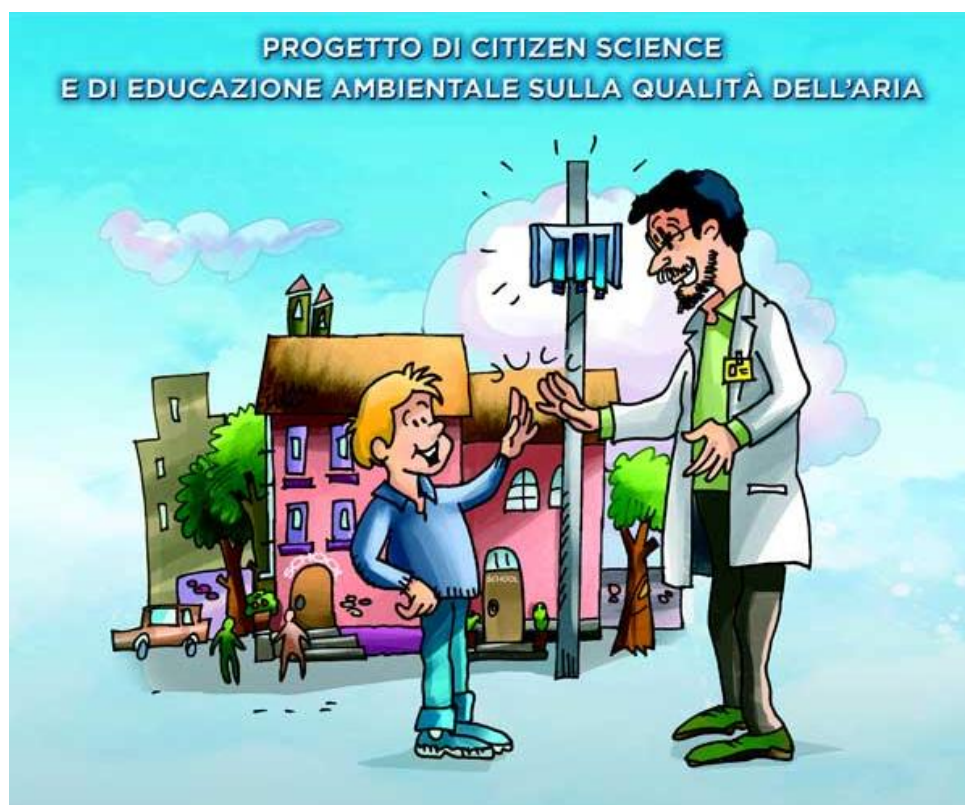


PROTOCOLLO OPERATIVO PER LE CAMPAGNE DI MONITORAGGIO DEL BISSIDO DI AZOTO IN ITALIA



Novembre 2019

Il presente documento è stato predisposto da ISPRA in collaborazione con le Agenzie Ambientali aderenti a CleanAir@School ed è relativo alle modalità attuative delle campagne di monitoraggio in Italia.

INDICE

1	INTRODUZIONE	4
2	SCELTA DEI SITI.....	4
2.1	CRITERI DI UBICAZIONE SU MICROSCALA DEI CAMPIONATORI NELLE SCUOLE E DOCUMENTAZIONE	4
2.2	CODICI IDENTIFICATIVI SCUOLE	5
2.3	CRITERI DI UBICAZIONE DEI CAMPIONATORI PRESSO LE STAZIONI DI MONITORAGGIO E DOCUMENTAZIONE	6
2.4	CODICI IDENTIFICATIVI STAZIONI DI MONITORAGGIO.....	7
3	MONITORAGGIO DEL BIOSSIDO DI AZOTO	8
3.1	MATERIALE NECESSARIO	8
3.2	MONTAGGIO E AVVIO CAMPIONAMENTO	9
3.3	TERMINE CAMPIONAMENTO E RIMOZIONE CAMPIONATORI.....	10
4	PROCEDURA DI ANALISI E DETERMINAZIONE DI NO₂.....	11
4.1	SCOPO	11
4.2	MATERIALI E REAGENTI	11
4.3	ESTRAZIONE	12
4.4	ANALISI MEDIANTE CROMATOGRAFIA IONICA	12
4.5	CALCOLO DELLA CONCENTRAZIONE DI NO ₂	13
4.6	CONTROLLI E ASSICURAZIONE DELLA QUALITÀ DEI DATI	14
5	DATI METEO	15
6	RESTITUZIONE DEI RISULTATI.....	15
	ALLEGATO 1 – SCHEDA IDENTIFICAZIONE SITO	17
	ALLEGATO 2 – SCHEDA VERBALE DI CAMPIONAMENTO.....	20
	ALLEGATO 3 – SCHEDA SCHOOL FORM	22
	ALLEGATO 4 – SCHEDA SAMPLING POINT FORM.....	23
	ALLEGATO 5 – SCHEDA RESULT FORM	24

1 INTRODUZIONE

Il presente documento descrive in dettaglio le istruzioni per l'esecuzione in Italia delle campagne di monitoraggio outdoor con campionatori passivi previste dal progetto CleanAir@School.

