



AGÊNCIA PORTUGUESA DO AMBIENTE

Ministério da Agricultura, do Mar,
do Ambiente e do Ordenamento do Território

**Nota Técnica - Determinação do ozono em estações
de medição da qualidade do ar**

Novembro
2011



AGÊNCIA PORTUGUESA DO AMBIENTE

Ministério da Agricultura, do Mar,
do Ambiente e do Ordenamento do Território

**Determinação do ozono em estações
de medição da qualidade do ar**

Amadora

2011

Ficha técnica:

Título: **Determinação do ozono em estações de medição da qualidade do ar**

Coordenação: João Matos

Autoria: Laboratório de Referência do Ambiente

Joana Brantes

Edição: Agência Portuguesa do Ambiente

Data de edição: Novembro, 2011

Local de edição: Amadora

Tiragem: 20 exemplares



Índice Geral

1	Operações em contínuo de medição do ozono em estações da qualidade do ar	5
2	Equipamento de medição	6
2.1	Generalidades	6
2.2	Localização da estação	6
2.3	Sistema de amostragem	6
2.4	Interferências	8
2.5	Lâmpada de UltraVioleta	9
2.6	Detector	9
2.7	Dispositivo de remoção do ozono (<i>ozone scrubber</i>)	9
2.8	Indicador de temperatura	9
2.9	Indicador de pressão	9
2.10	Tempo de residência no sistema de amostragem e no interior do analisador	9
3	Avaliação de conformidade	10
3.1	Geral	10
3.2	Requisitos de um analisador para uma estação da qualidade do ar	10
3.3	Instalação inicial	11
4	Controlo de qualidade em operações em contínuo	12
4.1	Geral	12
4.2	Frequência das calibrações, verificações e manutenção	12
4.3	Calibração do analisador	13
4.4	Testes de gases	14
4.5	Verificação do <i>zero</i> e do <i>span</i>	15
4.6	Teste de linearidade (<i>lack of fit</i>)	16
4.7	Teste do <i>manifold</i> de amostragem	17
5	Manutenção	20
5.1	Mudança do filtro de partículas	20
5.2	Substituição de consumíveis	20
5.3	Manutenção regular do analisador	20
6	Validação dos dados e Relatório	21
7	Expressão dos resultados	21
8	Relatório e documentação	22
8.1	Teste de aprovação do analisador	22
8.2	Operação de campo	22
8.2.1	Validação da conformidade	22
8.2.2	Documentação	22
8.3	Relatório da qualidade do ar	23
9	Bibliografia	24

1 Operações em contínuo de medição do ozono em estações da qualidade do ar

Introdução

A presente nota técnica está de acordo com a norma europeia **EN 14625:2005** e destina-se à determinação do ozono (O₃) atmosférico em contínuo, em estações fixas de medição da qualidade do ar utilizando o princípio de medição da fotometria do Ultra Violeta (UV). Esta nota não substitui a consulta da referida norma.

Na célula de absorção do analisador, o ar ambiente amostrado é irradiado por uma radiação monocromática centrada a 253,7 *nm* proveniente de uma descarga de uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão. Esta radiação ultra violeta é absorvida pelas moléculas de ozono presentes no ar ambiente, sendo a radiação não absorvida medida por um fotodíodo ou um detector foto multiplicador, e convertida num sinal eléctrico.

Dois sistemas de células são geralmente empregues para medir a concentração de ozono, um de duas células, (uma de medida e outra de referência), e outro de uma só célula. No de duas células, a concentração ozono é determinada pela diferença da absorção da radiação ultra violeta entre a célula da amostra e uma célula de referência isenta de ozono. No outro, a diferença da absorção da radiação é determinada, passando alternadamente, o ar com ozono e ar isento de ozono. A radiação absorvida é directamente proporcional à concentração de ozono no ar ambiente.

Durante a monitorização do ozono devem ser assegurados os procedimentos de qualidade de modo a que as concentrações lidas cumpram os requisitos da incerteza máxima exigidos pela Directiva 2008/50/CE. A selecção de um analisador para as estações de qualidade do ar é baseada no cálculo da incerteza expandida do método de medição. Esta incerteza expandida inclui as características actuais do analisador aprovado (é indispensável usar um analisador que tenha sido aprovado previamente pela Agência Portuguesa do Ambiente), e as condições do local, na estação de monitorização.

O método é aplicável para a determinação do O₃ presente no ar ambiente no intervalo de concentração de 0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Este intervalo de concentração representa a gama de certificação para os testes de aprovação. O método é aplicável para zonas classificadas como áreas rurais, urbanas e urbanas de fundo.

Os resultados são expressos em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para 293 K e 101,3 KPa. O método quando usado para outros fins que não o da Directiva 2008/50/CE, a gama de concentração e o valor máximo para a incerteza não são aplicáveis.

2 Equipamento de medição

2.1 Generalidades

A estação deve dispor de uma linha de amostragem dedicada para o analisador de O₃ preferencialmente moderadamente aquecida para evitar condensações. As condensações podem ocorrer nos casos das temperaturas ambiente elevadas e/ou humidades. Alternativamente, pode ser utilizado um *manifold* único, com várias saídas para linhas pneumáticas de amostragem para outros analisadores. A forma e o dispositivo de amostragem utilizado, contribuem para a incerteza da medição.

2.2 Localização da estação

A localização da estação tem um contributo importante para as medições, nomeadamente se é uma área rural ou urbana de fundo.

2.3 Sistema de amostragem

A cabeça de amostragem dever ser desenhada de forma a impedir a entrada de pluviosidade para a linha de amostragem, e deve ser mais curta possível a fim de minimizar o tempo de residência.

Os materiais para a cabeça de amostragem bem como para a linha de amostragem, devem ser de PTFE (poli-tetra-flúor-etileno), FEP (perflúor-etileno-propileno), vidro boro silicato, ou em aço inox. Não é permitido o uso de cobre. A influência do sistema de amostragem na redução das concentrações de O₃ devido a percas, deve ser inferior a 2%.

