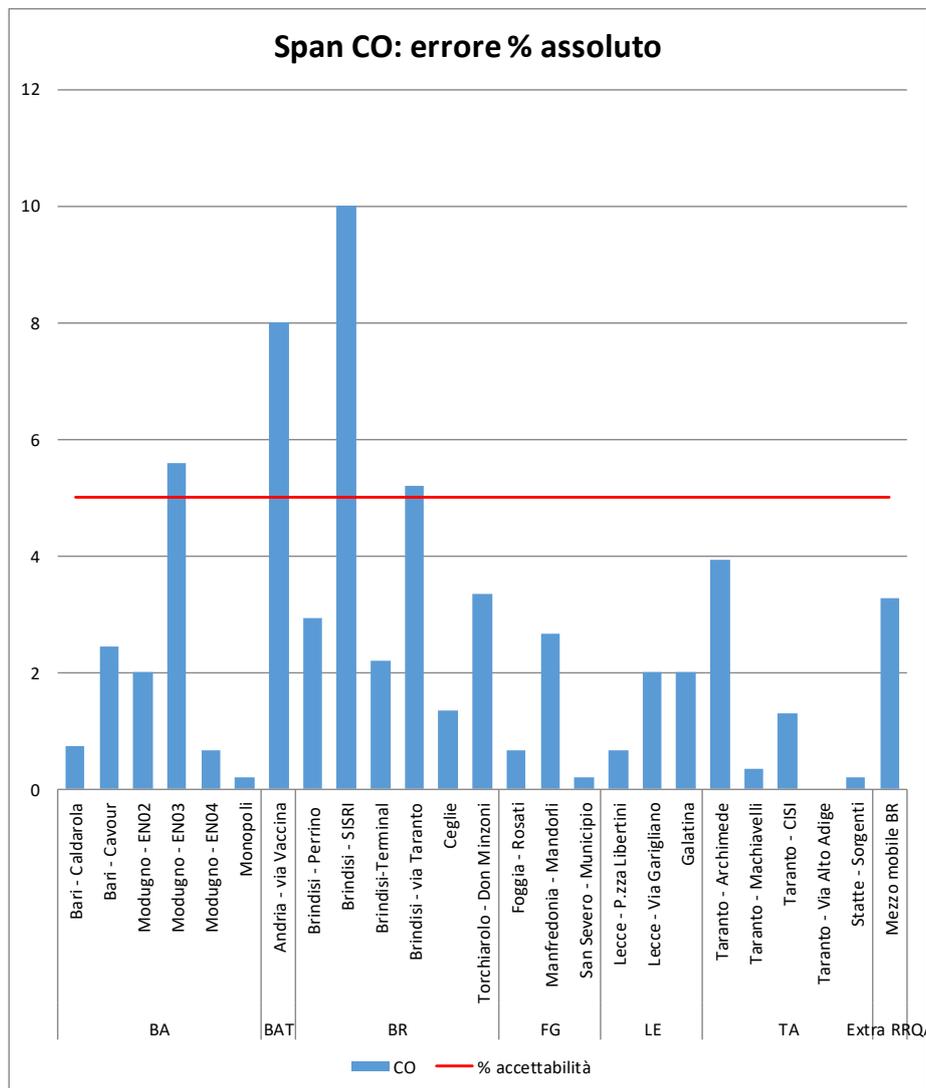


Figura 3 - Verifica span su analizzatori di CO

6. Verifiche dei flussi degli analizzatori di PM

La norma di riferimento UNI EN 12341:2014 prevede il controllo della portata degli analizzatori di polveri, con cadenza almeno trimestrale. Il D.M.30/03/2017 prescrive che si adottino azioni correttive se i valori letti superano il $\pm 5\%$ del valore certificato.

Durante il 2020, i tecnici di ARPA hanno effettuato le verifiche di seconda parte sul flusso di **52 analizzatori** di PM10 (50 appartenenti alla RRQA, 1 installato nella stazione denominata *Orsini* (TA) e 1 sul mezzo mobile di Brindisi) e **29 analizzatori** di PM2.5 (27 appartenenti alla RRQA, 1 installato nella stazione denominata *Orsini* (TA) e 1 sul laboratorio mobile di Brindisi). Da tali controlli è emersa la necessità di tarare 2 analizzatori di PM10 e 1 di PM2.5.