Il documento comprende:

- la descrizione delle modalità di scelta dei siti;
- le modalità di installazione ed uso dei campionatori passivi;
- la procedura operativa di analisi dei campionatori passivi;
- le modalità di restituzione dei dati di monitoraggio.

2 SCELTA DEI SITI

2.1 CRITERI DI UBICAZIONE SU MICROSCALA DEI CAMPIONATORI NELLE SCUOLE E DOCUMENTAZIONE

Presso ciascuna scuola aderente al progetto saranno collocati due kit per il campionamento del biossido di azoto.

Gli strumenti di campionamento saranno collocati in modo tale da prelevare l'aria esterna ad almeno 1 metro dalla facciata dell'edificio scolastico ad una quota di circa 3 metri da terra, con un tempo di esposizione pari a 14 giorni.

I punti di prelievo saranno scelti rispettando i seguenti ulteriori requisiti:

- ad una distanza di almeno 5 metri da qualunque ostacolo;
- ad almeno 5 metri da condotti di scarico o a sfiati di scarico di case o altre costruzioni;
- fuori dalla linea di gocciolamento degli alberi;
- al riparo da atti di vandalismo o danni accidentali;
- ad almeno 50 metri da un semaforo o da una intersezione di traffico;
- non in prossimità di lavori di costruzione continuativi o dove i lavori di costruzione sono previsti durante i periodi di misura, o dove sono probabili lavori di manutenzione;
- non in una via in cui sono previsti grandi cambiamenti nel traffico;
- ad almeno 50 metri da distributori di carburante, tunnel stradali, parcheggi, sfiati di sistemi di riscaldamento o di ventilazione;
- lontano (almeno 300 metri) da cantieri temporanei di qualsiasi tipo.

È necessario pertanto individuare due punti con le caratteristiche di cui sopra e rispettivamente:

- **nelle immediate vicinanze dell'entrata della scuola, compatibilmente con le indicazioni di cui sopra;**
- **all'interno del perimetro dell'edificio scolastico, scelto in modo tale che sia il più lontano possibile dalla sede stradale più vicina o comunque meno esposta a possibili fonti di inquinamento (ad esempio un cortile, un campo sportivo, ecc.).**

Per ogni sito di campionamento saranno raccolte una serie di informazioni dettagliate al fine di una più adeguata valutazione dei dati raccolti, utilizzando la **scheda riportata in Allegato 1 (Scheda Identificazione sito)**, e saranno annotate le informazioni inerenti il campionamento effettuato, compilando la **scheda riportata in Allegato 2 (Scheda Verbale di campionamento)**.

Qualora sia necessario, ovvero inevitabile, derogare ad uno o più dei criteri di ubicazione sopra riportati, occorre specificare i motivi che hanno condotto a tale scelta e descriverla in dettaglio nel campo note della scheda di descrizione del sito di campionamento (Allegato 1).

2.2 CODICI IDENTIFICATIVI SCUOLE

Per ogni sito di campionamento scelto presso le scuole con i criteri di cui sopra, dovranno essere utilizzati dei codici univoci di identificazione che dovranno essere inseriti sia nella scheda identificativa del sito di campionamento (Allegato 1) sia nella scheda verbale di campionamento (Allegato 2).

Il **codice identificativo della singola scuola** sarà del tipo RM-S001 dove le prime 2 lettere indicano la sigla della provincia, poi la scuola (S) identificata da un numero progressivo che sarà **preassegnato dal coordinamento del progetto**.

Il **codice identificativo del sito di campionamento** sarà del tipo RM-S001-E, dove le prime 2 lettere indicano la sigla della provincia, poi la scuola (S) identificata dal numero progressivo assegnato ed infine una lettera per indicare se il sito è interno (I) al perimetro della scuola o (E) esterno o più vicino all'ingresso fronte strada della scuola.

Poiché in ogni sito saranno installati 3 campionatori passivi, il **codice identificativo del primo singolo campionatore** sarà del tipo RM-S001-E-CM1-1, il secondo campionatore avrà il codice RM-S001-E-CM1-2, ecc., dove ai significati già descritti delle prime lettere si aggiungono le lettere CM1 ad indicare la prima campagna (CM2 per la seconda) e l'ultimo numero identifica il singolo campionatore (può essere 1, 2 o 3).

Tali codici dovranno essere inseriti insieme ai risultati del monitoraggio e ad altre informazioni negli appositi file excel di raccolta dati predisposti dalla Agenzia Europea dell'Ambiente:

- *School form* (Allegato n.3) per le informazioni riguardanti l'identificazione e la tipologia di scuola;
- *Sampling point form* (Allegato 4) per le informazioni riguardanti l'identificazione del sito di campionamento;

- *Result form* (Allegato 5) per le informazioni ed i risultati di ogni singolo campionatore passivo.