A influência da queda de pressão ao longo da linha de amostragem incluindo o filtro do analisador, deve ser inferior a 1% do sinal de saída do analisador.

Durante a amostragem, a presença de monóxido de azoto (NO) no ar, gera uma mudança das concentrações de O₃ na linha de amostragem devido à reacção de titulação gasosa do NO com o O₃. De forma a evitar alterações significativas nas concentrações de O₃, o tempo de residência no sistema de amostragem, desde cabeça de amostragem, passando pelas linhas de amostragem incluindo o percurso no sistema pneumático do analisador deve ser inferior a 5 s. O efeito do tempo de residência no decaimento da concentração inicial do ozono é ser calculado através da fórmula

$$(O_3)_0 = b^*(O_3)_t / (O_3)_t - (NO)_t * e^{(b*k*t)}$$

em que

$(O_3)_0$ é a concentração de ozono na cabeça de amostragem

$(O_3)_t$ é a concentração de ozono na linha de amostragem passados t segundos do tempo de residência

$(NO)_t$ é a concentração de óxido de azoto na linha de amostragem passados t segundos do tempo de residência

b é a diferença de concentração entre $(O_3)_t$ e $(NO)_t$: $b = (O_3)_t - (NO)_t$ com $b \neq 0$

k é a constante de velocidade da reacção do O_3 com o NO : $k = 4,43 \cdot 10^{-4}$ nmole/mole⁻¹s⁻¹a 298 K

t é o tempo de residência em segundos

O aumento da concentração de NO_2 devido à reacção do O_3 com o NO é calculado a partir do consumo de O_3 dado por

$$NO_2 = (O_3)_0 - (O_3)_t$$

Assumindo uma concentração para o $(O_3)_t$ e para $(NO)_t$ e um tempo de residência t , o aumento da concentração do NO_2 pode ser calculado e comparado com a concentração de NO_2 presente

Exemplo:

$$(O_3)_t = 20 \text{ nmole/mole}$$

$$(NO)_t = 15 \text{ nmole/mole}$$

$$b = + 5 \text{ nmole/mole com } b = (O_3)_t - (NO)_t$$

$$k = 4,43 \cdot 10^{-4} \text{ nmole/mole}^{-1}\text{s}^{-1}\text{a } 298 \text{ K}$$

$$t = 5 \text{ s}$$

resulta numa concentração inicial de $(O_3)_0$ na linha de amostragem de 20,7 nmole/mole. O decréscimo de O_3 e de NO é de $(20,7-20)/20,7 \cdot 100\% = 3,3\%$.

Quando a perda inicial de ozono é superior a 5% e inferior a 10%, devem ser feitas correcções às concentrações de ozono. Quando a perda inicial de ozono é superior a 10%, têm de ser tomadas medidas para reduzir tempo de residência, ou aumentando o caudal ou encurtando a linha de amostragem.

A contaminação da linha de amostragem por deposição de sujidade, conduz a uma perda de O_3 pelo que a localização do filtro é importante. O filtro deve colocado na linha de amostragem antes da entrada do analisador, de forma a reter as partículas que possam vir a depositar-se ao longo da linha de amostragem e que alteram o desempenho do analisador. Este deve ser de PTFE, sendo um suficiente tamanho de poro de 5 μm .

A limpeza e a manutenção continuada, mantêm o sistema em condições de operacionalidade. Após a limpeza do *manifold* e da linha de amostragem, estas devem ser condicionados para evitar um decréscimo temporário da concentração de O₃. O condicionamento deve ser com ar ambiente por um período de 30 minutos.

Quando é usado um *manifold*, é necessário um sistema de bombagem que deve ser posicionado a jusante do *manifold*, conforme se pode observar na figura 1. O sistema de bombagem deve garantir suficiente caudal para o analisador e ou analisadores se forem o caso e o tempo de residência até à entrada do analisador deve ser inferior a 5 segundos.

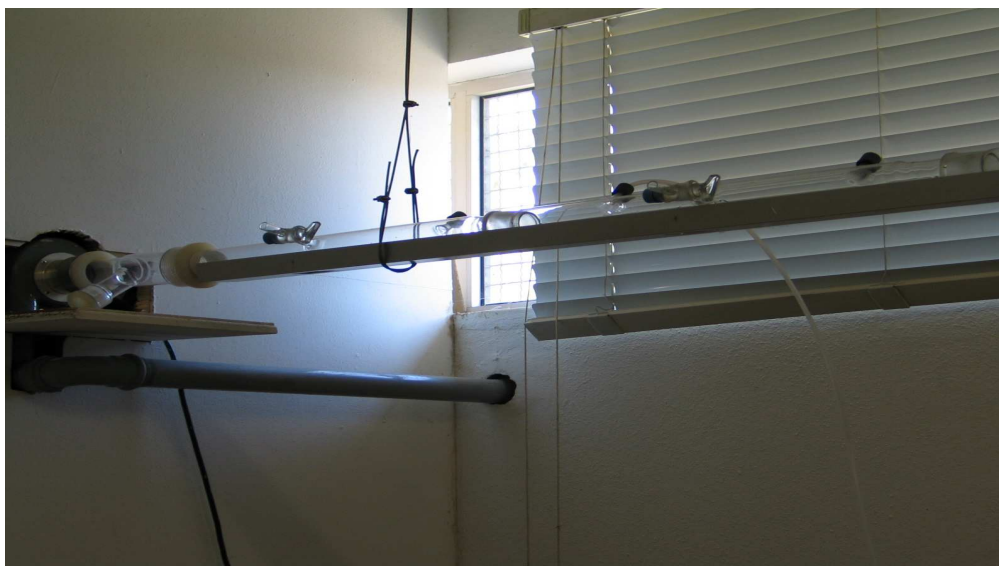


Figura 1- Foto do *manifold* e da bomba colocada a jusante da linha de amostragem. Estação da Qualidade do Ar de Monte Velho pertencente à CCDR – Alentejo

A influência da queda de pressão induzida pela bomba do *manifold*, deve ser $< 1\%$ da concentração medida pelo analisador.

