

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE

**GUIA TÉCNICO PARA
O MONITORAMENTO
E AVALIAÇÃO DA
QUALIDADE DO**

AR



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

Presidente

Jair Messias Bolsonaro

Vice-Presidente

Antonio Hamilton Martins Mourão

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE

Ministro de Estado do Meio Ambiente

Ricardo Salles

SECRETARIA EXECUTIVA

Secretário-Executivo

Luís Gustavo Biagioni

SECRETARIA DE QUALIDADE AMBIENTAL

Secretário

André Luiz Felisberto França

DEPARTAMENTO DE QUALIDADE AMBIENTAL E GESTÃO DE RESÍDUOS

Diretor

Luiz Gustavo Gallo Vilela

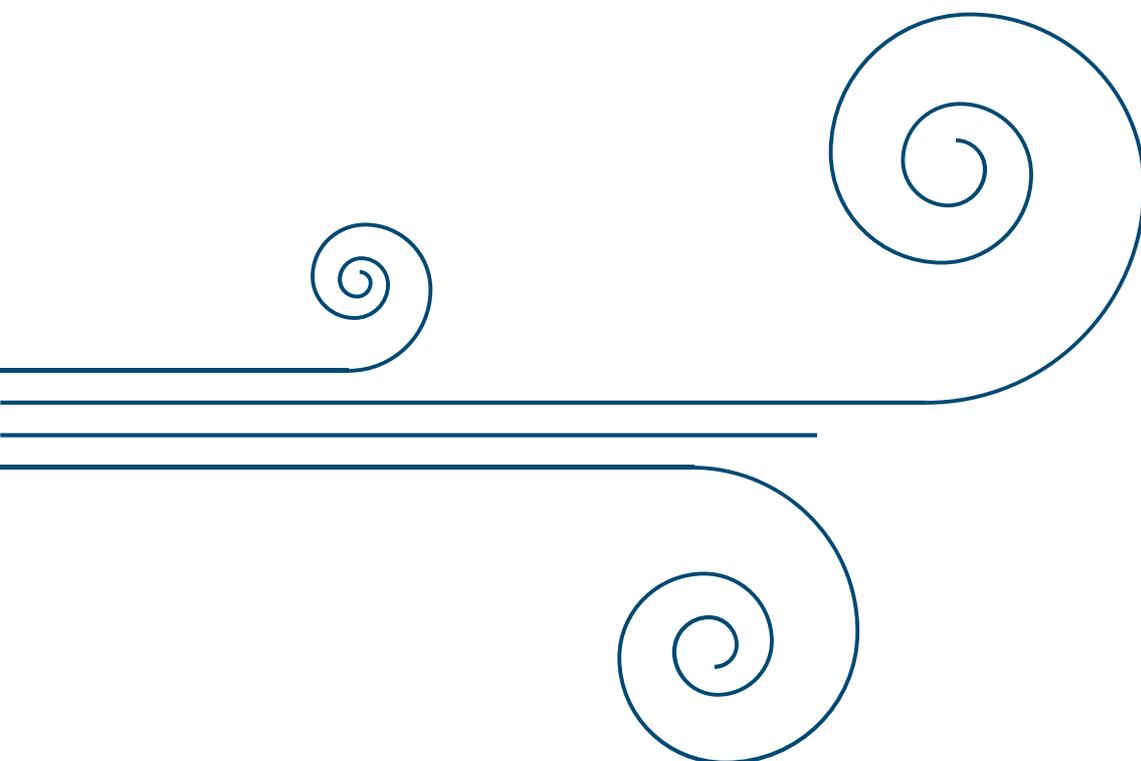
COORDENAÇÃO-GERAL DE QUALIDADE AMBIENTAL E GESTÃO DE RESÍDUOS

Coordenadora-Geral

Vanessa Cezario Felix

**MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE
SECRETARIA DE QUALIDADE AMBIENTAL**

GUIA TÉCNICO PARA O MONITORAMENTO E AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO AR



**BRASÍLIA, DF
MMA
2019**

© 2019 Ministério do Meio Ambiente – MMA.