A titolo esemplificativo, per l'ipotetica scuola RM-S001 si avranno quindi i seguenti codici

Codice Scuola	Posizione del sito rispetto al perimetro scolastico: esterno (E) o interno (I)	Prima Campagna di monitoraggio – Campionatore 1-2-3	Seconda Campagna di monitoraggio – Campionatore 1-2-3
RM-S001	RM-S001-E	RM-S001-E-CM1-1	RM-S001-E-CM2-1
		RM-S001-E-CM1-2	RM-S001-E-CM2-2
		RM-S001-E-CM1-3	RM-S001-E-CM2-3
	RM-S001-I	RM-S001-I-CM1-1	RM-S001-I-CM2-1
		RM-S001-I-CM1-2	RM-S001-I-CM2-2
		RM-S001-I-CM1-3	RM-S001-I-CM2-3

2.3 CRITERI DI UBICAZIONE DEI CAMPIONATORI PRESSO LE STAZIONI DI MONITORAGGIO E DOCUMENTAZIONE

In aggiunta ai monitoraggi effettuati nei due siti di campionamento presso le scuole, descritti nel paragrafo precedente, per ciascun comune partecipante sarà individuata una stazione di monitoraggio della rete fissa, in cui saranno ubicati due kit di campionamento, aventi le stesse caratteristiche di quelli installati presso le scuole.

Presso tali siti sarà effettuato:

- un campionamento di 14 giorni, in analogia a quello che sarà eseguito presso le scuole;
- un campionamento di 7+7 giorni (con sostituzione della cartuccia dopo 7 giorni), per verificare le eventuali condizioni di saturazione delle cartucce.

Le stazioni di monitoraggio saranno individuate, tra quelle presenti nel Comune, secondo i seguenti criteri:

- 1) Stazioni appartenenti alla rete di monitoraggio regionale, previste dal programma di valutazione, definite e classificate ai sensi del D.Lgs 155/2010 e s.m.i.
- 2) Appartenenti al territorio comunale delle scuole
- 3) Classificate come URBANE DI TRAFFICO
- 4) Dove è misurato il biossido di azoto

I criteri di ubicazione su microscala dei campionatori dovranno rispettare quelli previsti per i campionatori collocati nelle scuole di cui al punto 2.1. Eventuali difformità che rendano impossibile il rispetto di tali criteri dovranno essere adeguatamente documentate.

Il kit dovrà inoltre essere installato in prossimità della sonda di prelievo dell'analizzatore di riferimento posto nella stazione di monitoraggio.

Per ogni sito di campionamento scelto presso la stazione di monitoraggio con i criteri di cui sopra, saranno raccolte una serie di informazioni dettagliate al fine di una più adeguata valutazione dei dati raccolti, utilizzando la **scheda riportata in Allegato 1 (Scheda Identificazione sito), specificando in particolare il codice nazionale attribuito alla stazione di monitoraggio (es. 1205802 per la stazione di Roma, Corso Francia)**

Durante il campionamento presso le stazioni di monitoraggio saranno annotate le informazioni inerenti il campionamento effettuato, compilando la **scheda riportata in Allegato 2 (Scheda Verbale di campionamento)**.

2.4 CODICI IDENTIFICATIVI STAZIONI DI MONITORAGGIO

Per ogni sito di campionamento presso le stazioni di monitoraggio, scelto con i criteri di cui sopra, dovranno essere utilizzati dei codici univoci di identificazione che dovranno essere inseriti sia nella scheda identificativa del sito di campionamento (Allegato 1) sia nella scheda verbale di campionamento (Allegato 2).

Il **codice identificativo della singola stazione di monitoraggio** sarà del tipo RM-M001 dove le prime 2 lettere indicano la sigla della provincia, poi la stazione di monitoraggio (M) identificata da un numero progressivo che sarà **preassegnato dal coordinamento del progetto**.

Il **codice identificativo del sito di campionamento** sarà del tipo RM-M001-A, dove le prime 2 lettere indicano la sigla della provincia, poi la stazione di monitoraggio (M) identificata dal numero progressivo assegnato ed infine una lettera per indicare se presso il sito si svolgerà il campionamento di 14 giorni (A) oppure il campionamento 7+7 (B).

Poiché in ogni sito saranno installati 3 campionatori passivi, in analogia a quanto descritto per il campionamento presso le scuole, il **codice identificativo del primo singolo campionatore** sarà del tipo RM-M001-A-CM1-1, il secondo campionatore avrà il codice RM-M001-A-CM1-2, ecc., dove ai significati già descritti delle prime lettere si aggiungono le lettere CM1 ad indicare la prima campagna (CM2 per la seconda) e l'ultimo numero identifica il singolo campionatore (può essere 1, 2 o 3). Per il campionamento di 7+7 giorni a tali codici si aggiungono la lettera a (per la prima settimana) o la lettera b (per la seconda settimana).

Tali codici dovranno essere inseriti insieme ai risultati del monitoraggio e ad altre informazioni negli appositi file excel di raccolta dati predisposti dalla Agenzia Europea dell'Ambiente:

- *Sampling point form* (Allegato 4) per le informazioni riguardanti l'identificazione del sito di campionamento;
- *Result form* (Allegato 5) per le informazioni ed i risultati di ogni singolo campionatore passivo.