2.4 Interferências

O método fotométrico de UV não está sujeito a interferências aos gases mais comuns presentes no ar ambiente para concentrações até 100 nmole/mole. Contudo existem interferências estudadas, tais como as concentrações de SO₂ a 125 nmole/mole que são equivalentes a 1 nmole/mole de O₃, e de NO₂ a 500 nmole/mole que também são também equivalentes a 1 nmole/mole de O₃. O vapor de água normalmente presente no ar é o principal interferente. Para mais detalhes consultar a norma EN 14625:2005.

2.5 Lâmpada de UltraVioleta

A lâmpada UV (descarga de uma lâmpada de mercúrio a baixa pressão) deve emitir radiação monocromática centrada no comprimento de onda de 253,7 nm. A lâmpada deve ser de vidro de sílica para eliminar a radiação de 185 nm proveniente da descarga, que interfere com o oxigénio produzindo ozono.

2.6 Detector

O sistema de detecção deve ter características técnicas de modo a centralizar toda a radiação a 253,7 nm. Os detectores fotodiodos de telureto de céσιο apresentam estas características, bem como os detectores foto multiplicadores.

2.7 Dispositivo de remoção do ozono (*ozone scrubber*)

O *ozone scrubber* deve promover a destruição do ozono na amostra de ar. O dióxido de manganésio é um metal apropriado para o efeito, contudo não remove outros poluentes mais comuns presentes no ar.

2.8 Indicador de temperatura

Sistema de medição da temperatura capaz de medir a temperatura da amostra de ar nas células de absorção do ultra violeta com uma repetibilidade de ± 2 °C (incerteza expandida).

2.9 Indicador de pressão

Sistema de medição da pressão capaz de medir a pressão da amostra de ar nas células de absorção do ultra violeta com uma repetibilidade de ± 2 KPa (incerteza expandida).

2.10 Tempo de residência no sistema de amostragem e no interior do analisador

Como geralmente o NO está presente no ar ambiente, uma mudança de concentrações do O₃ ocorre devido à reacção do NO com o O₃, como já foi visto anteriormente. De forma a evitar uma alteração significativa das concentrações de O₃, o tempo de residência (soma dos tempos de residência do sistema de amostragem e do interior do analisador) deve ser inferior a 5 s. Quando a perda inicial de ozono é superior a 5% e inferior a 10%, devem ser feitas correcções às concentrações de ozono. Para o efeito, a concentração actual de NO deve ser medida e usada na correcção proposta em 2.3. Quando a perda inicial de ozono é superior a 10%, têm de ser tomadas medidas para reduzir tempo de residência, ou aumentando o caudal ou encurtando a linha de amostragem.

O tempo de residência no interior do analisador é o tempo que vai desde a entrada da amostra no analisador até atingir as células de absorção. O tempo de residência é calculado com base nos valores do caudal, diâmetro, comprimento das linhas pneumáticas, o volume das válvulas, filtros, etc.

3 Avaliação de conformidade

3.1 Geral

Para a operação com o analisador devem ser seguidas todas as instruções do fabricante particularmente a referente à instalação, aos consumíveis necessários, aos tempos necessários de operação para assegurar a estabilidade dos analisadores (mínimo de 2 horas), e aos tempos de residência de circulação dos gases de teste para assegurar a estabilização da concentração, etc.

Depois do analisador ter sido aprovado em laboratório, a sua conformidade terá de ser avaliada para as condições específicas do local de medição, na estação da qualidade do ar. Por exemplo, pode suceder que as variações de temperatura prejudiquem os requisitos exigidos para o valor máximo da incerteza das medições. Por isso, será necessário controlar a temperatura do ar ambiente nas proximidades do analisador. Durante os testes a realizar, deve ser usado ozono rastreado a padrões nacionais, ou internacionais.

O analisador deve ser instalado numa estação equipada com um sistema de ar condicionado, de forma a estar protegido de poeiras, precipitação, radiação solar directa, amplitudes de temperatura acentuada, etc. Se existirem variações de tensão eléctrica, os equipamentos devem estar ligados a um estabilizador de tensão.

3.2 Requisitos de um analisador para uma estação da qualidade do ar

Para o analisador aprovado em laboratório, e tendo em conta as condições específicas da estação de medição deve ser efectuado o cálculo da incerteza expandida, de acordo com a EN-ISO/IEC 14956. (Consultar a EN 14625:2005 do ozono).

Se as condições do local estiverem fora das condições para as quais o analisador foi aprovado, então o analisador deverá ser testado de novo sob estas condições específicas e deve ser realizada uma revisão do documento de aprovação. O analisador deve ser apenas utilizado na configuração testada.

Se o analisador cumprir com os requisitos exigidos pelo valor limite da incerteza máxima expandida, estabelecido nos objectivos de qualidade dos dados (*DQO*) da Directiva, então o analisador preenche os requisitos para as medições na estação. Os cálculos devem ser documentados conforme EN 14625:2005.