Permitida a reprodução sem fins lucrativos, parcial ou total, por qualquer meio, se citados a fonte do Ministério do Meio Ambiente ou sítio da Internet no qual pode ser encontrado o original em: <https://www.mma.gov.br/agenda-ambiental-urbana/qualidade-do-ar.html>

ORGANIZADOR

André Luiz Felisberto França

Associação Brasileira de Entidades Estaduais de Meio Ambiente – Abema

Germano Luiz Gomes Vieira
Presidente

EQUIPE PARTICIPANTE

COORDENAÇÃO E REVISÃO TÉCNICA

Vanessa Cezario Felix

*Coordenadora-Geral de Qualidade
Ambiental e Gestão de Resíduos*

ANALISTAS AMBIENTAIS

Anísia Batista Oliveira de Abreu

Cayssa Peres Marcondes

Luiz Gustavo Haisi Mandalho

Mirian de Oliveira

DIAGRAMAÇÃO E PROJETO GRÁFICO

Marlon Marçal Matias

Dados Internacionais para Catalogação na Publicação - CIP

B823 Brasil. Ministério do Meio Ambiente. Secretaria de Qualidade Ambiental.
Guia técnico para o monitoramento e avaliação da qualidade do ar / Ministério do Meio
Ambiente. Secretaria de Qualidade Ambiental. Departamento de Qualidade Ambiental e
Gestão de Resíduos. – Brasília, DF: MMA, 2020.
136 p. : il. color.

Disponível em: <<https://www.mma.gov.br/agenda-ambiental-urbana/qualidade-do-ar.html>>

1. Qualidade do Ar. 2. Redes de Monitoramento. 3. Avaliação da Qualidade do Ar. 4.
Agenda Nacional. 5. Qualidade ambiental urbana. I. Secretaria de Qualidade Ambiental.
II. Departamento de Qualidade Ambiental e Gestão de Resíduos. III. Coordenação-Geral de
Qualidade Ambiental e Gestão de Resíduos. IV. Título. V. Série.

CDU: 614.7

Biblioteca do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - Ibama
Bibliotecária Valéria Gameleira da Mota - CRB1/2056

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Escala de alocação de monitores em relação ao objetivo do monitoramento.	18
Quadro 2 - Posicionamento de monitores de material particulado em relação às vias de tráfego.....	19
Quadro 3 - Posicionamento de monitores de monóxido de carbono em relação às vias de tráfego.....	20
Quadro 4 - Posicionamento de monitores de dióxido de nitrogênio em relação às vias de tráfego.....	20
Quadro 5 - Alocação de monitores de ozônio em relação às vias de tráfego.	21
Quadro 6 - Características e microlocalização de estações de monitoramento.....	22
Quadro 7 - Tempo mínimo de amostragem para que os dados obtidos sejam considerados representativos.	25
Quadro 8 - Exemplo de ficha de identificação de estação de monitoramento	29
Quadro 9 - Características mínimas a serem observadas para a seleção de monitores de qualidade do ar.	33
Quadro 10 - Características mínimas dos amostradores de material particulado.	35
Quadro 11 - Estrutura do índice de qualidade do ar.....	37
Quadro 12 - Relação entre valor do IQAr e possíveis efeitos à saúde.	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abema - Associação Brasileira de Entidades Estaduais de Meio Ambiente

ACS - American Chemical Society

A.D. - Água Deionizada

AGV - Amostrador de Grande Volume

Bi - Bismuto

BR - Branco do Reagente

C₂H₄ - Gás Etileno

CAL - Padrão de Calibração

CB - Calibração de Branco

CCB - Calibração Contínua de Branco

Cetesb - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CIB - Calibração Inicial de Branco

CO - Monóxido de Carbono

CQ - Controle de Qualidade

Conama - Conselho Nacional do Meio Ambiente

COVs - Compostos Orgânicos Voláteis

CPV - Calibrador Padrão de Vazão

DOP - Dispersed Oil Particulate Testing

DPR - Desvio Padrão Relativo

FISPOQ - Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos

FLAGS - Bandeiras de Aviso do Amostrador

FMC - Fumaça

FUV - Fractions of Solar Ultraviolet

HCl - Ácido Clorídrico

HNO₃ - Ácido Nítrico

Ho - Hólmio

ICP-MS - Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente

In - Índio

IQAr - Índice de Qualidade do Ar

LDM - Limite de Detecção do Método

MCERTS - Monitoring Certification Scheme

MMA - Ministério do Meio Ambiente

MP₁₀ - Material Particulado com diâmetro de até 10 µm

MP_{2,5} - Material Particulado com diâmetro de até 2,5 µm

MRC - Material de Referência Certificado

NDIR - Tecnologia de Infravermelho Não Dispersivo

NO₂ - Dióxido de Nitrogênio
NO - Monóxido de Nitrogênio
NO_x - Óxidos de Nitrogênio
NR - Normas Regulamentadoras
O₃ - Ozônio
OMM - Organização Meteorológica Mundial
PAN - Nitrato de Peroxiacetila
Pb - Chumbo
PBR - Pico em Branco do Reagente
PMP - Polimetilpenteno
Pronar - Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar
PTFE - Politetrafluoretileno
PTS - Partículas Totais em Suspensão
SO₂ - Dióxido de Enxofre
TAC - Termo de Ajustamento de Conduta
US EPA - United States Environmental Protection Agency
UTM - Universal Transversa de Mercator
UV - Radiação Ultravioleta
VCC - Verificação Contínua de Calibração
VIC - Verificação Inicial de Calibração
VLIC - Verificação do Limite Inferior de Calibração
WHO - World Health Organization