A titolo esemplificativo, per l'ipotetica stazione di monitoraggio 1205 si avranno quindi i seguenti codici

Codice Stazione di monitoraggio	Tipologia di campionamento effettuato presso la stazione di monitoraggio: 14 giorni (A) o 7+7 giorni (B)	Prima Campagna di monitoraggio – Campionatore 1-2-3	Seconda Campagna di monitoraggio – Campionatore 1-2-3
RM-M001	RM-M001-A	RM-M001-A-CM1-1	RM-M001-A-CM2-1
		RM-M001-A-CM1-2	RM-M001-A-CM2-2
		RM-M001-A-CM1-3	RM-M001-A-CM2-3
	RM-M001-B (prima settimana)	RM-M001-B-CM1-1a	RM-M001-B-CM2-1a
		RM-M001-B-CM1-2a	RM-M001-B-CM2-2a
		RM-M001-B-CM1-3a	RM-M001-B-CM2-3a
	RM-M001-B (seconda settimana)	RM-M001-B-CM1-1b	RM-M001-B-CM2-1b
		RM-M001-B-CM1-2b	RM-M001-B-CM2-2b
		RM-M001-B-CM1-3b	RM-M001-B-CM2-3b

3 MONITORAGGIO DEL BIOSSIDO DI AZOTO

3.1 MATERIALE NECESSARIO

Verrà distribuita una confezione contenente il materiale necessario per effettuare il monitoraggio al cui interno sarà presente il seguente materiale:

- n. 1 box con 3 agganci settoriali per corpi diffusivi
- n. 1 cilindro bianco di supporto lungo 13 cm
- n. 2 occhi a vite per fissaggio del cilindro di supporto
- n. 2 fascette auto stringenti per aggancio/posizionamento del box ad un supporto di sostegno (palo, cancello ecc.)
- n.1 busta sottovuoto contenente 3 corpi diffusivi azzurri con tappo
- n.1 busta sottovuoto contenente 3 provette con tappo rosso contenenti le cartucce adsorbenti per campionamento di NO₂
- n.3 etichette autoadesive da compilare col codice identificativo esplicito nella scheda di campionamento
- foglio di istruzioni



Sarà poi necessario reperire

- i) strisce di parafilm
- j) barattolo di plastica o vetro
- k) borsa termica
- l) scheda verbale di campionamento da compilare (allegato n.2)

3.2 MONTAGGIO E AVVIO CAMPIONAMENTO

Procedere nel modo di seguito indicato.

- a) Montare il box di protezione utilizzando il cilindro bianco e i 2 occhi a vite per il fissaggio.



- b) Appenderlo al palo, con le fascette auto stringenti in dotazione, o su altro supporto.
- c) Aprire il tappo della provetta contenente la cartuccia adsorbente **solo immediatamente prima di inserirla** dentro il corpo diffusivo.
- d) Prendere il corpo diffusivo dalle estremità, facendo attenzione a **non toccare con le mani la parte celeste**; inclinare la provetta e far scivolare dentro il corpo diffusivo la cartuccia adsorbente **senza toccarla**. La base del corpo diffusivo ha incavata una sede per la centratura della cartuccia; una cartuccia in sede non sporge dalla testa del corpo diffusivo, se così non fosse, vuol dire che non è posizionata bene, basta scuotere il corpo diffusivo per porre la cartuccia in sede; chiudere il corpo diffusivo con l'apposito tappo.
- e) Inserire a pressione il corpo diffusivo contenente la cartuccia adsorbente nell'apposito dispositivo di montaggio presente sul box.
- f) Riportare sull'apposita scheda verbale di campionamento (allegato 2 in dotazione al personale) e sull'etichetta adesiva il codice identificativo del campionatore, il sito di prelievo, la data e l'ora di inizio dell'esposizione.

- g) Ripetere l'operazione per il secondo e terzo campionatore (le misure vanno fatte in triplo in ciascun punto) avendo cura di annotare sulle schede i relativi codici identificativi.

3.3 TERMINE CAMPIONAMENTO E RIMOZIONE CAMPIONATORI

Al termine del periodo di esposizione, indicato nei paragrafi precedenti, munirsi di borsa frigo con componenti interni refrigeranti e barattolo della misura idonea per contenere le provette e recarsi sul sito di campionamento.