Todos os cálculos devem ser documentados. As condições do local que devem ser avaliadas são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1 – Avaliação das condições da estação

Parâmetros	Observações
Variação da pressão do gás de amostragem	Deve ser estimada a variação da pressão do gás de amostragem durante 1 ano
Variação da temperatura do gás de amostragem	Deve ser estimada a variação da temperatura do gás de amostragem durante 1 ano. A temperatura do gás de amostragem deve ser controlada por aquecimento ou por termóstato.
Variação da temperatura do ar nas proximidades do analisador	A flutuação de temperatura deve estar dentro dos limites especificados no teste de aprovação. A temperatura deve ser controlada por termostato.
Variação de voltagem ^(a)	A flutuação de voltagem deve estar dentro dos limites especificados no teste de aprovação. As flutuações de voltagem devem ser controladas por estabilizadores de tensão.
Gama de concentração de H ₂ O	Deve ser estimada a gama de concentração de H ₂ O durante 1 ano.
Gama de concentração do tolueno	Deve ser estimada a gama de concentração do tolueno durante 1 ano.
Gama de concentração do xileno	Deve ser estimada a gama de concentração do xileno durante 1 ano.
Incerteza expandida do gás de calibração	A incerteza expandida do gás de calibração deve ser incluída. Isso implica a contabilização da incerteza do gás de calibração assim como a incerteza do sistema de diluição (se existir).
Frequência de calibração	A frequência de calibração planeada deve ser usada para o cálculo da influência da deriva.
(a) Para um analisador que funciona directamente ligado à corrente eléctrica o teste de aprovação relativo à variação de voltagem deve ser feito dentro de uma gama de $\pm 10\%$ da voltagem nominal.	

3.3 Instalação inicial

Quando o equipamento e o respectivo sistema de amostragem são instalados na estação da qualidade do ar, ambos devem ser testados. Os resultados destes testes devem cumprir os requisitos e limitações impostos pelo fabricante, bem como os requisitos (tais como materiais usados, tempos de residência, etc.) apresentados na norma EN14212:2005, e que devem ser todos documentados.

Quando os valores de concentração medidos pelo analisador são recolhidos através de um *data-logger* ou qualquer outro sistema local da estação, todo o sistema de recolha de dados tem de ser testado. Quando os dados obtidos são transmitidos remotamente para um computador central o sistema de transmissão deve ser igualmente

testado. Os testes devem ser realizados para um formato que assegure que as actuais concentrações medidas pelo analisador são devidamente registadas em qualquer sistema de recolha de dados. Se ocorrer qualquer mudança no processo de recolha/transmissão de dados, todo o processo deverá ser testado de novo. Todos os testes de funcionamento do sistema de recolha/transmissão de dados deverão ser documentados.

Durante a instalação inicial deve ser realizado um teste de linearidade (*lack of fit*). Aceita-se que esses testes sejam realizados ainda em laboratório antes da instalação, ou após a instalação no local de medição.

4 Controlo de qualidade em operações em contínuo

4.1 Geral

O controlo de qualidade é necessário, de modo a assegurar que a incerteza expandida dos valores medidos para o dióxido de azoto e monóxido de azoto no ar ambiente, sejam mantidas dentro do limite máximo estabelecido pelos *DQO* da Directiva, para longos períodos de monitorização. Isto requer que as operações de manutenção, procedimentos de testes e calibrações sejam devidamente realizados e reportados. São apresentados em seguida, procedimentos para garantir os padrões mínimos de qualidade para os dados (*DQO*).

De acordo com a norma EN 14625:2005, a identidade designada pelo Laboratório Nacional de Referência (LNR) para as operações de controlo de qualidade, esteja acreditada de acordo com a norma EN ISO/IEC 17025.

4.2 Frequência das calibrações, verificações e manutenção

As calibrações e as verificações a realizar assim como a sua frequência são apresentados na tabela 2. Os critérios de acção no que respeita a reajustes, calibração ou manutenção do analisador são igualmente apresentados.

Tabela 2 – Requisitos de controlo de qualidade em operações em contínuo

Calibrações, verificações e manutenções	Frequência	Critério de acção quando: ⁽⁵⁾
Calibração do analisador	Pelo menos de 3 em 3 meses e após reparação	
Certificação dos gases de teste	Pelo menos de 6 em 6 meses	<i>Zero</i> : \geq limite de detecção ($2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) <i>Span</i> : \geq 5,0% do último valor certificado

Testes de <i>Zero</i> e de <i>Span</i> ⁽¹⁾	Pelo menos de 2 em 2 semanas ⁽²⁾	<i>Zero</i> : ≥ 5 nmole/mole <i>Span</i> : $\geq 5,0\%$ do valor inicial de <i>span</i>
Linearidade (a ser realizado em laboratório ou na estação de medida)	Pelo menos 1 ano após instalação ou após reparação; a frequência no futuro dependerá do resultado do teste	Linearidade $> 6,0\%$ do valor medido
Teste do <i>manifold</i> de amostragem a)-Influência da queda de pressão induzida pela bomba do <i>manifold</i> b)-Eficiência do sistema de amostragem	Pelo menos de 3 em 3 meses	a)-Influência $>1\%$ do valor medido b)-Influência $>2\%$ do valor medido
Mudança dos filtros de partículas ⁽³⁾ do sistema de amostragem na entrada da amostra e/ ou à entrada do analisador	Pelo menos de 3 em 3 meses ⁽⁴⁾	Resposta ao gás de <i>Span</i> ao passar pelo filtro é $\leq 97\%$
Teste das linhas de amostragem	Pelo menos de 6 em 6 meses	$\geq 2\%$ das perdas de amostragem
Mudança do material de desumidificação e outros consumíveis (se aplicável)	Pelo menos de 6 em 6 meses	Conforme necessário
Manutenção regular dos componentes do analisador	Conforme recomendado pelo fabricante	Conforme necessário

(1) Valor de *span*: concentração recomendada entre 70 e 80% da gama de certificação (0-500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

(2) Recomendadas todas as 23 h ou 25 h;

(3) O filtro de partículas deve ser mudado periodicamente dependendo da poluição de partículas no local de medição. Durante a mudança do filtro deve ser limpo o sistema de porta-filtros. Sobrecarga de partículas no filtro influenciará a medição das concentrações de ozono;

(4) Depende das condições do local de medição;

(5) Se não se cumprir qualquer critério de actuação, devem ser realizadas acções correctivas o mais breve possível. Deve ser feita uma avaliação da influência provocada pela respectiva infracção na medição dos dados obtidos antes da actual correcção ter tido lugar, e deve ser tomada em linha de conta quando se fizer a validação dos dados.