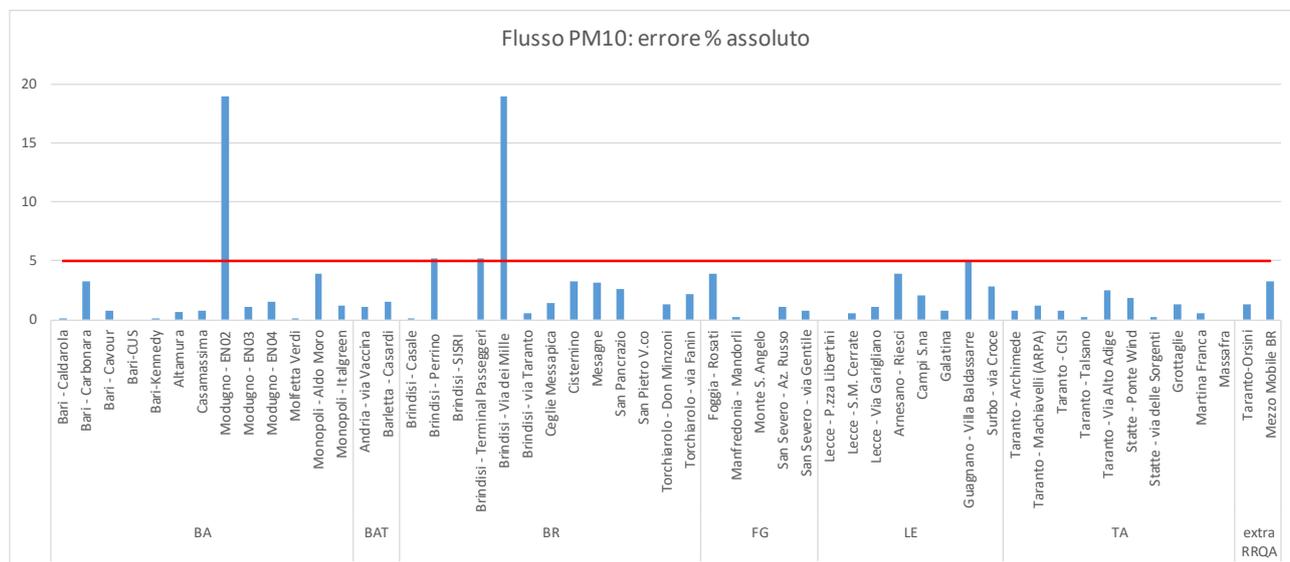


Figura 4 - Verifica flusso su analizzatori di PM10

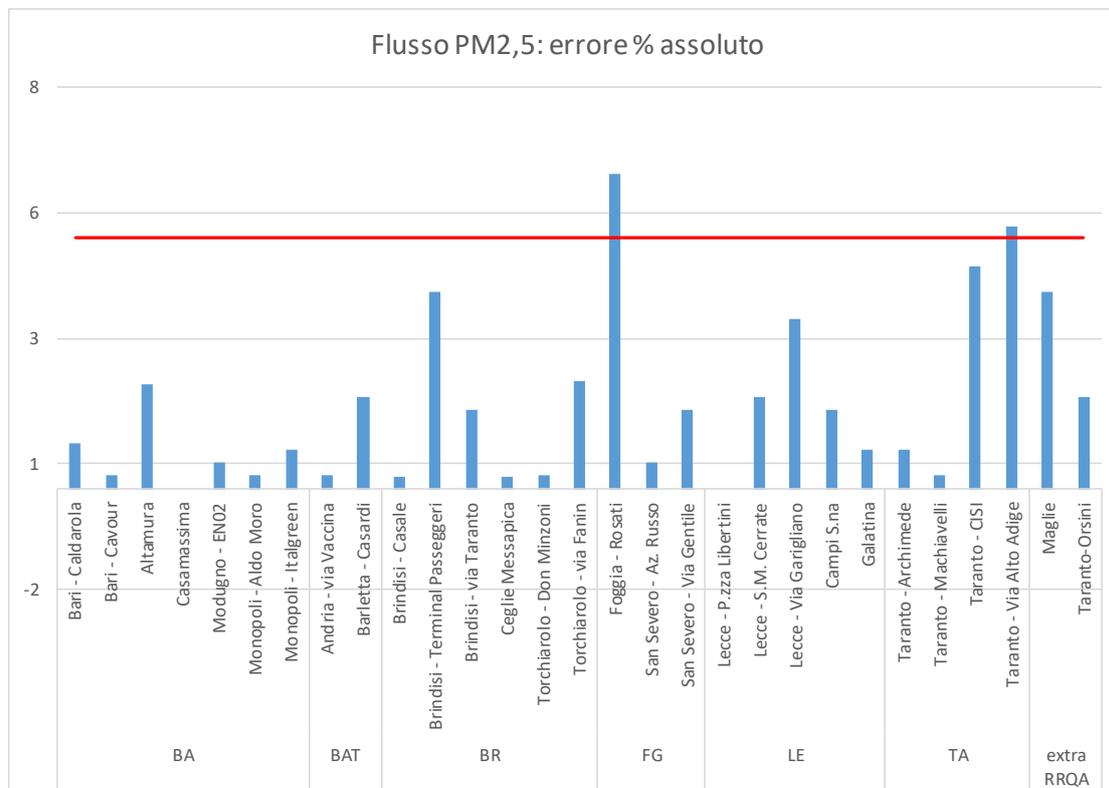


Figura 5 -Verifica flusso su analizzatori di PM2.5

7. Verifiche sugli analizzatori di BTEX

La norma di riferimento UNI EN 14662-3:2015 prevede la taratura dell'analizzatore con frequenza annuale. Il D.M.30/03/2017 prescrive che si adottino azioni correttive se i valori letti superano il $\pm 5\%$ del valore certificato.

Durante il 2020, i tecnici di ARPA hanno avviato queste verifiche sulla RRQA, effettuando verifiche di seconda parte sullo span di 3 analizzatori di BTEX.

La bombola utilizzata è stata certificata mediante bombola ACCREDIA prima di effettuare le verifiche, in modo da garantire la riferibilità metrologica delle misure.

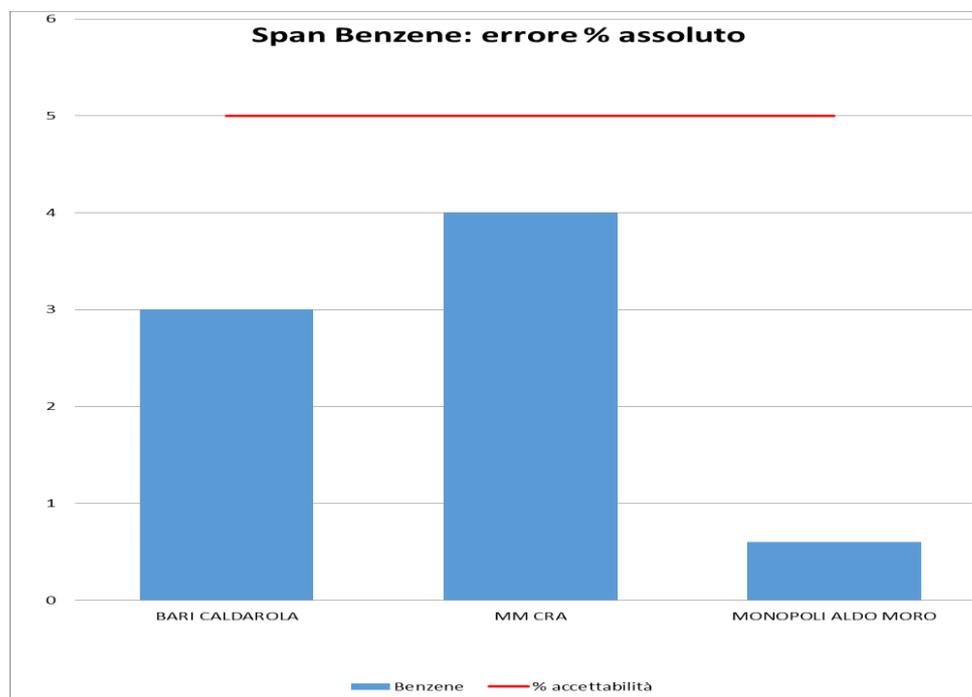


Figura 6 -Verifica span su analizzatori di BTEX

8. Conclusioni

Il Centro Regionale Aria di ARPA Puglia effettua le attività di controllo di qualità di seconda parte sulla Rete Regionale di monitoraggio di Qualità dell'Aria dal 2013. I controlli sono svolti secondo le indicazioni del manuale **ISPRA n.108/2014** "Linee guida per le attività di assicurazione/controllo qualità (QA/QC) per le reti di monitoraggio per la qualità dell'aria ambiente, ai sensi del D. Lgs. 155/10 come modificato dal D. Lgs. 250/2012" recepito con **D.M. 30/03/2017** "Procedure di garanzia di qualità per verificare il rispetto della qualità delle misure dell'aria ambiente, effettuate nelle stazioni delle reti di misura". Dal 2016, in seguito all'affidamento del servizio di manutenzione della RRQA ad una Ditta esterna, il Centro Regionale Aria effettua verifiche ispettive di seconda parte sulla RRQA.

