

**Nota Técnica – DETERMINAÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE EM ESTAÇÕES DE
MONITORIZAÇÃO DA QUALIDADE DO AR**

**Março
2013**

**Determinação do dióxido de enxofre em estações
de monitorização da qualidade do ar**

Amadora

2013

Ficha técnica:

**Título: Determinação do dióxido de enxofre em estações
de monitorização da qualidade do ar**

Coordenação: João Matos

Autoria: Laboratório Nacional da Qualidade do Ar

Edição: Agência Portuguesa do Ambiente, IP

Data de edição: Março, 2013

Local de edição: Amadora

Tiragem: 20 exemplares

Índice Geral

1.	OPERAÇÕES EM CONTÍNUO DE MEDIÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE EM ESTAÇÕES DA QUALIDADE DO AR	5
1.1	Introdução	5
1.2	Termos e definições	6
1.3	Princípios de medição	10
2.	EQUIPAMENTO DE MEDIÇÃO	11
2.1	Localização da estação	11
2.2	Sistema de amostragem	11
2.3	Sistema óptico do analisador	12
3.	AVALIAÇÃO DA CONFORMIDADE	14
3.1	Requisitos de uma estação da qualidade do ar	14
3.2	Instalação inicial	16
4	CONTROLO E GARANTIA DE QUALIDADE EM OPERAÇÕES EM CONTÍNUO	17
4.1	Plano de operações de calibrações, verificações e manutenção	17
4.2	Calibração do analisador	19
4.2.1	Gases de calibração (Padrões)	19
4.2.2	Requisitos dos gases de calibração e de verificação (<i>Checks</i>)	20
4.3	Função ajuste de correcção dos dados	22
4.4	Verificação dos gases do ZERO e do SPAN	22
4.5	Verificação do ZERO e do SPAN dos analisadores	23
4.6	Teste do desvio padrão da repetibilidade (s_r)	24
4.7	Cálculo do limite de detecção (I_{det})	25
4.8	Teste de linearidade (<i>Lack of Fit</i>)	25
4.9	Teste do <i>manifold</i> de amostragem	26
4.9.1	Procedimento para medição da queda de pressão	26
4.9.2	Procedimento para testar a eficiência da amostragem	27
4.10	Procedimento de validação dos dados suspeitos que excedem os critérios dos testes de verificação	29
4.11	Mudança do filtro	30
4.12	Mudança das linhas de amostragem	32
4.13	Substituição de consumíveis	32
4.14	Manutenção regular do analisador	32
4.15	Validação dos dados	32
4.16	Incerteza das medições	33
5	EXPRESSÃO DOS RESULTADOS	34
6	CONTROLO DOS REGISTOS DOS DADOS	34
7	RELATÓRIO DOS TESTES DE APROVAÇÃO E DOCUMENTAÇÃO	35
7.1	Teste de aprovação do analisador	35
7.2	Avaliação da conformidade do analisador	35
7.3	Documentação	35
7.4	Relatório da qualidade do ar	36
8	BIBLIOGRAFIA	37
	Anexo A	38
	Anexo B	40
	Anexo C	42

1. OPERAÇÕES EM CONTÍNUO DE MEDIÇÃO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE EM ESTAÇÕES DA QUALIDADE DO AR

1.1 Introdução

A presente nota técnica destina-se à determinação do dióxido de enxofre em contínuo, em estações fixas de medição da qualidade do ar utilizando o princípio de medição do ultra violeta (UV) de fluorescência. O ultra violeta de fluorescência é baseado na emissão de luz das moléculas de SO₂ quando regressam ao estado fundamental, que foram previamente excitadas por radiação ultra violeta. Este documento está de acordo com a norma europeia **EN 14212:2012** sendo necessário usar um analisador, que tenha sido aprovado previamente pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA). Esta nota não substitui a consulta da referida norma.

Durante a monitorização de dióxido de enxofre 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 de SO₂ 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.

Os valores actuais de um analisador devem ser determinados com base nos testes de aprovação. Estes compreendem ensaios de laboratório e de campo. 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.

O método é aplicável para a determinação da concentração em massa de SO₂ presente no ar ambiente até 1000 µg/m³, que representa o intervalo de certificação com base nos testes de aprovação.

O método é aplicável para zonas classificadas como áreas rurais, urbanas de fundo e orientadas para tráfego e de influência industrial.

Os resultados são expressos em µg/m³ para 20°C e 101,3 KPa. O método quando usado para outros fins que não o da Directiva 2008/50/CE, o intervalo de concentração e o valor máximo para a incerteza não são aplicáveis.

1.2 Termos e definições

Ajustamento do analisador

Conjunto de operações levado a cabo no analisador de forma a garantir os requisitos de certificação.

Nota1 Os ajustamentos no sistema de medição incluem o ajuste do **Zero**, o ajuste de escala **Off-Set** e o ajuste de **Span** (normalmente designado por ajuste do **Ganho**);

Nota2 O ajuste de um sistema de medição não deve ser confundido com calibração que é um pré-requisito para o ajuste;

As definições anteriores fazem parte do vocabulário internacional de metrologia. Fonte: JCGM 200:2012; VIM.

Nota3 No contexto da norma EN14212:2012 e desta nota técnica (NT), o ajuste é efectuado nos resultados das medições em vez do analisador.

Calibração

É uma operação que em determinadas condições específicas, estabelece uma relação entre quantidades padronizadas conhecidas com uma incerteza, e os correspondentes valores indicados pelo instrumento, analisador, etc, associados com uma incerteza de modo a estabelecer-se uma relação entre os resultados das medições e os valores correspondentes realizados pelas quantidades padronizadas.

Nota1 A calibração pode ser expressa por declaração do valor, por uma função de calibração, um diagrama de calibração, uma curva ou uma tabela. Em muitas situações consiste num factor de correcção do valor declarado associado com uma incerteza;

Nota2 A calibração não deve ser confundida com o ajuste do sistema de medição, muitas vezes confundido com a **Self-Calibration**, ou com uma verificação de uma calibração;

As definições anteriores fazem parte do vocabulário internacional de metrologia. Fonte: JCGM 200:2012; VIM.

Nota3 No contexto da norma EN14212:2012 e desta nota técnica (NT), a calibração é a resposta do analisador a uma concentração de gás conhecida e com uma incerteza conhecida, e quando esta informação é usada para sucessivos ajustes do analisador, se necessário.

Deriva de longo prazo

Diferença entre as leituras do *Zero* e *Span* ao longo de um determinado período. Períodos de operações em contínuo.

Deriva de curto prazo

Diferença entre as leituras do *Zero* e *Span* no início e no fim de um período de 12h.

Gama de certificação

Gama de medição de concentrações do analisador para o fim a que foi aprovado.

Gama de linearidade (*Lack of Fit*)

Desvio máximo da regressão linear e o valor médio correspondente a uma série de resultados de medições para a mesma concentração.

Incerteza (medição)

Valor em forma de intervalo associado ao resultado de uma medição que caracteriza a dispersão de valores com uma elevada probabilidade em torno da mensuranda.