4.3 Calibração do analisador

A calibração do analisador deverá ser realizada pelo menos de 3 em 3 meses com uma concentração recomendada entre 70 e 80% da gama de certificação (0-500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) para determinar a resposta do analisador e a deriva. Calibrações de 2 em 2 semanas darão uma melhor indicação da deriva e do desempenho do analisador.

Devem ser usados gases de calibração de ozono rastreados a padrões nacionais ou internacionais. O valor máximo da incerteza permitido para a concentração dos gases de calibração usados no controle de qualidade para

operações em contínuo é de $\pm 5\%$ para um nível de confiança de 95%. O gás *zero* utilizado, não poderá ter uma concentração em ozono superior ao limite de detecção do analisador.

Os gases de calibração deverão ser introduzidos antes do filtro de partículas para testar o grau de contaminação do filtro que pode afectar as medições das concentrações de ozono. Os gases de calibração devem ser introduzidos com pelo menos 10 minutos de antecedência relativamente a qualquer leitura a validar no sistema de aquisição de dados.

Frequência dos testes:

-Pelo menos de 3 em 3 meses e depois de reparação;

Critério de actuação:

-Se a resposta de calibração do *zero* e do *span* se tiver desviado da gama de medida usada;

Acção apropriada:

-Ajustar ou intervir no analisador. Os analisadores não devem ser ajustados em campo a não ser que seja estritamente necessário. Todos os desvios deverão ser tomados em linha de conta quando se processarem os dados. Os analisadores só deverão ser ajustados se a resposta para o *zero* e/ou *span* se tenha desviado para além da gama de medição do analisador.

Nota: Isto justifica-se porque alguns analisadores têm um longo período de tempo de estabilização depois do ajuste; também alguns operadores não registam correctamente estes ajustes. Em ambos os casos, grandes quantidades de dados deverão ser considerados inválidos.

4.4 Testes de gases

Para a calibração do analisador bem como para a verificação de *zero* e do *span*, existem vários métodos para preparação de gases de calibração. Na tabela seguinte são apresentados alguns dos métodos.

Tabela 3 - Métodos de preparação dos gases de calibração

Método	Descrição	Rasteabilidade/Padrões a usar
Geração de um gás de ozono para calibração	Preparação a partir de um gerador de ozono	ISO 13964:1998, 5.2 ponto b da Norma EN 14625:2005
Calibração	Utilização de um fotómetro primário de UV	ISO 13964:1998, 6.2/6.2.1/6.2.2 e cláusula 7/7.1 da Norma EN 14625:2005

Para cada um dos métodos o operador tem que demonstrar que a incerteza do gás da calibração não aumenta a incerteza expandida do método para um valor excessivo que ponha em incumprimento os Objectivos de Qualidade da Directiva.

Os gases utilizados nos testes de *zero* e do *span* têm que ser verificados pelo menos de 6 em 6 meses, usando gases de referência rastreados a padrões nacionais, ou internacionais. O gás *zero* utilizado deverá ter pureza suficiente de modo que a leitura do valor das interferências não exceda o limite de detecção do analisador. O gás ozono utilizado para as verificações de *span* não poderá diferir mais do que 5% do valor certificado. A pureza dos gases deverá ter em conta as especificações das Tabelas 4a e 4b.

Os gases utilizados não poderão conter xileno com uma concentração superior a 1 nmole/mole, tolueno com uma concentração superior a 1 nmole/mole, e teor de água superior a 150 μ mole/mole.

Critério de actuação:

Zero \geq limite de detecção;

Span \geq 5% da anterior verificação.

Acção apropriada:

Substituição do gás *zero*, e/ou recalibrar o gerador de ozono.

4.5 Verificação do zero e do span

Para a realização dos testes, os gases de *zero* podem ser fornecidos a partir de um cilindro, ou gerados por uma unidade de calibração externa ou internamente pelo analisador, por um período mínimo de 10 minutos. Para o teste de *span*, o ozono deve ser gerado dinamicamente por uma unidade externa, ex, gerador.

O acerto de tempo para a verificação do *zero* e do *span* deve coincidir com um período médio de recolha dos dados de 10 minutos, ou outro período habitualmente usado na estação. Este acerto tem de levar também em linha de conta que os gases de *zero* e *span* devem ser introduzidos durante períodos horários consecutivos. Este regime assegura que cada hora contenha 75% de dados válidos.

Através das equações apresentadas a seguir, devem ser calculadas as diferenças entre dois valores de *zero* ou dois valores de *span*, para determinar se o critério de actuação foi excedido:

$$X_z = |Z_i - Z_0|$$

em que:

X_z é a diferença das leituras de *zero* da verificação e calibração mais recentes;

Z_i é a leitura do *zero* recente;

Z_0 é a leitura de *zero* da mais recente calibração.

$$X_s = \frac{|S_i - S_0|}{S_0} \times 100\%$$

em que

X_s é a diferença entre as leituras de *span* da verificação e calibração mais recentes;

S_i é a leitura de *span* da recente verificação;

S_0 é a leitura de *span* da mais recente calibração.

Frequência de testes:

Pelo menos de 2 em 2 semanas. Recomendadas todas as 23 h ou 25 h.

Critério de acção:

Zero ≥ 5 nmole/mole do valor inicial de zero;

Span $\geq 5\%$ valor inicial de span.

Acção apropriada:

Deve-se ir à estação e corrigir a funcionalidade do analisador através de calibração.