Nel 2020 ARPA Puglia ha effettuato tali verifiche sugli analizzatori di NO_x, O₃, CO, PM₁₀, PM_{2.5} e BTEX. I grafici che seguono riportano il trend degli analizzatori verificati dal 2013 al 2020 con l'indicazione del numero di analizzatori su cui è stato necessario effettuare o richiedere interventi di taratura.

I diagrammi a torte indicano l'esito delle verifiche condotte sugli analizzatori nel 2020.

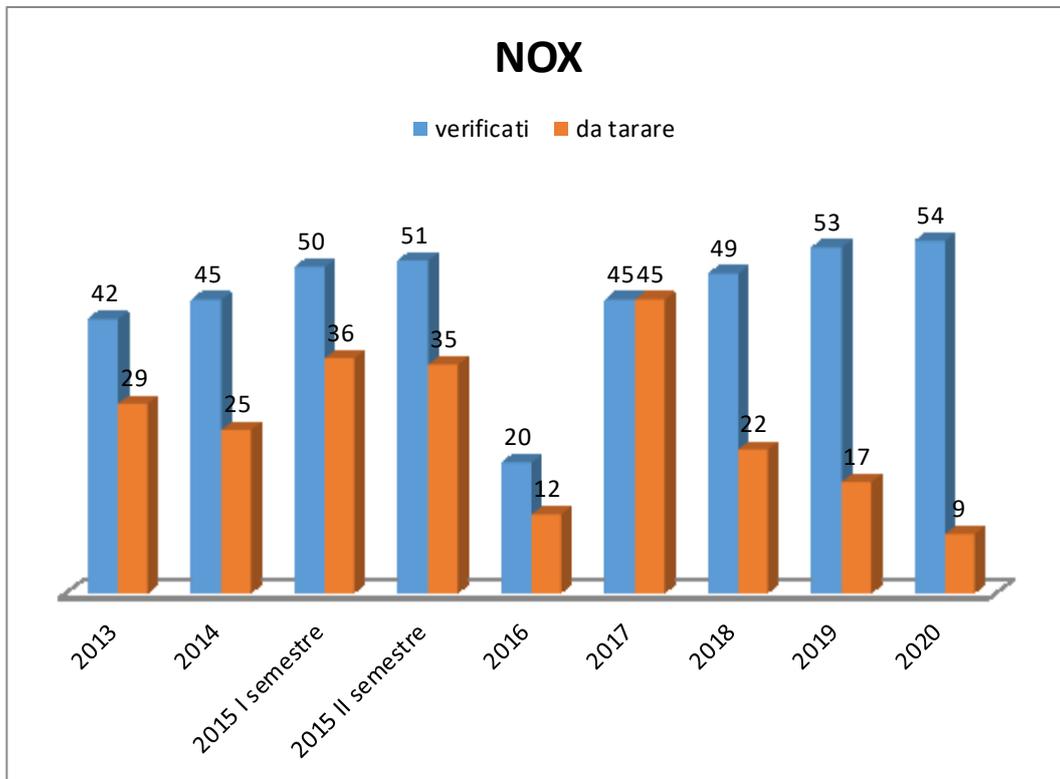


Figura 6 – 2013- 2020: numero analizzatori di NOx verificati e da tarare

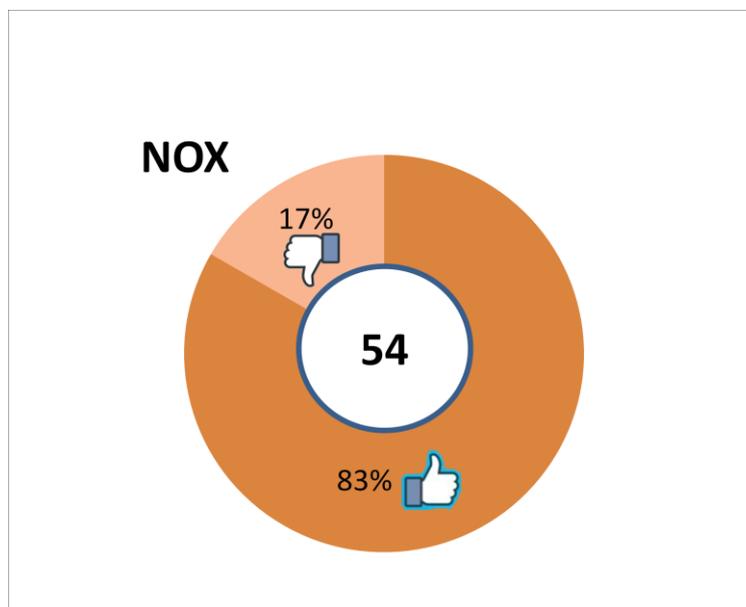


Figura 7 – Esito verifiche analizzatori NOX – anno 2020. Al centro è riportato il numero di analizzatori verificati.