Incerteza padrão combinada

Incerteza padrão de um resultado de uma medição quando este resultado é obtido a partir dos valores de outras quantidades, e é igual à raiz quadrada positiva da soma das variâncias e ou das covariâncias dessas quantidades medidas, ponderadas de acordo com a influência que têm no resultado final. Fonte: ENV 13005:1999

Factor de cobertura

Factor multiplicativo (k) usado na incerteza padrão combinada de forma a obter a incerteza expandida. Normalmente o factor k , toma valores entre 2 e 3.

Fonte: ENV 13005:1999

Incerteza expandida

Quantidade expressa em forma de intervalo associado ao resultado de uma medição, que é esperado conter uma fracção significativa de valores razoavelmente distribuídos associados à mensuranda.

Nota1 Esta quantidade deve ser vista como um factor de probabilidade de cobertura ou como o nível de confiança do intervalo;

Nota2 Para associar o nível específico de confiança para o intervalo definido para a incerteza expandida, é necessário assumir implícita ou explicitamente uma função de distribuição de probabilidades, caracterizada pelo

resultado de medição e a incerteza padrão combinada. O nível de confiança que é atribuído para este intervalo, deve ser assumido desde que seja justificado. Fonte: ENV 13005:1999

Nota3 No contexto da norma EN14212:2012 e desta nota técnica (NT), a incerteza expandida é dada pela incerteza padrão combinada, multiplicada pelo factor de cobertura $k=2$ resultando num valor em forma de intervalo com um nível de confiança de 95%;

Limite de deteção

A menor concentração de uma mensuranda que pode ser detectado com confiança pelo analisador.

Nota1 O limite de deteção é calculado pela relação $3,3 \cdot S_z / B$, em que S_z é o desvio padrão da resposta do analisador para a concentração zero (ver ponto 4.7), e B é o declivo da função de calibração.

Mensuranda

Grandeza específica submetida à medição, concentração de dióxido de enxofre.

Medição independente

Medição individual que não é influenciada pela medição individual prévia, com um tempo de separação de pelo menos 4 vezes o tempo de resposta do analisador.

Nota1 Levar em conta o maior valor do tempo de resposta do analisador, o da subida ou da descida.

Medição individual

Medição com um período de tempo igual ao tempo de resposta do analisador.

Nota 1 Levar em conta o maior valor do tempo de resposta do analisador, o da subida ou da descida.

Nota 2 Esta definição é diferente do conceito de medição individual da Directiva 2008/50/CE.

Período de operação em contínuo

Período de tempo no qual a deriva de longo prazo está em conformidade com os critérios de aceitação.

Repetibilidade (dos resultados das medições)

Aproximação entre os resultados sucessivos de medições individuais de dióxido de enxofre efectuadas nas mesmas condições.

Nota1 Estas condições dizem respeito a:

- mesmo procedimento de medição;
- mesmo analista;
- mesmo analisador;
- mesmo local;

- repetições em curtos intervalos de tempo;

Reprodutibilidade em estações

Aproximação entre os resultados sucessivos de medições simultâneas de dióxido de enxofre efectuadas com dois analisadores nas mesmas condições.

Nota1 Estas condições dizem respeito a:

- mesmo procedimento de medição;
- dois analisadores idênticos sob as mesmas condições;
- a mesma estação de monitorização da qualidade do ar;
- período de operações em contínuo.

Tempo de residência do analisador

Período de tempo que leva a percorrer uma amostra de ar desde a entrada do analisador até à câmara de reacção.

Tempo de residência do sistema de amostragem

Período de tempo que leva a percorrer uma amostra de ar desde a entrada de uma amostra no sistema de amostragem, pela cabeça até à entrada do analisador.

Testes de aprovação

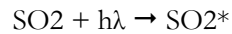
Exames de 2 ou mais analisadores do mesmo modelo e série, requerido pelos fabricantes de analisadores a uma entidade competente para aprovação.

Variável de influência

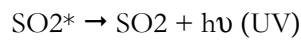
Variável que não sendo a mensuranda afecta o resultado de medição. Fonte: ENV 13005:1999

1.3 Princípios de medição

O Ultra Violeta de fluorescência é baseado na emissão de luz das moléculas de SO₂ quando regressam ao estado fundamental, que foram previamente excitadas por radiação ultra violeta.



a radiação emitida,



é proporcional ao número de moléculas de SO₂, logo proporcional à concentração SO₂, através da relação

$$F = K \cdot C_{\text{SO}_2}$$

em que F é a intensidades da radiação de fluorescência

K é o fator de proporcionalidade

C_{SO_2} é a concentração de SO₂

A amostra de ar passa previamente por um filtro antes de entrar no analisador de forma a eliminar as interferências causadas com a contaminação de partículas. Em seguida são removidas outras interferências causadas pela eventual presença de hidrocarbonetos aromáticos na amostra através de um filtro de carvão apropriado. A amostra de ar segue para a câmara de reacção, onde é irradiada por radiação UV no intervalo de comprimentos de onda entre 200 nm e 220 nm. A luz de fluorescência emitida entre 240 nm e 420 nm, é opticamente filtrada e convertida em sinal eléctrico por um detector de UV, ex, foto multiplicador. A temperatura e a pressão devem manter-se constantes neste processo, caso contrário os valores medidos de concentração têm que ser corrigidos.

A concentração de SO₂ é diretamente medida em unidades de volume/volume (se o analisador for calibrado com um padrão em unidades de volume/volume). Os resultados são reportados em µg/m³ usando os factores de conversão respectivos (capítulo 6).

2. EQUIPAMENTO DE MEDIÇÃO

2.1 Localização da estação

A localização da estação tem um contributo importante para as medições, nomeadamente se é uma área rural ou uma área urbana de fundo. A orientação e critérios para definir os locais de amostragem em microescalas é através do Anexo III da Directiva 2008/50/CE.

2.2 Sistema de amostragem

A estação deve dispor de uma linha de amostragem dedicada para o analisador de SO₂ preferencialmente, moderadamente aquecida para evitar condensações. As condensações podem ocorrer nos casos de temperaturas ambiente elevadas e/ou de humidades relativas elevadas. 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.

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. A influência do sistema de amostragem na redução das concentrações de SO₂ 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 $\leq 1\%$ do sinal de saída do analisador.

A posição do filtro para a remoção das partículas a montante do sistema de amostragem é importante pois irá interferir com a fluorescência na câmara de reacção.

A linha de amostragem, *manifold* e filtro, devem ser condicionados com ar ambiente após instalação inicial, e manutenções durante pelo menos 30 minutos, de forma a evitar decréscimo temporário das concentrações de SO₂.

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, de modo que o tempo de residência até à entrada do analisador seja inferior a 5 segundos.



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

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

2.3 Sistema óptico do analisador

O sistema óptico de um analisador de UV de fluorescência, consiste numa lâmpada de UV, uma célula de fluorescência, um sensor de referência e um detector UV (ver figura 2).