SUMÁRIO

1 Introdução	10
2 Objetivo do guia	12
3 Objetivo das redes de monitoramento do ar	14
4 Orientações para implantação de monitoramento da qualidade do ar	16
5 Representatividade temporal dos dados	24
6 Gestão de redes de monitoramento da qualidade do ar	26
7 Documentação	28
8 Métodos de referência e equivalentes	31
9 Índice de qualidade do ar (IQAr)	36
10 Referências	41
ANEXOS	44
ANEXO A - Método de Referência Automático e Procedimentos de Calibração para a Medição de Dióxido de Enxofre na Atmosfera (Método Fluorescência na Região do Ultravioleta)	45
ANEXO B - Método de Referência Manual para a Medição de Partículas Totais em Suspensão (PTS) na Atmosfera (Método AGV)	50
ANEXO C - Método de Referência Automático e Procedimentos de Calibração para a Medição de Monóxido de Carbono na Atmosfera (Método Fotometria Infravermelha não Dispersiva)	65
ANEXO D - Método de Referência Automático e Procedimento de Calibração para a Medição do Ozônio na Atmosfera (Método de Quimiluminescência).....	70
ANEXO E - Método de Referência e Procedimento de Calibração para a Medição de Dióxido de Nitrogênio na Atmosfera (Método de Quimiluminescência em Fase Gasosa)	78
ANEXO F - Método de Referência Manual para a Determinação do Chumbo nas Partículas Totais em Suspensão (Pb-PTS)	91
ANEXO G - Método de Referência Manual para a Determinação de Material Particulado como MP ₁₀ na Atmosfera.....	105
ANEXO H - Método de Referência Manual para a Determinação de Material Particulado Fino como MP _{2,5} na Atmosfera.....	112
ANEXO I - Método de Referência Manual para a Determinação da Concentração de Fumaça pelo Método da Refletância da Luz	130

PREFÁCIO

A qualidade do ar é um tema prioritário do Ministério do Meio Ambiente (MMA) e está inserido no âmbito da Agenda Nacional de Qualidade Ambiental Urbana. O objetivo do MMA é promover ações que visem à melhoria da gestão e da qualidade do ar no país, como a implantação da Rede Nacional de Monitoramento, que visa prover estações de monitoramento de qualidade do ar aos estados que ainda não dispõem de monitoramento de partículas inaláveis (MP₁₀ e MP_{2,5}), além do desenvolvimento do Sistema Nacional de Monitoramento da Qualidade do Ar, que passará a receber e a divulgar de forma integrada os dados do monitoramento da qualidade do ar de todas as Unidades Federativas.

A qualidade do ar é diretamente influenciada pela distribuição e intensidade das emissões de poluentes atmosféricos, pela topografia, pela ocupação do solo e pelas condições meteorológicas. Deste modo, o conhecimento dos níveis de concentração de poluentes no ar, por meio de redes de monitoramento, e dos fatores que influenciam a dispersão destes poluentes, possibilita a gestão adequada da qualidade do ar.

O objetivo da gestão da qualidade do ar é controlar a poluição atmosférica de forma a garantir o desenvolvimento socioeconômico de forma equilibrada e ambientalmente sustentável. Esta gestão pode incluir o controle das fontes, especialmente em situações meteorológicas de dispersão desfavoráveis, como, por exemplo, a inversão térmica, ou ainda a desconcentração das fontes para reduzir as emissões e os impactos destes poluentes. Para tanto, é necessário adotar ações de monitoramento, prevenção e redução das emissões de poluentes.

Desta forma, considerada a necessidade da uniformização no país do monitoramento da qualidade do ar e em atendimento à Resolução Conama nº 491/2018 o MMA, em conjunto com os órgãos ambientais estaduais e distrital, elaborou o presente Guia Técnico para o Monitoramento e Avaliação da Qualidade do Ar.