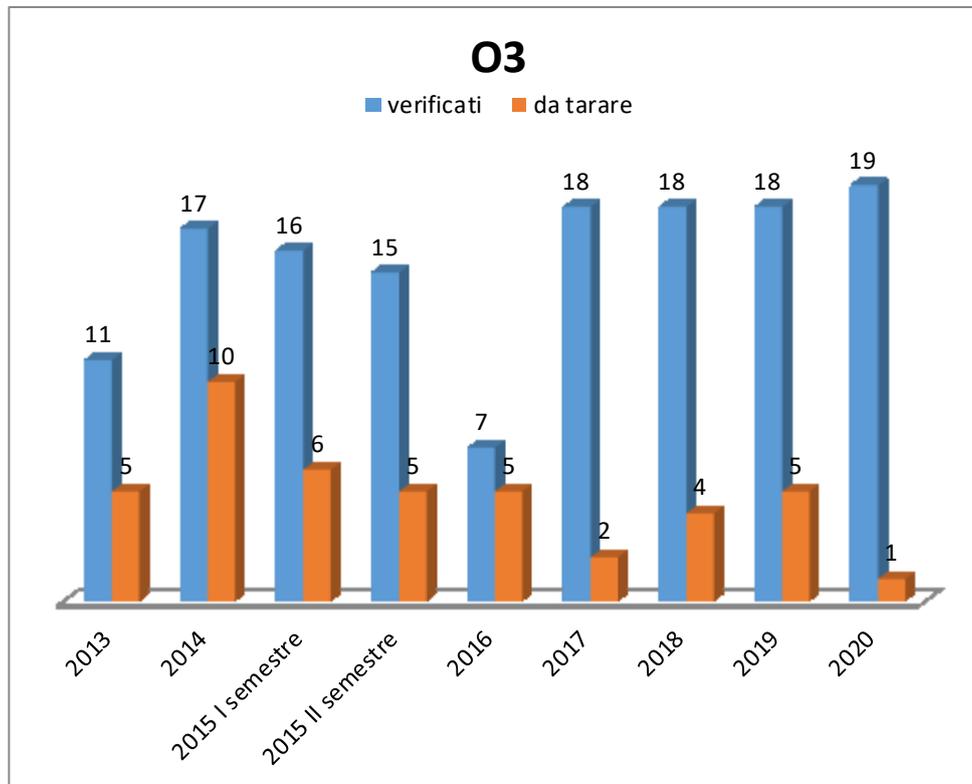


Figura 8 – 2013- 2020: numero analizzatori di O3 verificati e da tarare

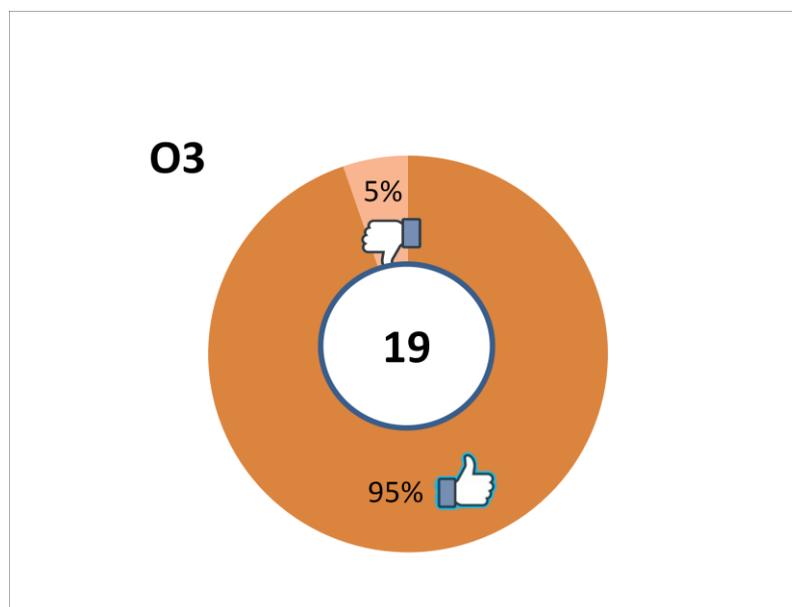


Figura 9 – Esito verifiche analizzatori O3 – anno 2020. Al centro è riportato il numero di analizzatori verificati.