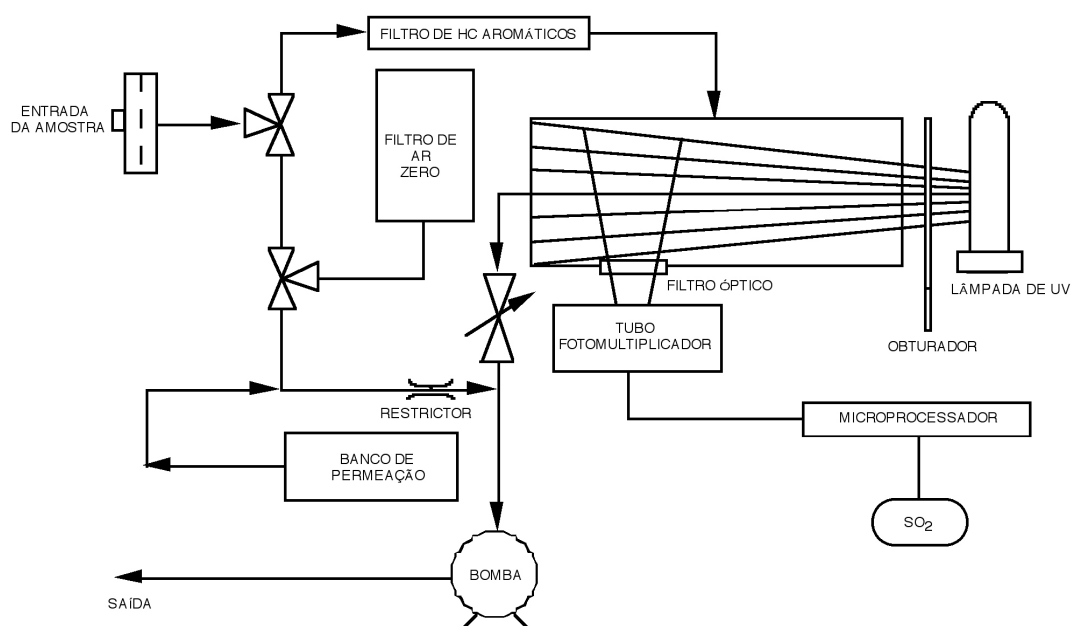


Figura 2 - Sistema de medição de um analisador de fluorescência de UV de dióxido de enxofre. Adaptado do MANUAL DE MÉTODOS E DE PROCEDIMENTOS OPERATIVOS DAS REDES DE MONITORIZAÇÃO, 2010, Edição Agência Portuguesa do Ambiente, IP

A emissão da lâmpada de UV pode ser pulsada electronicamente, ou mecanicamente, de forma a permitir a detecção sincronizada e a amplificação do sinal. Um filtro óptico é usado para restringir os comprimentos de onda da radiação de forma a permitir a excitação das moléculas de SO₂, e minimizar as interferências do vapor de água, dos hidrocarbonetos aromáticos e do monóxido de azoto quando presentes no ar ambiente. O filtro deve ser capaz de remover a radiação de comprimentos de onda superior a 600 nm, de forma a minimizar as interferências produzidas pela fluorescência de UV dos hidrocarbonetos aromáticos.

O sensor de referência é uma extensão do feixe óptico da câmara de reacção que controla a lâmpada de UV ou corrige o sinal de fluorescência.

As células de fluorescência devem ser construídas de material inerte ao SO₂ e à radiação de UV. As células devem manter-se aquecidas a uma temperatura constante acima do ponto de orvalho a fim de evitar a condensação do vapor de água e minimizar flutuações de temperatura.

Um filtro (*trap*) óptico deve fazer parte das células de fluorescência de forma a prevenir fenómenos de reflexão da radiação de UV.

O detector, por exemplo um fotomultiplicador detecta a luz de fluorescência emitida pelas moléculas de SO₂ na célula de fluorescência. Um filtro óptico selectivo é colocado em frente do fotomultiplicador para reduzir o sinal de espalhamento da luz incidente.

3. AVALIAÇÃO DA CONFORMIDADE

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

Após a aprovação do analisador terá de ser avaliada a sua conformidade para as condições específicas do local de medição, isto é, na estação da qualidade do ar, conforme descrito na norma europeia. A título de exemplo, as variações de temperatura no interior da estação podem prejudicar os requisitos exigidos para o valor 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 um padrão de dióxido de enxofre rastreado a padrões nacionais, ou internacionais.

3.1 Requisitos de uma estação da qualidade do ar

Antes de se iniciar a monitorização da qualidade do ar numa estação, deve ser avaliada a incerteza expandida do analisador para as condições específicas do local onde se encontra a estação de acordo com a EN 14212:2012 do dióxido de enxofre.

Se as condições do local estiverem fora dos requisitos para os quais o analisador foi aprovado, então o analisador deverá ser testado de novo sob essas condições e recalculada a incerteza. As condições do local que devem ser avaliadas são apresentadas na tabela 1. Se o analisador cumprir com os requisitos exigidos para a incerteza segundo o Anexo I da Directiva 2008/50/CE (15% para medições fixas ou 25% para medições indicativas), o analisador deverá ser instalado e utilizado na estação para a monitorização da qualidade do ar. Todos os cálculos devem ser documentados.

Tabela 1 – Avaliação das condições ambientais da estação

Parâmetros	Observações
Intervalo da pressão do gás de amostragem	Deve ser estimado a variação da pressão da amostragem durante 1 ano.
Intervalo da temperatura do gás de amostragem	Deve ser estimado 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.
Intervalo 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.
Intervalo 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 em médias horárias durante 1 ano.
Gama de concentração de H ₂ S	Deve ser estimada a gama de concentração de H ₂ S em médias horárias durante 1 ano.
Gama de concentração de NH ₃	Deve ser estimada a gama de concentração de NH ₃ em médias horárias durante 1 ano.
Gama de concentração de NO	Deve ser estimada a gama de concentração de NO em médias horárias durante 1 ano.
Gama de concentração de NO ₂	Deve ser estimada a gama de concentração de NO ₂ em médias horárias durante 1 ano.
Gama de concentração de m-xileno	Deve ser estimada a gama de concentração de m-xileno em médias horárias 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.	

3.2 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 pelas especificações do fabricante, bem como os requisitos (tais como materiais usados, tempos de residência, etc.), apresentados na norma EN14212:2012, devendo 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 dos analisadores deve ser realizado um teste de linearidade (*Lack of Fit*), de acordo com o procedimento do capítulo 4.9. Além disso, deve ser calculado o desvio padrão da repetibilidade ($S_{r,z}$) para a concentração ZERO (capítulo 4.7), bem como a determinação do limite de detecção, utilizando o declive da recta de calibração e o valor do desvio padrão da repetibilidade para a concentração ZERO de acordo com a fórmula do capítulo 4.7. Os resultados obtidos devem estar em conformidade com os critérios da tabela 2.

Para a determinação do desvio padrão da repetibilidade $S_{r,z}$, para a concentração ZERO, após esperar o tempo equivalente a uma medição independente, realizar 10 medições individuais. Estes testes podem ser realizados em laboratório.