- h) Verificare e annotare subito eventuali anomalie: campionatori staccati e caduti a terra, danni alla scatola di protezione ecc..). Recuperare in ogni caso i campionatori.
- i) Sganciare il corpo diffusivo dal box di protezione, facendo attenzione a non toccare la parte celeste, ed estrarre la cartuccia adsorbente facendola scivolare nella sua provetta avendo cura di richiuderla con l'apposito tappo e sigillarla con del parafilm. Apporre l'etichetta identificativa sulla provetta.
- j) Riportare sull'apposita scheda verbale di campionamento compilata ad inizio campionamento la data e l'ora del termine dell'esposizione annotando le eventuali anomalie riscontrate. **Verificare la corrispondenza tra il codice scritto sull'etichetta e quello scritto sulla scheda di campionamento** e la relazione con il sito e il periodo di campionamento.
- k) Ripetere l'operazione per il secondo e terzo campionatore (le misure vanno fatte in triplo in ciascun punto) avendo cura di annotare sulle relative schede i codici identificativi e di apporre le relative etichette identificative sulle provette.
- l) Conservare le provette contenenti le cartucce adsorbenti in un barattolo o in una busta a chiusura ermetica in ambiente refrigerato (ad es. in borsa termica) fino al trasferimento in laboratorio per l'analisi. In laboratorio conservare i campioni in frigorifero fino al momento dell'analisi.
- m) Per il campionamento 7+7 (previsto presso le stazioni di monitoraggio, caso denominato B), inserire le nuove cartucce nei corpi diffusivi e riagganciarli al box di protezione.
- n) Al termine del periodo complessivo di campionamento (14 giorni o 7+7 a seconda dei casi), rimuovere dal sito anche il kit di protezione, che sarà

conservato, insieme ai corpi diffusivi, per l'uso nelle eventuali successive campagne (previo opportuno lavaggio, come da indicazioni riportate nei paragrafi successivi).

- o) Eseguire le analisi in accordo al metodo analitico descritto nei paragrafi successivi

4 PROCEDURA DI ANALISI E DETERMINAZIONE DI NO₂

4.1 SCOPO

Scopo della presente procedura è descrivere il procedimento analitico per la determinazione della concentrazione di NO₂ mediante estrazione dell'NO₂ adsorbito sui campionatori passivi dopo l'esposizione e successiva analisi mediante cromatografia ionica. Questa procedura è stata adattata dalla norma UNI EN 16339:2013 *“Aria ambiente- Metodo per la determinazione della concentrazione di biossido di azoto mediante campionamento per diffusione”* alla quale si può fare riferimento per approfondimenti e chiarimenti.

4.2 MATERIALI E REAGENTI

- 4.2.1 Provette in plastica da circa 8 -10 mL precedentemente lavate con acqua ultrapura
- 4.2.2 Piastra agitatrice a vibrazione o vortex
- 4.2.3 Micropipette di volume opportuno
- 4.2.4 Cromatografo ionico dotato di colonna per anioni e rivelatore a conducibilità
- 4.2.5 Acqua ultra pura: utilizzata per la preparazione delle soluzioni di taratura e degli eluenti per il cromatografo ionico; la conducibilità deve essere $\leq 0,1 \mu\text{S/cm}$
- 4.2.6 Soluzione di riferimento primario di nitrito di sodio a concentrazione 1000 $\mu\text{g/ml}$ o 100 $\mu\text{g/ml}$ certificata: utilizzata per preparare tramite diluizione le soluzioni di taratura e le soluzioni di controllo qualità; l'incertezza della concentrazione certificata di nitrito di sodio deve essere tale che la risultante incertezza estesa delle soluzioni di taratura diluite di nitrito sia $\leq 2\%$.
- 4.2.7 Soluzioni di taratura: preparate per diluizione della soluzione 2.2; è raccomandata la preparazione di soluzioni di taratura alle seguenti concentrazioni: 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,8 ; 1,5 e 2,0 $\mu\text{g/ml}$.
- 4.2.8 Soluzioni di controllo taratura/qualità: due soluzioni di controllo devono essere preparate per diluizione della soluzione 2.2; è raccomandata la preparazione di soluzioni di taratura a concentrazioni comprese tra il secondo e il terzo punto di taratura (tra 0,1 e 0,2 $\mu\text{g/ml}$) e tra il quinto e sesto punto (tra 0,8 e 1,5 $\mu\text{g/ml}$).

- 4.2.9 Eluenti per cromatografo ionico: da preparare in accordo alle istruzioni del produttore del cromatografo. In genere l'eluente è costituito da una miscela di carbonato di sodio e bicarbonato di sodio.

4.3 ESTRAZIONE

I campioni provenienti dal campionamento devono essere conservati in frigorifero ed analizzati al massimo entro un mese dal termine del campionamento. Prima dell'analisi devono essere riportati a temperatura ambiente.

Trasferire la cartuccia adsorbente del campionatore passivo in una provetta (4.2.1) ed aggiungere 7 ml di acqua ultrapura. Estrarre la cartuccia adsorbente lasciandola a contatto con la soluzione estraente e ponendola su un agitatore a bassa velocità per circa 30 minuti. Se non si utilizza l'agitatore il tempo di contatto deve essere di almeno 1 ora, avendo cura di agitare ogni 5-6 minuti per facilitare l'estrazione. Se si utilizza un vortex i tempi possono essere ridotti ad alcuni minuti.

Durante l'estrazione si deve minimizzare il rischio che i campioni vengano contaminati per assorbimento di NO₂ dall'aria del laboratorio.