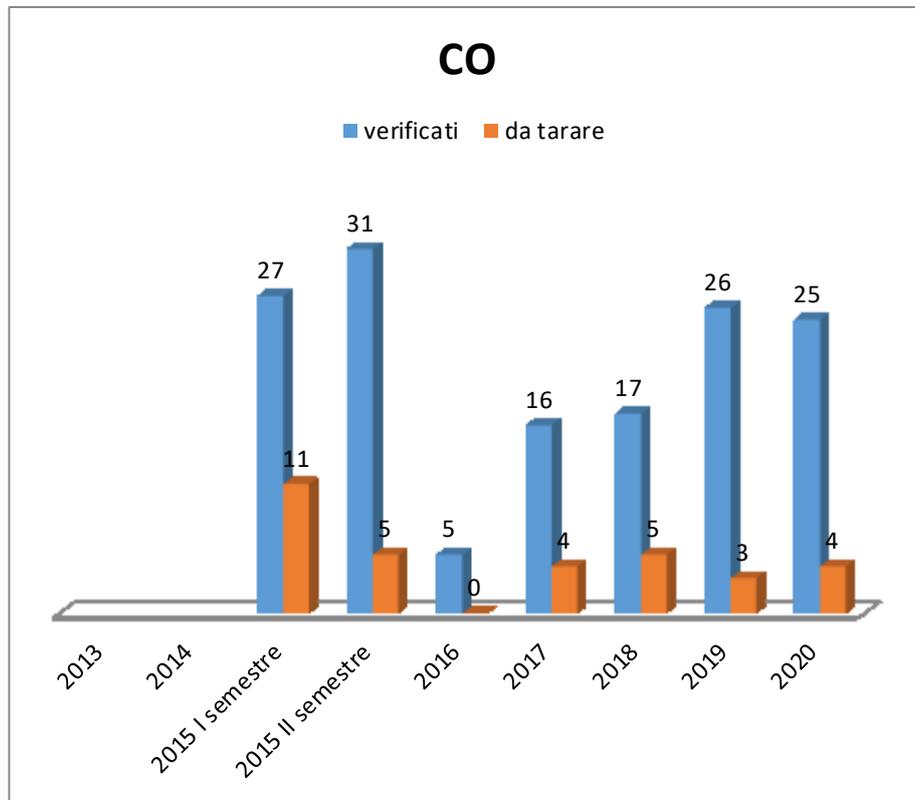


Figura 10 – 2013- 2020: numero analizzatori di CO verificati e da tarare

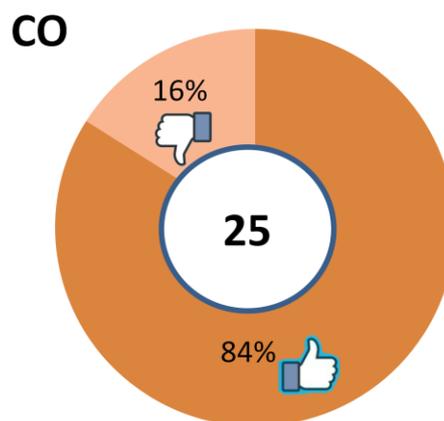


Figura 11 – Esito verifiche analizzatori CO – anno 2020. Al centro è riportato il numero di analizzatori verificati.