4 CONTROLO E GARANTIA DE QUALIDADE EM OPERAÇÕES EM CONTÍNUO

4.1 Plano de operações de calibrações, verificações e manutenção

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

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	Capítulo	Frequência	Critério de acção quando: ^(5,6)
Calibração do analisador	4.2	Pelo menos de 3 em 3 meses e após reparação	Deriva do ZERO ou SPAN superior à tolerância estabelecida pela responsável do sistema da qualidade da estação
Repetibilidade de ZERO e de SPAN do analisador	4.6	Em combinação com a calibração, usando os dados da calibração	Desvio padrão da repetibilidade do ZERO: ≥ 1 nmole/mole Desvio padrão da repetibilidade do padrão do SPAN: $\geq 1,5$ % da concentração de SPAN
Verificação (<i>check</i>) dos gases usados para o teste do ZERO e SPAN	4.4	Pelo menos de 6 em 6 meses	ZERO: \geq limite de detecção SPAN: $\geq 5,0\%$ do último valor verificado
Verificação (<i>check</i>) do ZERO e de SPAN do analisador	4.5	Pelo menos de 2 em 2 semanas ⁽¹⁾	ZERO: ≤ -4 ou ≥ 4 nmole/mole SPAN: $\geq 5,0\%$ do valor inicial de SPAN
Linearidade (<i>Lack of fit</i>); a ser realizado em laboratório ou na estação de medida	4.8	Pelo menos 1 ano após instalação ou após reparação; a frequência no futuro dependerá do resultado do teste	Linearidade $> 4,0\%$ do valor medido Linearidade > 5 nmole/mole para o ZERO
Teste do <i>manifold</i> de	4.9	Pelo menos de 3 em 3 meses	a)-Influência $\geq 1\%$ do valor

amostragem a)-Influência da queda de pressão induzida pela bomba do <i>manifold</i> b)-Eficiência do sistema de amostragem			medido b)-Influência $\geq 2\%$ do valor medido
Substituição dos filtros de partículas do sistema de amostragem na entrada da amostra e/ ou à entrada do analisador ^(2,3)	4.11	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	4.9.2	Pelo menos de 6 em 6 meses	$\geq 2\%$ das perdas de amostragem
Substituição de 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) Recomendadas todas as 23 h ou 25 h;
- (2) 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 de pelo menos de 6 em 6 meses. A sobrecarga de partículas no filtro influenciará a medição das concentrações de dióxido de enxofre;
- (3) O teste para avaliação das perdas de dióxido de enxofre no filtro do analisador, deve ser realizado com e sem o filtro para uma concentração de dióxido de enxofre de 100 nmole/mole;
- (4) Depende das condições do local de medição conforme estabelecido na fase da instalação inicial;
- (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;
- (6) Sempre que as calibrações, verificações e operações de manutenção conduzam a resultados no limiar do critério de acção, deve ser reavaliada a incerteza das medições em conformidade com os objectivos da qualidade Directiva 2008/50/CE.

4.2 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% do intervalo de certificação para determinar a resposta do analisador e a deriva. Calibrações com frequências superiores à trimestral (ex. ≥ 1 por mês), darão uma melhor indicação da deriva e do desempenho do analisador.

O intervalo de calibração trimestral pode ser alargado para semestral desde que se demonstre a estabilidade do analisador. Uma avaliação da estabilidade pode ser através do resultado das verificações dos ZERO e dos SPAN $\leq 2\%$ ao longo de um período de três meses. A utilização deste critério é um pré-requisito para a autorização do uso do analisador na estação.

Nota: *Quando as concentrações de SO₂ nas estações da qualidade do ar são significativamente inferiores à gama de certificação do analisador (ex. 20%), a calibração do analisador pode ser ajustada para esse intervalo. O mesmo se aplica para as verificações de ZERO, SPAN e a Linearidade (Lack of Fit).*

4.2.1 Gases de calibração (Padrões)

Devem ser usados gases de calibração de dióxido de enxofre rastreados a padrões nacionais ou internacionais para calibração do analisador. O valor máximo da incerteza permitido na concentração de 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 dióxido de enxofre 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 dióxido de enxofre. As leituras dos gases de calibração devem ter um período mínimo de 10 minutos de estabilização.

Frequência dos testes:

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

Critério de actuação:

-Quando a resposta da deriva de ZERO e do SPAN for superior à tolerância definida pelo responsável do sistema da qualidade da estação QA/QC;

Acção apropriada:

- Intervir no analisador. Se a intervenção incluir ajuste manual deverá ser realizado por pessoal competente, segundo os procedimentos descritos na QA/QC a fim de garantir a documentação e a rastreabilidade de qualquer ajuste. Após a intervenção no analisador este deve ser recalibrado.

4.2.2 Requisitos dos gases de calibração e de verificação (*Checks*)

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	Norma a usar
Cilindro	Cilindro de gás (mistura de SO ₂ em ar sintético)	EN ISO 6142 EN ISO 6143
Tubos de permeação	Determinação da perda de massa de um tubo de permeação contendo SO ₂	EN ISO 6145-10
Diluição estática	Preparação por meio da introdução de concentrações conhecidas de SO ₂ num volume de ar confinado	EN ISO 6144
Diluição dinâmica	Mistura dinâmica de gás de cilindro com ar sintético	EN ISO 6145-6 ou EN ISO 6145-7

Os padrões de *ZERO* e de *SPAN* podem ser adquiridos por cilindros pressurizados ou gerados por uma unidade externa ao analisador por diluição estática e/ou dinâmica utilizando tubos de permeação e/ou difusão.

A pureza dos gases para o *ZERO* e *SPAN* deverá seguir as especificações das Tabelas 4a, 4b e 4c.

Tabela 4a – Especificações de pureza do gás de *SPAN* (SO₂)

Poluente	Concentração
H ₂ S	≤ 0,1 μmole/mole
NH ₃	≤ 2 nmole/mole
NO	≤ 1 nmole/mole
NO ₂	≤ 1 nmole/mole
m-xileno	≤ 0,05 nmole/mole
água	≤ 150 μmole/mole

Tabela 4b – Especificações de pureza do gás de *ZERO*

Poluente	Concentração
H ₂ S	≤ 0,1 μmole/mole
NH ₃	≤ 2 nmole/mole
NO	≤ 1 nmole/mole
NO ₂	≤ 1 nmole/mole
m-xileno	≤ 1 nmole/mole
água	≤ 150 μmole/mole
SO ₂	≤ 1 nmole/mole

Tabela 4c – Especificações de pureza do gás de *ZERO* para outros testes

Poluente	Concentração
H ₂ S	≤ 0,1 μmole/mole
NH ₃	≤ 10 nmole/mole
NO	≤ 1 nmole/mole
NO ₂	≤ 1 nmole/mole
m-xileno	≤ 1 nmole/mole
água	≤ 150 μmole/mole
SO ₂	≤ 1 nmole/mole

4.3 Função ajuste de correcção dos dados

Após a calibração os dados adquiridos ao longo do tempo devem ser corrigidos de acordo com a seguinte fórmula:

$$C_{SO_2} = (Y_{SO_2} - C_{SO_2,zero}) \times \frac{C_{calgas}}{(C_{SO_2,cal} - C_{SO_2,zero})}$$

Em que:

C_{SO_2} Leitura corrigida, em nmole/mole;

C_{calgas} Concentração de gás de SO₂ usado na calibração do analisador, em nmole/mole;

$C_{SO_2,cal}$ Leitura das concentrações de SO₂ durante a calibração do analisador através do sistema de aquisição, em nmole/mole;

$C_{SO_2,zero}$ Leitura das concentrações do ZERO durante a verificação (*check*) do analisador através do sistema de aquisição, em nmole/mole;

Y_{SO_2} Leituras no analisador durante as medições, em nmole/mole.