L'estratto trasferito in una provetta nuova può essere conservato in frigorifero al buio al massimo per una settimana ma è consigliabile effettuare l'analisi strumentale prima possibile.

Durante l'estrazione dei campioni è necessario sottoporre ad estrazione anche delle cartucce adsorbenti che non sono state esposte al campionamento per valutare il bianco di laboratorio ed evidenziare eventuali contaminazioni dovute ai reagenti.

Scopo della presente procedura è descrivere il procedimento analitico per la determinazione della concentrazione di NO₂ mediante estrazione dell'NO₂ adsorbito sui campionatori passivi dopo l'esposizione e successiva analisi mediante cromatografia ionica. Questa procedura è stata adattata dalla norma UNI EN 16339:2013 *"Aria ambiente- Metodo per la determinazione della concentrazione di biossido di azoto mediante campionamento per diffusione"* alla quale si può fare riferimento per approfondimenti e chiarimenti.

4.4 ANALISI MEDIANTE CROMATOGRAFIA IONICA

Per l'esecuzione della taratura e dell'analisi in cromatografia ionica è possibile fare riferimento alla UNI EN16339:2013 e ai metodi analitici standardizzati per la misura di anioni nelle acque tramite cromatografia ionica quali ad esempio la UNI EN ISO 10304-1:2009 o il metodo APAT-IRSA Manuale 29/2003 Metodo 4020.

Impostare il cromatografo ionico in accordo alle istruzioni del produttore. La taratura deve essere effettuata analizzando una serie di soluzioni di nitrito su almeno 6 valori di concentrazione alla prima impostazione dello strumento. E' consigliata la preparazione di soluzioni di taratura alle seguenti concentrazioni: 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,8 ; 1,5 e 2,0 µg/ml come indicato dalla UNI EN16339:2013. Le soluzioni di taratura (4.2.7) sono preparate per diluizione della soluzione di riferimento primario (4.2.6) il cui valore di concentrazione del nitrito deve essere certificato e riferibile a campioni primari. L'incertezza risultante delle soluzioni di taratura deve essere ≤ 2%.

La taratura deve poi essere eseguita ad intervalli regolari o qualora ci siano modifiche nel sistema analitico (ad esempio cambio della colonna) o ci siano evidenze di un drift tramite l'analisi dei campioni di controllo qualità (vedi successivo paragrafo 6).

La curva di taratura deve essere determinata tramite la regressione lineare della risposta analitica osservata rispetto alle concentrazioni di nitrito delle soluzioni di taratura. Il coefficiente di determinazione deve risultare $R^2 > 0,999$.

4.5 CALCOLO DELLA CONCENTRAZIONE DI NO₂

La concentrazione di NO₂ nell'aria ambiente alle condizioni reali di campionamento è calcolata con la seguente equazione:

$$C = \frac{m_c - m_b}{Q \cdot t} * 10^6 \quad (\text{equazione 1})$$

Dove :

C = la concentrazione di NO₂ alle condizioni ambientali in $\mu\text{g}/\text{m}^3$

M_c = massa di nitrito trovato nel campione in μg (concentrazione misurata dal cromatografo moltiplicata per volume di soluzione estraente)

M_b = media della massa di nitrito del bianco di laboratorio in μg (concentrazione misurata dal cromatografo moltiplicata per volume di soluzione estraente)

Q = portata di campionamento per diffusione all'interno del campionatore che per il modello Ring è pari a 74,0 ml/min per una temperatura media di campionamento pari a 25°C

t = tempo di campionamento in minuti

Qualora la temperatura media di campionamento sia sensibilmente differente da 25°C (ad esempio inferiore a 10°C o superiore a 30°C) provocherà una variazione della portata di campionamento per diffusione il cui nuovo valore è calcolato con la seguente equazione:

$$Q_T = Q_{25} * \left(\frac{273+T}{298} \right)^{1,8} \quad (\text{equazione 2})$$

Dove

Q_T = portata di campionamento per diffusione alla temperatura T in °C

Q_{25} = portata di campionamento per diffusione alla temperatura 25°C

La concentrazione di NO₂ calcolata alle condizioni ambientali deve poi essere convertita alle condizioni standard previste dalla normativa comunitaria di 20°C e 101,3 kPa secondo la seguente equazione:

$$C_{STP} = C * \frac{T}{293} * \frac{101,3}{P} \text{ (equazione 3)}$$

Dove:

C_{STP} = concentrazione di NO₂ in µg/m³ alle condizioni standard di temperatura e pressione

C = la concentrazione di NO₂ alle condizioni ambientali in µg/m³

T = temperatura media durante l'esposizione in K

P = pressione media durante l'esposizione in kPa

4.6 CONTROLLI E ASSICURAZIONE DELLA QUALITÀ DEI DATI

Durante le analisi devono essere effettuati e registrati i seguenti controlli di qualità che devono essere applicati da ogni laboratorio partecipante alle attività analitiche del progetto.