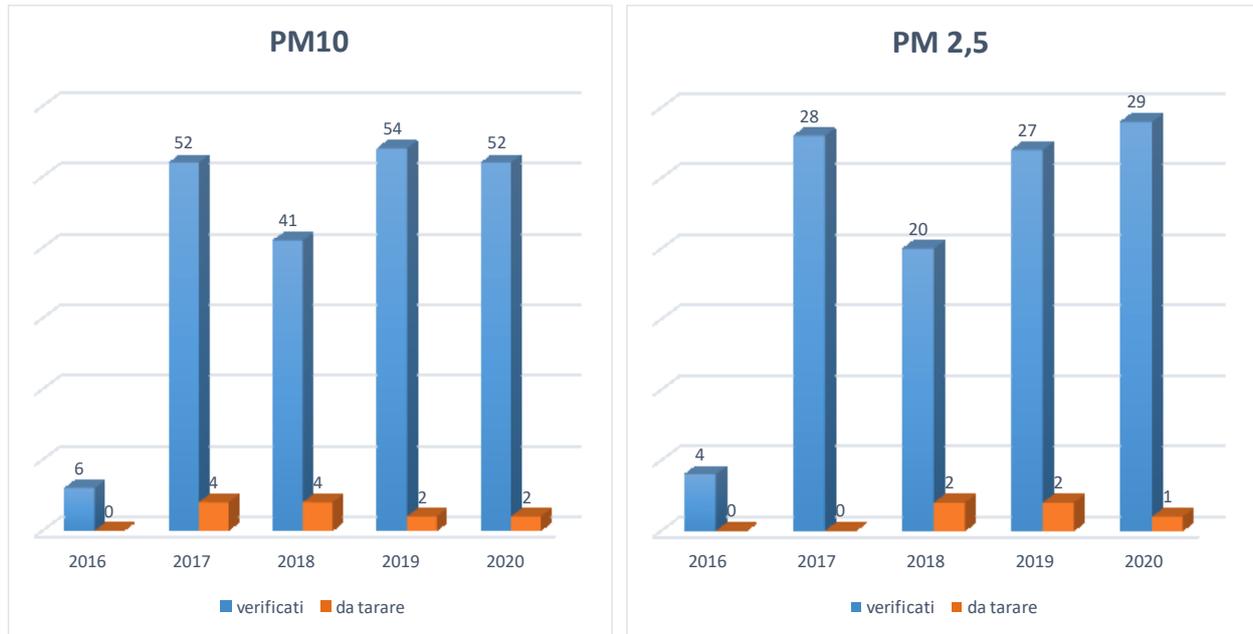


Figura 1 – 2013- 2020: numero analizzatori di PM10 e PM 2.5 verificati e da tarare

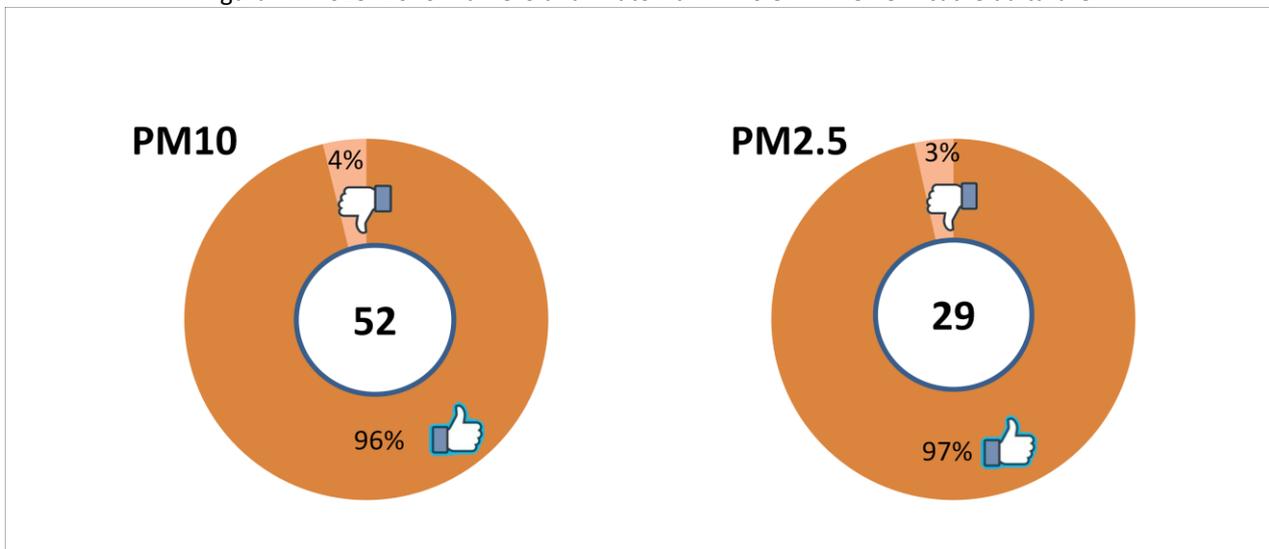


Figura 1 – Esito verifiche analizzatori PM10 e PM2.5 – anno 2020. Al centro è riportato il numero di analizzatori verificati.