4.4 Verificação dos gases do ZERO e do SPAN

Os gases ZERO e de SPAN são habitualmente fornecidos em garrafas pressurizadas ou gerados externamente ou internamente nos analisadores. A concentração C_i do gás SPAN deve ser entre 70 a 80 % da gama de certificação do analisador.

A estabilidade dos gases de verificação utilizados nos testes de ZERO e do SPAN têm que ser verificada pelo menos de 6 em 6 meses, usando gases de referência rasteados a padrões nacionais, ou internacionais. O gás ZERO deverá ter pureza suficiente (ver tabela 4.b) de modo que a leitura não exceda as especificações da tabela 2. O gás dióxido de enxofre utilizado para as verificações de SPAN diário não poderá diferir mais do que 5% do último valor medido.

Critério de actuação:

ZERO \geq Limite de detecção;

SPAN \geq 5% da anterior verificação.

Acção apropriada:

Intervenção na unidade de geração de ar ZERO e do gás padrão SPAN.

4.5 Verificação do ZERO e do SPAN dos analisadores

Para realizar os testes de ZERO e SPAN no analisador, os gases de ZERO e de SPAN podem ser fornecidos através de uma garrafa pressurizada, ou gerado por uma unidade de calibração externa, ou internamente pelo analisador, por um período mínimo de 10 minutos. O acerto de tempo para a verificação do ZERO e do SPAN deve coincidir com um período médio de recolha dos dados por ex, de 10 minutos, ou outro período habitualmente usado na estação de modo a assegurar que cada hora contenha 75% de dados válidos. Em alternativa o acerto do tempo para verificação do ZERO e do SPAN pode ser executado em períodos horários consecutivos (ex. na hora 1 incluir o ZERO, na hora 2 incluir o SPAN).

Para a avaliação dos critérios de conformidade para o ZERO e SPAN devem ser calculadas as diferenças entre dois valores de ZERO, e os dois valores de SPAN

$$\Delta x_z = |Z_i - Z_0|$$

Em que:

ΔX_z é a diferença das leituras entre a verificação do ZERO actual e a leitura do ZERO de verificação mais recente depois da calibração;

Z_i é a leitura do ZERO de verificação actual do analisador;

Z_0 é a leitura do ZERO de verificação mais recente depois da calibração do analisador;

$$\Delta x_s = \frac{|S_i - S_0| - \Delta x_z}{S_0} \times 100$$

Em que:

ΔX_s é a diferença entre as leituras do SPAN de verificação actual e a leitura da verificação após a calibração, em %;

ΔX_z é a diferença das leituras entre a verificação do ZERO actual e a leitura do ZERO de verificação mais recente depois da calibração;

S_i é a leitura do *SPAN* de verificação actual;

S_0 é a leitura do *SPAN* de verificação mais recente depois da calibração do analisador.

Frequência dos testes:

Pelo menos de 2 em 2 semanas. Em cada 23 h ou 25 h.

Critério de acção:

Deriva do ZERO ≤ -4 nmole/mole ou ≥ 4 nmole/mole ZERO;

Deriva do SPAN $\geq 5\%$.

Acção apropriada:

O analisador deve ser recalibrado.

4.6 Teste do desvio padrão da repetibilidade (S_r)

Esperar o tempo equivalente a uma medição individual e realizar 10 leituras individuais de concentração ZERO e de concentração SPAN alternadas com leituras de ar ambiente; calcular o desvio padrão da repetibilidade (s_r) de acordo com a seguinte fórmula:

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Em que:

s_r é o desvio padrão da repetibilidade à concentração ZERO/SPAN, em nmole/mole;

x_i é a leitura i , em nmole/mole;

\bar{x} é a média de 10 leituras, em nmole/mole;

n é o número de medições efectuadas, $n=10$;

Os resultados deverão estar de acordo com os critérios constantes da Tabela 2 (ver requisitos de Controlo de Qualidade em operações em contínuo).

4.7 Cálculo do limite de detecção (l_{det})

Para a determinação do limite de detecção do analisador deve utilizar-se a seguinte fórmula:

$$l_{det} = 3,3 \times \frac{s_{r,z}}{B}$$

l_{det} Limite de detecção do analisador, nmole/mole;

$s_{r,z}$ Desvio padrão da repetibilidade do ZERO, nmole/mole;

B Declive da recta da função de calibração determinado de acordo com ponto 4.9 (teste de linearidade).

4.8 Teste de linearidade (*Lack of Fit*)

A linearidade do analisador deve ser testada para as concentrações de 0%, 60%, 20% e 95% do valor máximo de certificação de dióxido de enxofre (0-1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Para cada concentração incluído o ZERO, devem ser realizadas pelo menos 2 leituras individuais. Para cada mudança de concentração deve esperar-se quatro vezes o tempo de resposta do analisador até que a nova medição seja efectuada.

Em seguida calcular a função de regressão linear e os valores residuais de acordo com o anexo B.

As incertezas das diluições para as concentrações deverá ser $\leq 1,5\%$.

Frequência do teste:

1. No prazo de um ano após a instalação:
 - a) No prazo de um ano se os resultados do teste de linearidade estiverem compreendidos entre 2 a 4 %;
 - b) No prazo de 3 anos se o resultado do teste de linearidade for $\leq 2\%$;
2. Após reparação.

Critério de acção:

>4% do valor medido

>5 mole/mole para o valor residual do ZERO

Acção apropriada:

Retirar o analisador da estação 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).

4.9 Teste do *manifold* de amostragem

4.9.1 Procedimento para medição da queda de pressão

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

- ZERO do manómetro deve ter ambos os orifícios abertos (-ve ;+ve) à pressão atmosférica;
- Desligar a linha de amostragem do analisador ao *manifold*;
- Ligar o orifício (-ve) do manómetro ao *manifold* e deixar o outro (+ve) aberto à pressão atmosférica;
- Registar a queda de pressão em Pa/mbar;
- 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:

$$\Delta x_{\Delta P_m} = b_{gp} \times \Delta P_m \times 100$$

Em que:

$\Delta x_{\Delta P_m}$ é a variação da resposta do analisador devido à influência da queda de pressão induzida pela bomba do *manifold* expressa em %;

b_{gp} 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 queda de pressão induzida pela bomba do *manifold* na concentração medida $\geq 1\%$.

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.

4.9.2 Procedimento para testar a eficiência da 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 1,5 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 $\geq 2\%$.

Acção apropriada:

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

O gás de teste para o analisador pode ser fornecido por diluição dinâmica com um ou vários componentes, ou através de uma garrafa pressurizada 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 pode ser usado ou não um gás padrão rastreado a padrões nacionais ou internacionais de acordo com os procedimentos a) e b) em seguida descritos.

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.