4.6 Teste de linearidade (*lack of fit*)

É difícil proceder a um teste de gases numa estação mantendo as mesmas especificações como um teste realizado em laboratório. Assim, é aceitável testar a linearidade do analisador para uma especificação de menor exigência ($\pm 6\%$ do valor medido). Se o analisador não cumprir com esta especificação, então deve ser retirado da estação, e ser realizado um novo teste em laboratório.

A linearidade do analisador deve ser testada para as concentrações de 0%, 20%, 60% e 95% do valor máximo da gama de certificação do NO. Para cada concentração (incluído o *zero*), devem ser realizadas pelo menos 2 leituras individuais. Em cada mudança de concentração, as novas leituras só devem ser realizadas passado quatro vezes o tempo de resposta do analisador.

Frequência do teste:

Deve ser testado no prazo de um ano após a instalação e de qualquer reparação; se o resultado deste teste for $\leq 2,0\%$ do valor medido, o próximo teste deve ser feito no prazo de 3 anos; se o resultado for $> 2,0\%$ mas $\leq 6,0\%$ o analisador deve ser testado de novo no prazo de 1 ano; se o resultado $> 6\%$ deve ser realizada a acção apropriada.

Critério de acção:

$>6\%$ do valor medido

Acção apropriada:

Retirar o analisador do local para posterior teste em laboratório, ou reparação se necessário. O teste de linearidade pode ser realizado em laboratório ou na estação (se houver condições para isso).

4.7 Teste do *manifold* de amostragem

Ver dispositivo em anexo B.

a) Procedimento para medir a queda de pressão induzida pela bomba do *manifold*

Equipamento necessário: manómetro portátil;

- 1) O zero do manómetro deve ter ambos os orifícios abertos (-ve ;+ve) à pressão atmosférica;
- 2) Desligar a linha de amostragem do analisador ao *manifold*;
- 3) Ligar a ponta (-ve) do manómetro ao *manifold* e deixar a ponta (+ve) aberta à pressão atmosférica;
- 4) Registrar a queda de pressão em Pa/mbar;
- 5) Desligar o manómetro do *manifold* e voltar a ligar a linha de amostragem ao analisador;

A queda de pressão resultante deve ser usada para calcular o efeito na resposta do analisador utilizando a seguinte fórmula:

$$\Delta R_a = b_{gp} * \Delta P_m$$

em que:

ΔR_a é a variação da resposta do analisador devido à influência da queda de pressão induzida pela bomba do *manifold* expressa em percentagem;

b_{sp} é o coeficiente de sensibilidade do analisador devido à variação da pressão do gás de amostragem expressa em percentagem do valor medido, durante o teste de aprovação realizado em laboratório;

ΔP_m é a queda de pressão verificada pela bomba do *manifold*.

Critério de acção:

Influência da ΔP_m induzida pela bomba do *manifold* <1% na concentração medida.

Acção apropriada:

Reduzir o caudal no *manifold* para reduzir a queda de pressão induzida, de maneira a que o caudal à entrada do analisador seja suficiente, assegurando ao mesmo tempo um tempo de residência da amostra desde a cabeça de amostragem até ao analisador inferior a 5 segundos.

b) Procedimento para testar a eficiência de recolha pelo sistema de amostragem

Para realizar este teste, o caudal do gás no sistema de amostragem deve ser tal que o tempo de residência seja maior ou igual ao das condições normais de amostragem. Os sistemas típicos de *manifold* (com cerca de 30 mm de diâmetro e 2 metros de comprimento), têm um volume de cerca de 2 l e um tempo de residência de cerca de 5 segundos.

Frequência de teste:

Pelo menos de 3 em 3 anos;

Critério de acção:

Perda de amostra > 2%;

Acção apropriada:

Limpar/substituir/reparar o *manifold* conforme a necessidade e testar de novo.

Teste de eficiência de amostragem:

O gás de teste para o analisador de ozono, pode ser fornecido por diluição dinâmica com um ou vários componentes, ou através de um cilindro sem diluição. O ar *zero* pode ser utilizado para diluição de vários níveis de concentração.

Os resultados dos testes são expressos na forma de rácios e por consequência não é necessária a calibração *correcta* dos analisadores, nem o conhecimento da concentração exacta do gás. No entanto a concentração do gás deverá manter-se estável.

Durante os testes os dados do analisador deverão ser registados através de um sistema de aquisição e devem ser seguidos os procedimentos normais de operação.

Os testes compreendem duas medições do gás de teste, uma com ligação directa do gás ao analisador e outra através de todo o sistema de amostragem. Para cada uma das medições deverá ser registada a média obtida durante um período de 10 minutos. É apresentado um exemplo no Anexo E, um teste a um *manifold*.

A eficiência do sistema de amostragem, E_{ss} , é calculada:

$$E_{ss} = (1 - (R_d - R_m) / R_d) * 100\%$$

em que

E_{ss} é a eficiência do sistema de amostragem;

R_d é a resposta média do analisador através da amostragem directa ao analisador;

R_m é a resposta média do analisador através do *manifold*;

5 Manutenção

5.1 Mudança do filtro de partículas

Os filtros novos devem ser condicionados com ar ambiente durante cerca de 30 minutos antes de se iniciar a validação dos dados recolhidos. Este tempo de condicionamento não deve ser incluído em nenhum período de aquisição de dados válidos.

Frequência de teste:

Determinada a partir da instalação inicial do analisador na estação, e que está condicionada às condições ambientais desse local.

Critério de acção:

Quando a resposta do gás de *span* ao passar pelo filtro $\leq 97\%$.

Acção apropriada:

Calibrar os instrumentos com padrões locais antes de uma mudança do filtro. Os filtros novos devem ser condicionados com ar ambiente durante 30 minutos antes de se iniciar a validação dos dados.

5.2 Substituição de consumíveis

O tempo de vida de todos os consumíveis do analisador deve ser determinado a partir da instalação inicial do analisador na estação. Os períodos para as manutenções incluindo a substituição de consumíveis, deverão ser programados e delineados.