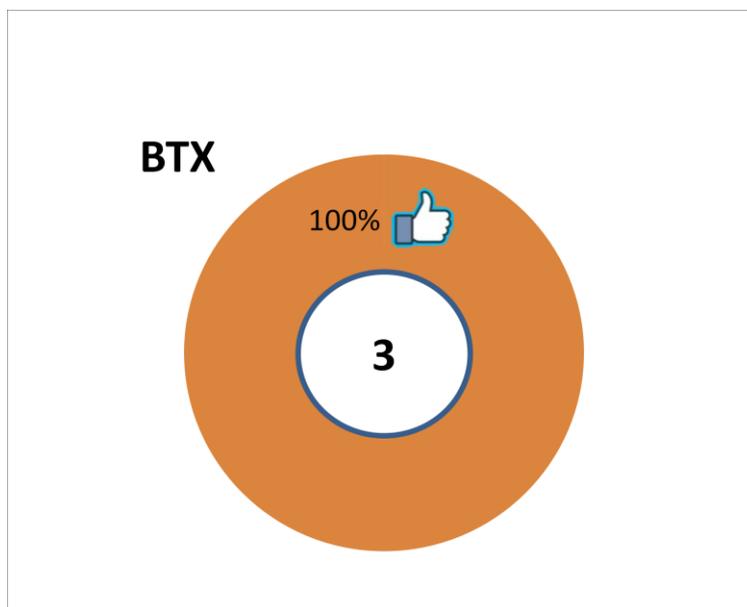


Figura 14– Esito verifiche analizzatori BTEX – anno 2020. Al centro è riportato il numero di analizzatori verificati.

Su 19 analizzatori di O3 sono state effettuate anche verifiche di linearità (test di **lack of fit**).

Nel 2020 è stato verificato un numero di analizzatori analogo a quello del 2019. Per NOx e O3, rispetto all'anno precedente, si è reso necessario procedere alla taratura di un numero minore di analizzatori. Per il CO, invece, la percentuale di strumenti da tarare è stata analoga al 2019 e, comunque, molto bassa.

Nel 2020, infine, è stato avviato il controllo di qualità sugli analizzatori di BTEX, attività che verrà portata a regime negli anni a venire.

A seguito dei controlli di qualità di seconda parte svolti da ARPA Puglia, è possibile concludere che la percentuale di analizzatori fuori dai criteri di accettabilità è risultata molto bassa. Questo dato indica la sostanziale efficacia dei controlli QA/QC svolti dal manutentore sulla base delle indicazioni fornite da ARPA Puglia.

ALLEGATO 1

Tabella 1 – Analizzatori di inquinanti gassosi: criteri di accettazione e delle frequenze dei controlli QA/QC periodici.

Interventi sulla strumentazione	Frequenza di intervento	Criteri di azione	Azione correttiva															
Verifica della taratura dell'analizzatore	Almeno ogni tre mesi e dopo la riparazione	Al superamento dell'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 <table border="1" data-bbox="735 595 1038 734"> <tr> <td></td> <td>zero ($s_{r,z}$)</td> <td>span $s_{r,s}$</td> </tr> <tr> <td>NO</td> <td>$\geq 1,0$ nmol/mol</td> <td>$\geq 0,75\%$</td> </tr> <tr> <td>SO₂</td> <td>$\geq 1,0$ nmo/mol</td> <td>$\geq 1,5 \%$</td> </tr> <tr> <td>O₃</td> <td>$\geq 1,5$ nmol/mol</td> <td>$\geq 2,0 \%$</td> </tr> <tr> <td>CO</td> <td>$\geq 0,5$ μmol/mol</td> <td>$\geq 3,0 \%$</td> </tr> </table>		zero ($s_{r,z}$)	span $s_{r,s}$	NO	$\geq 1,0$ nmol/mol	$\geq 0,75\%$	SO ₂	$\geq 1,0$ nmo/mol	$\geq 1,5 \%$	O ₃	$\geq 1,5$ nmol/mol	$\geq 2,0 \%$	CO	$\geq 0,5$ μ mol/mol	$\geq 3,0 \%$	Manutenzione e regolazione
	zero ($s_{r,z}$)	span $s_{r,s}$																
NO	$\geq 1,0$ nmol/mol	$\geq 0,75\%$																
SO ₂	$\geq 1,0$ nmo/mol	$\geq 1,5 \%$																
O ₃	$\geq 1,5$ nmol/mol	$\geq 2,0 \%$																
CO	$\geq 0,5$ μ mol/mol	$\geq 3,0 \%$																
Verifica delle miscele gassose di lavoro con miscele certificate	Almeno ogni sei mesi	Zero: \geq limite di rivelabilità 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: ≥ 4 nmol/mol o ≤ -4 nmol/mol; $\geq 0,5$ μ mol/mol o $\leq -0,5$ μ mol/mol per il CO Span: $\geq \pm 5,0\%$ del valore iniziale di span	Se il superamento del criterio di azione è 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 $> 0,5$ μ 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																

Tabella 2 – Analizzatori di polveri: sommario dei criteri di accettazione e delle frequenze dei controlli QA/QC periodici.

Taratura, controlli e manutenzione	Frequenza di intervento	In Laboratorio /in campo	Criteri di azione	Azione
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	$\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\pm 1\text{ kPa}$ $\pm 5\% \text{ RH}$	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	$\pm 5\%$	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	$\pm 3\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$	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		