É apresentado um exemplo no **Anexo C** de um teste ao *manifold*.

a) **Gás padrão rastreado a padrões nacionais ou internacionais**

Quando se utiliza um gás padrão rastreado, basta realizar um teste com um analisador calibrado. Neste caso a eficiência do sistema de amostragem, E_{ss} , é calculada:

$$E_{ss} = \frac{x_{manif}}{x_{ref}} \times 100$$

Em que:

- E_{ss} é a eficiência do sistema de amostragem, em percentagem %;
 x_{ref} concentração de referência do SO₂;
 x_{manif} média da concentração do SO₂ registada pelo analisador através do sistema do *manifold*.

b) **Gás padrão não rastreável a padrões nacionais ou internacionais**

Quando a concentração de dióxido de enxofre não é rastreada a padrões nacionais, ou internacionais, será necessário realizar dois testes, o primeiro com base na introdução de gás de dióxido de enxofre directamente no analisador, e o outro com a introdução de gás no sistema de *manifold*. Neste caso, não é necessário a calibração do analisador. Contudo a concentração do gás deve manter-se estável durante o teste.

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

$$E_{ss} = \frac{x_{manif}}{x_{dir}} \times 100$$

Em que:

- E_{ss} é a eficiência do sistema de amostragem, em percentagem %;
 x_{dir} é a média da concentração do SO₂ registada directamente pelo analisador;
 x_{manif} média da concentração do SO₂ registada pelo analisador através do sistema do *manifold*.

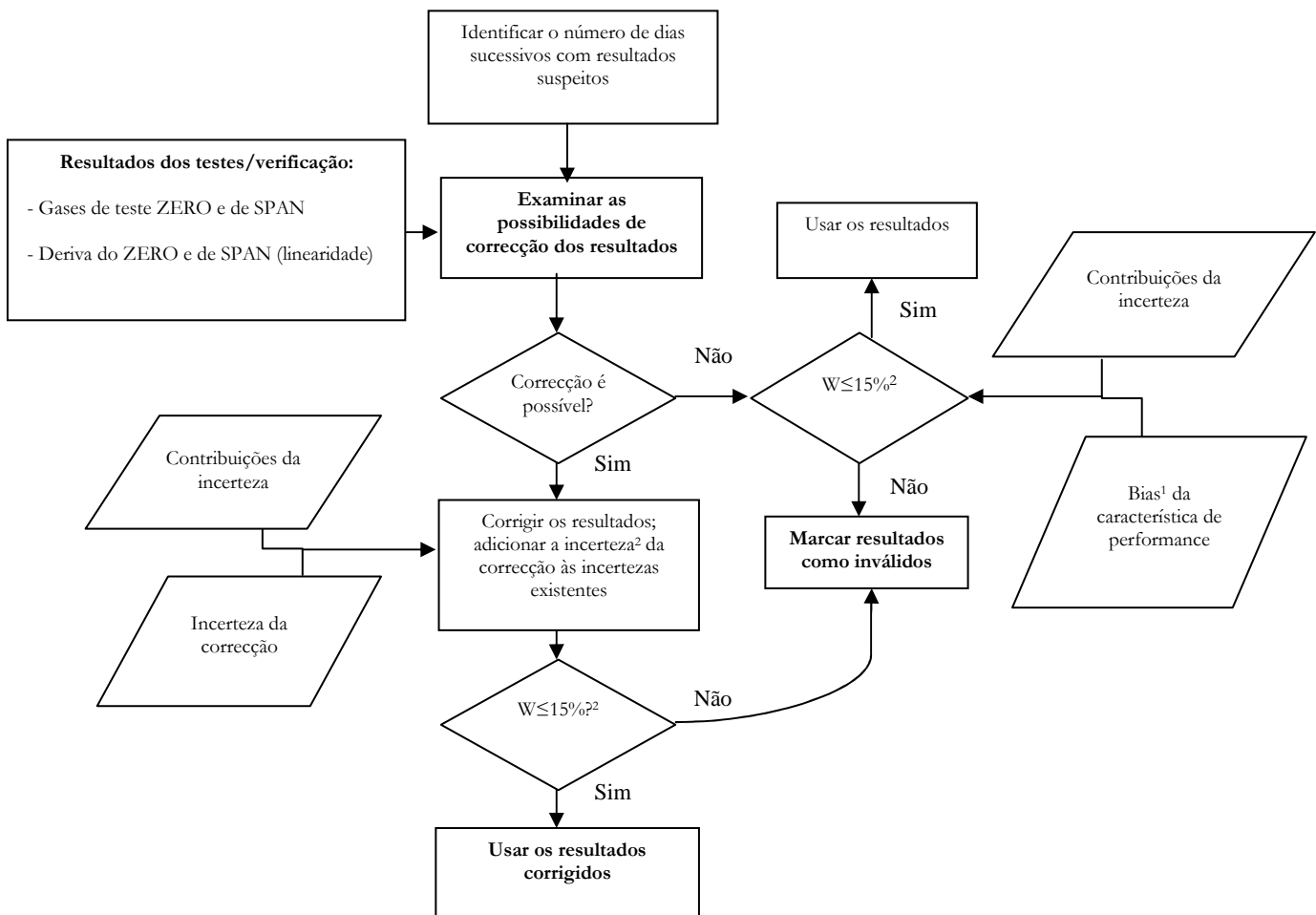
4.10 Procedimento de validação dos dados suspeitos que excedem os critérios dos testes de verificação

Quando um dos critérios de verificação não está em conformidade, é necessário avaliar se o efeito da não conformidade entre o período da última e a atual verificação se refletiu nos resultados das medições. O objetivo é garantir o período de tempo de cobertura a 100 % e a eficiência da recolha de dados ≥ 90 %, excluindo os períodos de tempo respectivos para a calibração e as operações normais de manutenção.

No esquema seguinte é apresentado a evolução das possibilidades de correcção dos dados das medições entre os períodos de suspeição.

As verificações que em princípio permitem a correcção dos dados são :

- A verificação dos gases de ZERO e de SPAN;
- A verificação da deriva do ZERO e ou do SPAN;



4.11 Mudança do filtro

A mudança dos filtros para a remoção de partículas deve ser efectuada segundo os critérios da tabela 2. Os filtros novos devem ser condicionados com ar ambiente durante cerca de 30 minutos antes de se iniciar a validação dos dados de monitorização da estação. Este tempo de condicionamento não deve ser incluído em nenhum período de aquisição de dados, a fim de garantir que a eficiência da recolha de dados segundo os objetivos de qualidade dos dados (DQO) da Directiva seja $\geq 90\%$ do tempo.

Critério de acção:

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

Acção apropriada:

Mudança do filtro.

Durante a instalação inicial dos analisadores nas estações deverá ser avaliado o tempo de vida de um filtro numa estação deverá ser realizado um teste comparando a perda de dióxido de enxofre com a presença e a ausência do filtro no analisador. Para a realização deste teste a concentração de dióxido de enxofre deverá ser próximo de 100 nmole/mole. Quando a perda de dióxido de enxofre for superior a 3 %, deverá ser substituído o filtro.

O teste pode ser realizado para um número limitado de estações representativas da rede, generalizando-se os resultados para outras estações com as mesmas características ambientais envolventes.