5.3 Manutenção regular do analisador

As recomendações do fabricante devem ser seguidas de modo a proceder à manutenção correcta de rotina do analisador.

6 Validação dos dados e Relatório

O responsável pela garantia e controlo de qualidade (QA/QC) da estação tem a obrigação de obter dados válidos. Isso implica que os dados, devem estar expurgados de dados anómalos, e de dados referentes aos testes de verificação do *zero*, do *span* e das calibrações. Os valores negativos, devem ser incluídos no cálculo das médias. Quando um dado for maior do que o valor máximo da gama de certificação do analisador (500 µg/m³), o valor deve ser usado no cálculo das médias, e a média em que esse valor está inserido deverá ser assinalada de modo a que se torne claro no relatório que esta média terá excedido os requisitos de incerteza combinada. A percentagem de recolha de dados deverá ser $\geq 75\%$ do tempo médio considerado.

Deve ser registada a resposta do analisador aos testes de *zero* e de *span* antes e depois do ajuste do analisador. Quando o desvio (deriva) verificado na resposta do analisador for menor do que o critério de acção, os dados devem ser corrigidos, e não o ajuste físico do analisador.

A incerteza das medições, deve ser calculada e reportada anualmente durante o tempo de operação do analisador, de acordo com as especificações da ENV 13005 e EN ISO 14956. Devem ser usados os valores actualizados das características de desempenho obtidos durante os testes de aprovação em laboratório.

7 Expressão dos resultados

Os resultados deverão ser expressos em microgramas por metro cúbico, sendo utilizados os respectivos factores de conversão quando os dados estiverem originalmente expressos em unidades diferentes.

Os factores de conversão a 293 K e a 101,3 KPa são:

$$1 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ O}_3 = 0,5 \text{ nmole}/\text{mole (V/V)} \text{ O}_3$$

$$1 \text{ nmole}/\text{mole (V/V)} \text{ O}_3 = 2 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ O}_3$$

8 Relatório e documentação

8.1 Teste de aprovação do analisador

O relatório de aprovação do analisador, contendo a seguinte informação:

- a) Identificação completa do analisador incluindo a versão;
- b) Resultados os testes executados de acordo com a norma EN 14625:2005;
- c) Configurações ensaiadas durante os testes de aprovação;
- d) Séries de dados obtidos durante os testes de aprovação;
- e) Cálculo da incerteza das medições para médias horárias;

8.2 Operação de campo

8.2.1 Validação da conformidade

O responsável da estação, tem de preparar um relatório de avaliação de conformidade do analisador no local de medição. O teste de conformidade deverá conter pelo menos a seguinte informação:

- a) Referência a este documento;
- b) Identificação completa do analisador e do local de medição;
- c) Resultados da avaliação de conformidade do analisador no local de medição;
- d) Prova de concordância do sistema de amostragem com este documento;
- e) Testes da instalação inicial;

7.2.2 Documentação

O responsável deverá documentar todas as manutenções, reparações, calibrações, mudanças de gases de calibração, funcionamentos deficientes, avarias, etc, para cada um dos analisadores, sistemas de amostragem e locais de medição.

8.3 Relatório da qualidade do ar

Os relatórios da qualidade do ar ambiente relativo ao ozono devem ser elaborados de acordo com a legislação em vigor, e a directiva europeia. O relatório deverá conter pelo menos a seguinte informação:

- a) Referência à norma EN 14625:2005;
- b) Percentagem de dados adquiridos;
- c) Dados da qualidade do ar apresentados no formato requerido;
- d) Declaração da incerteza dos dados reportados;

9 Bibliografia

1. EN 14625:2005 Ambient Air Quality – Standard method for the measurement of concentration of ozone by ultraviolet photometry
2. Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de Maio de 2008
3. MANUAL DE MÉTODOS E PROCEDIMENTOS OPERATIVOS DAS REDES DE MONITORIZAÇÃO DA QUALIDADE DO AR – Amostragem e Análise. Edição, Agência Portuguesa do Ambiente, 2010
4. EN ISO/IEC 17025 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
5. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, GUM ISO/IEC Guide 98:1995

Anexo A

Cálculo da incerteza das medições de ozono nas estações da qualidade do ar para o valor alvo horário de ozono de 120 µg/m³

Para a determinação da incerteza associada ao resultado das medições de ozono, são seguidos os princípios do documento *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)*. A incerteza combinada expandida deverá ser calculada com base nos valores que traduzam as características de funcionamento do analisador, as influências físicas e químicas relacionadas com condições específicas do local, os valores relacionados com os parâmetros operacionais do local específico, e os valores actuais das concentrações do padrão de ozono usado durante os testes de aprovação. A incerteza combinada é dada pela seguinte expressão. Consultar a norma EN 14625:2005.

$$u_c = \sqrt{u_{r,z}^2 + (u_{r,l}^2 \text{ ou } u_{r,l}^2) + u_r^2 + u_{gp}^2 + u_{gt}^2 + u_{st}^2 + u_v^2 + u_{H_2O,act}^2 + (u_{int,act,pos}^2 \text{ ou } u_{int,act,neg}^2) + u_{av}^2 + u_{Dsc}^2 + u_{d,l,z}^2 + u_{d,l,v}^2 + u_{cg}^2}$$

A incerteza combinada expandida, é calculada de acordo com $U_c = k * u_c$, com $K=2$, e a incerteza combinada expandida relativa vem dada por:

$$U_{c,rel} = (U_c / 60) * 100$$

$U_{c,rel}$ é a incerteza combinada relativa expandida (%)

U_c é a incerteza combinada expandida (nmole/mole);

60 é o valor alvo horário (nmole/mole);

Para verificação do cumprimento dos Objectivos de Qualidade da Directiva 2008/50/CE, a condição exigida verifica-se quando