Controlli per ogni serie di analisi

4.6.1 Controlli strumentali: per ogni sessione di analisi si deve verificare che il fattore di risoluzione dei picchi sia $R > 1$ e che lo scostamento dei tempi di ritenzione sia $\leq |5\%|$.

4.6.2 Analisi delle soluzioni di controllo taratura/qualità CQ (2.8): per ogni batch di analisi devono essere preparate per diluizione due soluzioni di controllo a due livelli di concentrazione di nitrito posizionati tra il secondo e il terzo punto di taratura e tra il quinto e il sesto punto di taratura; tali soluzioni devono essere analizzate all'inizio della sequenza analitica e ad intervalli regolari ogni 10-15 campioni analizzati. Qualora venga evidenziata una variazione della concentrazione misurata $\geq 3\%$ si dovrà procedere ad una nuova taratura e ad analizzare nuovamente tutti i campioni compresi nella sequenza analitica tra l'ultimo controllo con esito positivo e quello con esito negativo.

4.6.3 Analisi del bianco reagenti: per ogni batch di analisi dovranno essere analizzati almeno 2 bianchi dei reagenti utilizzati (acqua ultrapura ed eluenti) al fine di verificare l'assenza di nitrito;

4.6.4 Analisi in triplicato: per ogni sito di misura saranno collocati 3 campionatori passivi che dovranno essere analizzati in condizioni di ripetibilità nella stessa sequenza di estrazione/analisi; lo scarto tipo di ripetibilità sui 3 campionatori fornirà indicazioni sulla ripetibilità dell'intero metodo di misura. Il valore dello scarto tipo di ripetibilità delle 3 repliche deve essere $\leq 10\%$; qualora si riscontri un valore superiore si deve verificarne la causa e prendere le dovute azioni correttive.

Controlli da eseguire periodicamente

4.6.5 Analisi dei bianchi di laboratorio: per ogni lotto di campionatori passivi devono essere sottoposte ad estrazione ed analisi almeno 2 cartucce adsorbenti non esposte da considerare come bianco di laboratorio per evidenziare eventuali contaminazioni dai materiali e reagenti; il valore ottenuto deve poi essere utilizzato nella equazione 1 per calcolare la concentrazione di NO₂. È opportuno che il bianco di laboratorio non sia superiore al 10% della massa di nitrito misurata nei campioni.

4.6.6 Analisi in duplicato dell'estratto: durante ogni campagna di monitoraggio l'estratto di almeno 3 campioni dovrà essere suddiviso in due aliquote che dovranno essere analizzate per verificare la ripetibilità dell'analisi strumentale in cromatografia ionica; la ripetibilità analitica deve essere $\leq 2\%$.

4.6.7 Analisi dei bianchi di lavaggio: i corpi diffusivi dei campionatori passivi dovranno essere sottoposti a lavaggio qualora vengano riutilizzati per la seconda campagna di monitoraggio; i reagenti di lavaggio dovranno essere sottoposti ad analisi per verificare l'efficacia della procedura di lavaggio e l'assenza di rilascio di nitrito;

4.6.8 Confronto con misure eseguite con il metodo di riferimento: un set di campionatori passivi deve essere esposto presso una stazione di monitoraggio con le stesse modalità dei campioni nelle scuole; il valore di NO₂ misurato con i campionatori passivi deve essere confrontato con il valore medio misurato con il metodo di riferimento sullo stesso intervallo temporale per verificare lo scostamento tra i due metodi. Qualora lo scostamento rilevato sia $> 25\%$ (incertezza obiettivo per le misurazioni indicative di NO₂) si dovrà procedere a correggere i dati misurati con i campionatori passivi nelle scuole limitrofe alla stazione di monitoraggio.

4.6.9 Considerato lo scopo educativo del progetto lo scarto tipo calcolato dalle tre repliche per ogni sito (rif. 4.6.4) fornirà una stima dell'incertezza di misura da associare ai valori misurati.

5 DATI METEO

Durante il periodo di esposizione dei campionatori passivi dovranno essere registrati i dati meteo medi di temperatura e pressione ambientale al fine del loro utilizzo per le correzioni delle portate di campionamento e per l'espressione dei risultati alle condizioni standard. A tale scopo potranno essere utilizzati i dati meteo misurati nella stazione di monitoraggio dove avviene il confronto con il metodo di riferimento.

6 RESTITUZIONE DEI RISULTATI

I risultati delle misure di NO₂ dovranno essere restituiti da ogni Agenzia ad ISPRA compilando gli appositi file excel predisposti dalla Agenzia Europea per l'Ambiente e allegati al presente protocollo (Allegati n. 3, 4 e 5).