Poderá ser ainda realizado um teste mais consistente ao longo do tempo e que consiste nas seguintes etapas:

- Durante a instalação inicial introduza o gás teste SO₂ de 100 nmole/mole passando pelo filtro, utilizando uma peça de derivação T à linha de amostragem e registe a concentração;
- Após uma semana repita o teste, e registe a concentração;
- Substitua o filtro por um novo, e registe a concentração de dióxido de enxofre;
- Calcule a perda relativa de dióxido de enxofre resultante da diferença entre as duas concentrações;
- Repita o procedimento inicial após 2 semanas, 4 semanas, 8 semanas, 16 semanas, etc, até que a perda de dióxido de enxofre exceda o critério de 3%;
- Estabeleça o tempo de vida máximo para o filtro com base na perda de dióxido de enxofre calculado;

4.12 Mudança das linhas de amostragem

As linhas de amostragem devem ser substituídas ou limpas pelos menos de 6 em 6 meses.

4.13 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.

4.14 Manutenção regular do analisador

As recomendações do fabricante devem ser seguidas de modo a garantir o funcionamento do analisador de acordo com as especificações da certificação. Contudo, as condicionantes específicas do local onde se encontra a estação devem ser tidas em conta para a calendarização da manutenção/substituição de consumíveis.

4.15 Validação dos dados

A validação dos dados da estação é assegurada pelo responsável do programa de garantia e controlo de qualidade (QA/QC) da rede regional das estações da qualidade do ar. Isso implica que os dados válidos das estações não incluem os dados correspondentes às operações normais de manutenção, calibração, e verificação.

Quando um resultado for superior ao valor máximo do intervalo de certificação do analisador ($1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$), este deve ser incluído no cálculo das médias. No entanto, estas médias devem ser assinaladas no relatório pois a incerteza poderá ter excedido os requisitos do Anexo I da Diretiva 2008/50/CE (15% para medições fixas ou 25 % para medições indicativas).

Os dados usados para fins estatísticos devem ser iguais ou superiores ao valor limite de detecção do analisador e pelo menos conter mais um dígito em relação ao valor limite horário do SO_2 ($360 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Os dados inferiores ao limite de detecção não são considerados.

O arredondamento dos resultados deve ser a última etapa dos cálculos antes da verificação da conformidade com o valor limite. A eficiência da recolha dos dados deve ser $\geq 75\%$ do tempo médio.

4.16 Incerteza das medições

Os Anexos **A e B** descrevem a contabilização das incertezas para os períodos das médias horárias e diárias. A contabilização da incerteza expandida é baseada na combinação da contribuição das incertezas individuais derivadas das características actuais dos analisadores obtidas durante os testes de aprovação e os valores obtidos na avaliação do QA/QC, a deriva, o ZERO, o SPAN, e a incerteza actual dos gases de calibração e a influências das características actuais das estações. Esta contabilização não inclui a contribuição da incerteza da amostragem, bem como a contribuição da incerteza da transmissão dos dados.

A incerteza expandida deve ser avaliada pelo menos anualmente usando os valores actuais das contribuições das incertezas estimadas com base no programa de QA/QC das estações vigentes.

Nota 1 Outras abordagens para a contabilização da incerteza expandida podem ser usadas tal como a norma EN ISO 20988:2007. Esta norma pode ser particularmente útil para analisadores que não dispõe de valores para os testes de aprovação.

5 EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados deverão ser expressos em microgramas por metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), sendo utilizados os respetivos fatores de conversão quando os dados estiverem originalmente expressos em unidades diferentes.

Os fatores de conversão a 20 °C e a 101,3 kPa são:

$$1 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ mole/mole SO}_2 = 0,376 \text{ nmole/mole SO}_2$$

$$1 \text{ nmole/mole SO}_2 = 2,66 \mu\text{g} / \text{m}^3 \text{ SO}_2$$

6 CONTROLO DOS REGISTOS DOS DADOS

Os dados referentes às operações de calibração e de verificação, são registados em ficheiro Excel do Procedimento de Controlo e Garantia de Qualidade (QA/QC) das Redes de Monitorização das Estações da Qualidade do Ar editado pelo Laboratório Nacional de Referência em formato eletrónico, Edição 1 de Março de 2013.

7 RELATÓRIO DOS TESTES DE APROVAÇÃO E DOCUMENTAÇÃO

7.1 Teste de aprovação do analisador

O laboratório nacional deve elaborar um relatório de aprovação do analisador, contendo a seguinte informação:

- Identificação completa do analisador incluindo a versão;
- Resultados os testes executados de acordo com a norma EN 14212:2012;
- Configurações ensaiadas durante os testes de aprovação;
- Séries de dados obtidos durante os testes de aprovação;
- Cálculo da incerteza das medições para médias horárias;

7.2 Avaliação da conformidade do analisador

O responsável da estação da qualidade do ar ou da rede regional, deve preparar um relatório de avaliação de conformidade do analisador no local de medição. O teste de conformidade deverá conter pelo menos a seguinte informação:

- 1) Referência a esta norma EN 14212:2012;
- 2) Identificação completa do analisador e do local de medição;
- 3) Resultados da avaliação de conformidade do analisador no local de medição;
- 4) Prova de conformidade do sistema de amostragem com este documento;
- 5) Testes da instalação inicial;

7.3 Documentação

O responsável da estação da qualidade do ar ou da rede regional, deve documentar todas as manutenções, reparações, calibrações, mudanças de gases de calibração, funcionamentos deficientes, avarias, etc, para cada analisador, sistema de amostragem, localização das estações e quaisquer desvios em relação aos requisitos desta norma que possam alterar significativamente a qualidade dos resultados.

7.4 Relatório da qualidade do ar

Os relatórios da qualidade do ar ambiente relativo ao dióxido de enxofre devem ser elaborados de acordo com a o Capítulo V da Directiva 2008/50/CE e da legislação em vigor. O relatório deverá conter pelo menos a seguinte informação:

- a) Referência à norma EN 14212:2012;
- b) Percentagem de dados adquiridos;
- c) Dados da qualidade do ar apresentados no formato requerido;
- d) Declaração da incerteza dos dados reportados, incluindo:
 - O tipo de analisador usado;
 - Caso seja homologado;
 - O método de referência usado na avaliação da incerteza (ex. Norma Europeia);

8 BIBLIOGRAFIA

1. EN 14212:2012 Ambient Air Quality – Standard method for the measurement of concentration of sulphur dioxide by ultraviolet fluorescence
2. Directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de Maio de 2008
3. EN ISO 20988:2007, Air Quality – Guidelines for estimating measurement uncertainty (ISO 20988:2007)
4. EN ISO/IEC 17025 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
5. Decreto-Lei n° 102/2010 de 23 Setembro

Anexo A

Cálculo da incerteza das medições de SO₂ nas estações da qualidade do ar para o valor limite horário 350 µg/m³

Para a determinação da incerteza associada ao resultado das medições de dióxido de enxofre, 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 atuais relacionados com os parâmetros operacionais do local específico, e os valores actuais das concentrações do padrão de dióxido de enxofre. A incerteza combinada é dada pela seguinte expressão. Consultar a norma EN 14212:2012.

$$u_{c,act} = \sqrt{u_{r,z}^2 + u_{r,c}^2 + u_{l,lb}^2 + u_{gp,act}^2 + u_{gt,act}^2 + u_{st,act}^2 + u_{V,act}^2 + u_{H_2O,act}^2 + (u_{int,act,pos}^2 \text{ ou } u_{int,act,neg}^2) + u_{av}^2 + u_{d,l,z}^2 + u_{d,l,lb}^2 + u_{\Delta c}^2 + u_{zg}^2 + u_{cg}^2}$$