Ricardo Salles
Ministro de Estado do Meio Ambiente

1 Introdução



1 Introdução

O presente guia visa estabelecer as diretrizes e orientar a atuação dos órgãos ambientais em relação às ações de monitoramento da qualidade do ar. Também visa a atender à Resolução Conama nº 491/2018, publicada em 21 de novembro de 2018, que estabeleceu, em seu Artigo 8º, que o Ministério do Meio Ambiente (MMA) deve elaborar, em conjunto com os órgãos ambientais estaduais e distrital, um guia técnico contendo, dentre outros, os métodos de referência adotados e os critérios para utilização de métodos equivalentes, a localização dos amostradores, a representatividade temporal dos dados e a sistematização do cálculo do índice de qualidade do ar, para fins de monitoramento da qualidade do ar.

A Resolução Conama nº 5, de 15 de junho de 1989, dispõe sobre o Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar (Pronar). O item 2.4 do referido programa aborda o monitoramento da qualidade do ar, determinando como estratégica a criação de uma Rede Nacional de Monitoramento da Qualidade do Ar, dada a necessidade de conhecer e acompanhar os níveis da qualidade do ar no país.

Atualmente, cada Unidade Federativa utiliza critérios próprios para instalação de equipamentos de monitoramento da qualidade do ar, havendo grande variação com relação à quantidade de equipamentos, aos poluentes monitorados e à divulgação dos dados para a sociedade.

Isto posto, o presente Guia Técnico para o Monitoramento e Avaliação da Qualidade do Ar pretende contribuir para a melhoria da qualidade do ar no país.

O Guia se baseia nas experiências e documentos dos órgãos ambientais estaduais brasileiros e na legislação ambiental dos Estados Unidos (Code of Federal Regulations. Title 40, Part 50 - National Primary and Secondary Ambient Air Quality Standards e Part 58 - Ambient Air Quality Surveillance).

Foram considerados os seguintes cinco tópicos para a elaboração do Guia:

- a) Características das estações de monitoramento;
- b) Representatividade espacial das estações de monitoramento;
- c) Representatividade temporal dos dados;
- d) Métodos de referência e métodos equivalentes; e
- e) Índice de Qualidade do Ar (IQAr).

Dessa forma, espera-se que este Guia sirva como orientação de referência para os estados que iniciarão o monitoramento da qualidade do ar, bem como para aqueles que já possuem redes em operação, com vistas a homogeneizar o monitoramento e a avaliação da qualidade do ar em âmbito nacional.

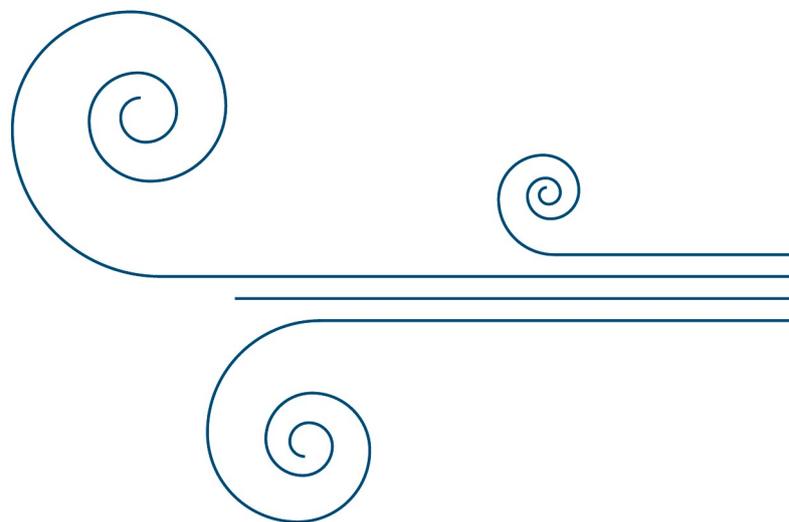
2 Objetivo do guia



2 Objetivo do Guia

Este Guia tem como objetivo orientar os órgãos ambientais competentes na implantação e operação de redes de monitoramento e na avaliação da qualidade do ar, com vistas à padronização da atividade, à obtenção de dados consistentes e a melhoria da qualidade do ar em nível nacional.