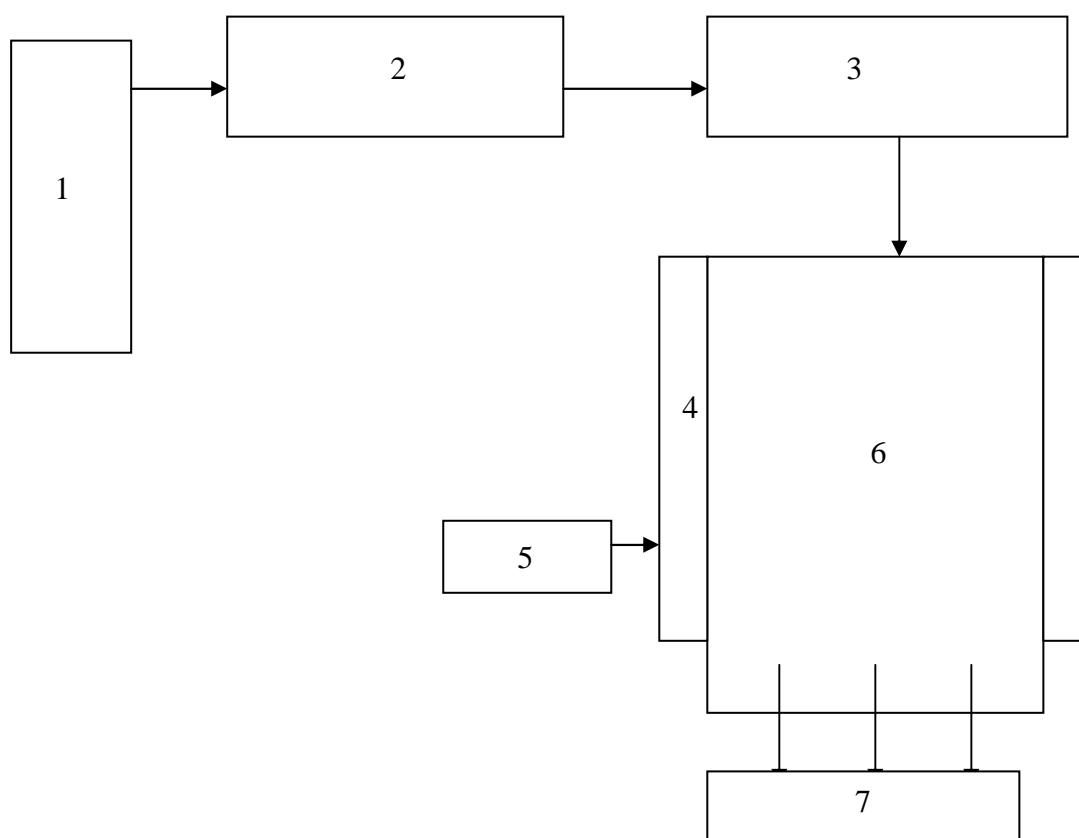
$$U_{c,rel} \leq 15\%$$

Legenda

$u_{r,z}$ incerteza padrão da repetibilidade do zero do analisador (<i>nmole/mole</i>);
$u_{r,lv}$ incerteza padrão da repetibilidade do valor alvo horário (<i>nmole/mole</i>). Para o cálculo da incerteza, deve ser tomado o valor mais elevado do $u_{r,lv}$ e do $u_{r,j}$;
u_l incerteza padrão da linearidade para o valor alvo horário (<i>nmole/mole</i>);
u_{gp} incerteza padrão da variação de pressão da amostra de ar (<i>nmole/mole</i>);
u_{gt} incerteza padrão da variação de temperatura da amostra de ar (<i>nmole/mole</i>);
u_{st} incerteza padrão da variação de temperatura do ar ambiente no interior da estação (<i>nmole/mole</i>);
u_v incerteza padrão da variação da voltagem da corrente eléctrica na estação (<i>nmole/mole</i>);
$u_{H_2O,act}$ incerteza padrão devido à presença de vapor de água na amostra de ar (<i>nmole/mole</i>);
$u_{int,act,pos}$ incerteza padrão devido a interferências, excepto do vapor de água, com impacte positivo (<i>nmole/mole</i>) na amostra de ar. Deve ser utilizado, o maior valor de $u_{int,act,pos}$ ou $u_{int,act,neg}$, para o cálculo da incerteza;
$u_{int,act,neg}$ incerteza padrão devido a interferências, excepto do vapor de água, com impacte negativo (<i>nmole/mole</i>). Deve ser utilizado, o maior valor de $u_{int,act,pos}$ ou $u_{int,act,neg}$, para o cálculo da incerteza;
u_{av} incerteza padrão da média (<i>nmole/mole</i>);
u_{Dsc} incerteza padrão para a diferença das portas de amostragem/calibração (<i>nmole/mole</i>);
$u_{r,f}$ incerteza padrão da reprodutibilidade em condições de campo (<i>nmole/mole</i>). Para o cálculo da incerteza, deve ser tomado o valor mais elevado do $u_{r,lv}$ e do $u_{r,j}$;
$u_{d,l,z}$ incerteza padrão da deriva do zero a longo prazo (<i>nmole/mole</i>);
$u_{d,l,v}$ incerteza padrão da deriva do valor alvo horário a longo prazo (<i>nmole/mole</i>);
u_{cg} incerteza padrão, do gás padrão de calibração (<i>nmole/mole</i>);

Anexo B

Dispositivo para teste do *manifold*



- 1 Garrafa de gás, 200 nmole/mole NO₂, 150 nmole/mole SO₂, 5 nmole/mole CO, diluído em ar
- 2 Controlador de caudal de 50 l/ min
- 3 Gerador de ozono (produzindo 100 nmole/mole a 50 l/min)
- 4 Saco de tedlar envolvendo o *manifold*
- 5 Válvula de escape de pressão
- 6 *Manifold* de ar de amostragem
- 7 Analisadores