A incerteza combinada expandida, é calculada de acordo com $U = k \cdot u_{c,act}$ com $K=2$, e a incerteza combinada expandida relativa vem dada por:

$$W = (U/l_h) * 100$$

W é a incerteza combinada relativa expandida (%)

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

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

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

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

Legenda

$U_{c,act}$ incerteza combinada em condições atuais (<i>nmole/mole</i>);
$u_{r,z}$ incerteza padrão da repetibilidade do zero do analisador (<i>nmole/mole</i>);
$u_{r,c}$ 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 $u_{r,lb}$ e do $u_{r,f}$ (<i>campo da reprodutibilidade</i>);
$u_{l,lb}$ incerteza padrão da linearidade para o valor alvo horário (<i>nmole/mole</i>);
$u_{gp,act}$ incerteza padrão da variação de pressão da amostra de ar (<i>nmole/mole</i>);
$u_{gt,act}$ incerteza padrão da variação de temperatura da amostra de ar (<i>nmole/mole</i>);
$u_{st,act}$ incerteza padrão da variação de temperatura do ar ambiente no interior da estação (<i>nmole/mole</i>);
$u_{v,act}$ 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 em (<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_{av} incerteza padrão da média (<i>nmole/mole</i>);
$u_{\Delta sc}$ incerteza padrão para a diferença das portas de amostragem/calibração (<i>nmole/mole</i>);
$u_{d,l,z}$ incerteza padrão da deriva do zero a longo prazo (<i>nmole/mole</i>);
$u_{d,l,lb}$ 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>);
u_{zg} incerteza padrão da composição do zero usado na calibração (<i>nmole/mole</i>)

Anexo B

Cálculo da incerteza das medições de SO₂ nas estações da qualidade do ar para o valor limite diário 125 µg/m³

A determinação da incerteza associada ao resultado das medições de dióxido de enxofre é calculada com base nos valores que traduzam as características de funcionamento do analisador, as influências físicas e químicas relacionadas com condições específicas do local.

O cálculo da incerteza para o valor limite diário não difere em relação ao cálculo do limite horário apenas na contribuição das suas incertezas. A incerteza combinada é dada pela seguinte expressão.

$$u_{c,act} = \sqrt{u_{r,d,z}^2 + u_{r,c}^2 + u_{l,ld}^2 + u_{gp,act}^2 + u_{gt,act}^2 + u_{st,act}^2 + u_{v,act}^2 + u_{H_2O,act}^2 + (u_{int,act,pos}^2 \text{ ou } u_{int,act,neg}^2) + u_{av}^2 + u_{d,l,z}^2 + u_{d,l,ld}^2 + u_{\Delta_{tc}}^2 + u_{zg}^2 + u_{eg}^2}$$

Legenda

$U_{c,act}$ incerteza combinada em condições atuais (<i>nmole/mole</i>);
$u_{r,d,z}$ incerteza padrão da repetibilidade do ZERO do valor limite diário do analisador (<i>nmole/mole</i>);
$u_{r,c}$ 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 $u_{r,li}$ e do $u_{r,f}$ (<i>campo da reprodutibilidade</i>);
$u_{l,ld}$ incerteza padrão da linearidade para o valor alvo diário (<i>nmole/mole</i>);
$u_{gp,act}$ incerteza padrão da variação de pressão da amostra de ar (<i>nmole/mole</i>);
$u_{gt,act}$ incerteza padrão da variação de temperatura da amostra de ar (<i>nmole/mole</i>);
$u_{st,act}$ incerteza padrão da variação de temperatura do ar ambiente no interior da estação (<i>nmole/mole</i>);
$u_{v,act}$ 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 em (<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_{av} incerteza padrão da média (<i>nmole/mole</i>);
u_{Asc} incerteza padrão para a diferença das portas de amostragem/calibração (<i>nmole/mole</i>);
$u_{d,l,z}$ incerteza padrão da deriva do ZERO a longo prazo (<i>nmole/mole</i>);
$u_{d,l,d}$ incerteza padrão da deriva do valor alvo diário a longo prazo (<i>nmole/mole</i>);
u_{cg} incerteza padrão, do gás padrão de calibração (<i>nmole/mole</i>);
u_{zg} incerteza padrão da composição do ZERO usado na calibração (<i>nmole/mole</i>)

A incerteza combinada expandida, é calculada de acordo com $U = k \cdot u_{\text{cact}}$ com $K=2$, e a incerteza combinada expandida relativa vem dada por:

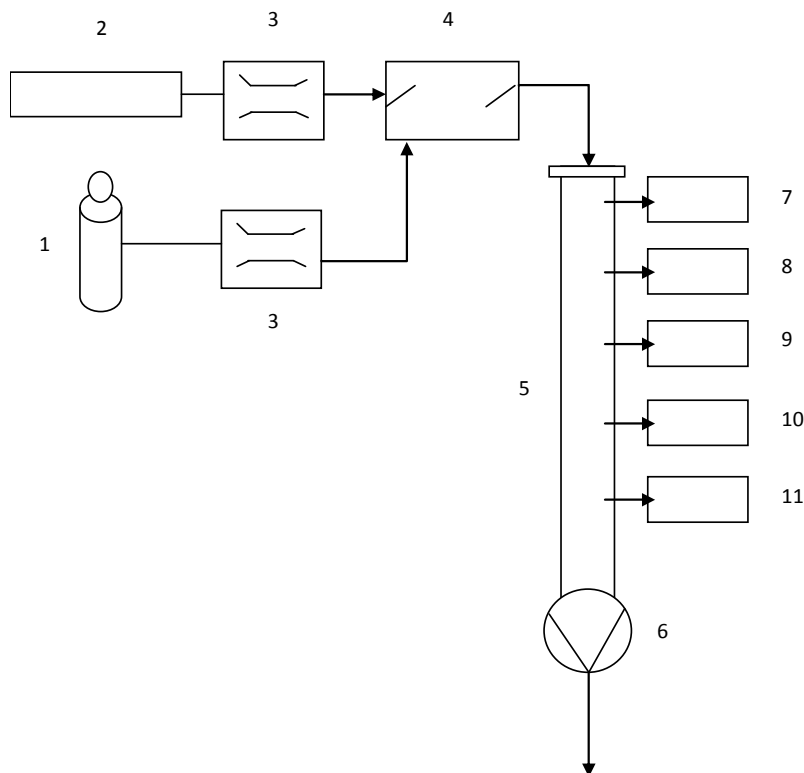
$$W = (U/I_h) \cdot 100$$

W é a incerteza combinada relativa expandida (%)

U é a incerteza combinada expandida (*nmole/mole*);

I_h é o valor alvo diário (*nmole/mole*);

Anexo C



Legenda:

- 1- Gás de garrafa
- 2- Gerador de ar zero
- 3- Controlo de caudal
- 4- Câmara de mistura
- 5- Sistema de *manifold*
- 6- Bomba de amostragem
- 7- Excesso
- 8- Analisador de ozono
- 9- Analisador de monóxido de carbono
- 10- Analisador de dióxido de enxofre
- 11- Analisador de óxidos de azoto

Figura 1- Diagrama para testes no sistema de *manifold*