Inoltre, ogni Agenzia al termine della prima campagna dovrà predisporre un rapporto contenente, oltre ai risultati del monitoraggio, le principali informazioni descrittive dell'attività svolta ed eventuali considerazioni in merito all'interpretazione

dei propri risultati. Al termine della seconda campagna dovrà essere predisposto il secondo report che sarà strutturato come rapporto conclusivo, contenente due sezioni dedicate alle due campagne di monitoraggio e introduzione e conclusioni complessive per tutta l'attività svolta, con eventuali confronti e interpretazioni sui dati ottenuti nelle due campagne. Nei report potranno essere riportate le tabelle riepilogative dei dati ottenuti, ma sarà utile trasmettere a ISPRA anche i fogli di lavoro utilizzati dalle agenzie. I risultati ufficiali dei monitoraggi (schede identificazione sito, schede verbale di campionamento, schede formato EEA e report) saranno inviati dalle Agenzie a ISPRA tramite PEC (indirizzo mail: protocollo.ispra@ispra.legalmail.it).



Allegato 1 – [Scheda identificazione sito](#)

PROGETTO CLEANAIR@SCHOOL – SCHEDA IDENTIFICAZIONE SITO			
Identificativo sito¹		Comune	
SCUOLA <input type="checkbox"/>	Nome scuola		
STAZIONE <input type="checkbox"/>	Codice nazionale stazione		
Coordinate geografiche²		Indirizzo	
Mappa digitale della locazione per ciascun sito scelto		Mappa complessiva dell'area di studio con i siti selezionati.	
Foto digitale dei paraggi vista NORD		Foto digitale dei paraggi vista EST	

¹ Inserire codice identificativo sito, come da indicazioni riportate nel Paragrafo 2.2 per le scuole e nel Paragrafo 2.4 per le stazioni di monitoraggio (Es. RM-S004-E per scuola, RM-M001-A per stazione)

² Misurate più volte con un GPS o con Google Map (es telefono) espresse in gradi decimali: es. Longitudine 6.042384 se ad est di Greenwich (-6.042384 se ad ovest di Greenwich); Latitudine es. 41.710560

PROGETTO CLEANAIR@SCHOOL – SCHEDA IDENTIFICAZIONE SITO

Identificativo sito ¹		Comune	
Foto digitale dei paraggi vista SUD	Foto digitale dei paraggi vista OVEST		
Classificazione ³ macrosito: es. traffico/industriale/fondo			
Distanza lineare ⁴ dal bordo della strada più vicina (metri)			
Distanza lineare dal centro della carreggiata più vicina (metri)			
Stima dei flussi di traffico medi giornalieri ⁵ (veicoli totali/giorno)			
Distanza lineare dalla strada ad alti flussi di traffico più vicina (> 10.000 veicoli/giorno) se non coincidente con la strada più vicina (metri)			
Distanza lineare dalla fermata autobus più vicina (metri)			
Distanza lineare dal parcheggio ad alta frequentazione più vicino (metri)			
NOTE:			

³ Traffico: se a meno di 25 metri da strada principale; industriale: se in prossimità di sorgente industriale differente dal traffico; fondo: se l'inquinamento dell'aria non è dominato dal traffico o da altre sorgenti

⁴ Le distanze si possono calcolare facilmente con strumenti disponibili online come *google earth* come esercizio formativo

⁵ Gli studenti potrebbero essere impegnati a reperire tale informazione presso ARPA o comune, come esercizio formativo



Allegato 2 – [Scheda Verbale di campionamento](#)

PROGETTO CLEANAIR@SCHOOL - SCHEDA VERBALE DI CAMPIONAMENTO			
Identificativo sito⁶		Comune	
SCUOLA <input type="checkbox"/>	Nome scuola		
STAZIONE <input type="checkbox"/>	Codice nazionale stazione		
ID CAMPIONE⁷:			
Data inizio esposizione:			
Ora inizio esposizione:			
Data fine esposizione:			
Ora fine esposizione:			
Campione integro alla fine dell'esposizione:		Sì <input type="checkbox"/>	No <input type="checkbox"/>
<i>(Se No, descrivere brevemente)</i>			
Campione danneggiato durante il recupero:		Sì <input type="checkbox"/>	No <input type="checkbox"/>
<i>(Se Sì, descrivere brevemente)</i>			
NOTE:			
<i>(aggiungere eventuali note relative a fatti rilevanti accaduti durante i giorni di misura quali ad esempio: lavori stradali, incendi nelle vicinanze, traffico particolarmente intenso rispetto alla normalità per scioperi, manifestazioni ecc.)</i>			

⁶ Inserire codice identificativo sito, come da indicazioni riportate nel Paragrafo 2.2 per le scuole e nel Paragrafo 2.4 per le stazioni di monitoraggio (Es. RM-S004-E per scuola, RM-M001-A per stazione)

⁷ Inserire codice identificativo del campione, come da indicazioni riportate nel Paragrafo 2.2 per le scuole e nel Paragrafo 2.4 per le stazioni di monitoraggio (Es. RM-S001-E-CM1-1 per scuola, RM-M001-B-CM1-1a per stazione)



Allegato 3 – [Scheda SCHOOL FORM](#)

Utilizzare foglio excel EEA denominato School_form



Allegato 4 – [Scheda SAMPLING POINT FORM](#)

Utilizzare foglio excel EEA denominato Sampling_point_form

Allegato 5 – [Scheda RESULT FORM](#)

Utilizzare foglio excel EEA denominato Result_form