3 Objetivo das redes de monitoramento do ar



3 OBJETIVO DAS REDES DE MONITORAMENTO DO AR

São dois os objetivos básicos de uma rede de monitoramento da qualidade do ar que visa ao atendimento da legislação vigente, como segue:

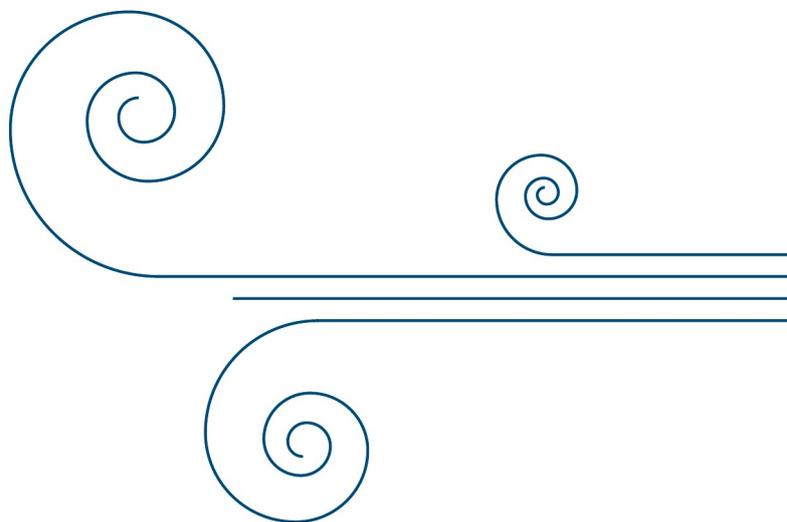
1. Verificar o grau de exposição da população aos poluentes atmosféricos, considerando critérios de saúde pública; e
2. Acompanhar tendências de médio e longo prazo para verificar a eficácia dos programas de controle, avaliando a necessidade de aprimoramentos.

Para atingir esses objetivos, várias estratégias podem ser adotadas, tais como:

- Verificar as características da área durante o planejamento, tais como reclamações da população, tamanho da frota de veículos e estimativas de emissões de fontes fixas;
- Considerar, durante o planejamento, a instalação de equipamentos ou da rede de monitoramento em fases, de acordo com as possibilidades e necessidades locais;
- Alocar instrumentos com o objetivo de determinar as concentrações mais altas de poluentes esperadas para a área de estudo, com a premissa de que o restante da população dessa área estará exposta a um ar com qualidade melhor do que a verificada no local de maior concentração;
- Determinar as concentrações representativas das áreas de maior densidade populacional, como forma de conhecer a qualidade do ar que a maior parte da população respira;
- Determinar a área de maior impacto de determinada fonte ou grupo de fontes, independentemente de a área possuir ou não núcleos populacionais;
- Determinar os níveis gerais de concentração de poluentes na região, a chamada concentração de fundo ou, em inglês, *background concentration*.

Além destes, as redes de monitoramento podem incorporar outros objetivos e estratégias, de acordo com necessidades específicas, visando aprimorar o conhecimento da situação local. Essas necessidades podem incluir, por exemplo, o levantamento de dados e informações sobre os fatores que influenciam na qualidade do ar, assim como os impactos da concentração de poluentes em populações vulneráveis, os efeitos na fauna, na vegetação, nos cultivos e nos materiais, entre outras variáveis relevantes.

4 Orientações para implantação de monitoramento da qualidade do ar



4 ORIENTAÇÕES PARA IMPLANTAÇÃO DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR

Na implantação e expansão de redes de monitoramento da qualidade do ar, recomenda-se considerar:

- Cadastro, com localização geográfica das fontes;
- Inventários de emissão;
- Dados meteorológicos disponíveis;
- Modelagem de dispersão atmosférica;
- Escolha de parâmetros para o monitoramento;
- Relevo e topografia;
- Uso e ocupação do solo.

Considerando os custos elevados para instalação e a complexidade técnica na operação e manutenção de uma rede de monitoramento da qualidade do ar, em locais nos quais não há monitoramento, a experiência nacional indica que o Material Particulado (MP) é o parâmetro prioritário a ser monitorado.

Na medida em que mais recursos financeiros e técnico-especializados possam ser aplicados na gestão, manutenção e operação da rede, sua configuração deve ser reavaliada, considerando sua ampliação, de acordo com a necessidade e particularidade de cada local.

4.1. REPRESENTATIVIDADE ESPACIAL DAS ESTAÇÕES

As estações que compõem uma rede de avaliação da qualidade do ar devem ter objetivos claros para que os dados obtidos sejam corretamente interpretados. Para tanto, é necessário que sejam observados critérios simples na localização de novas estações e na descrição de pontos de amostragem já existentes.

A classificação da representatividade espacial depende da localização da estação, considerando-se: poluente de interesse, proximidade das fontes de emissão, intensidade das emissões, condições de topografia, relevo e transporte dos poluentes. Depende também da posição da sonda de amostragem em relação à altura de captação e à proximidade de obstáculos (edificações, árvores etc.).

A localização das estações em relação às fontes de emissão mais relevantes deve ser verificada. Para as fontes móveis destaca-se a relação com vias de grande tráfego, por serem os veículos importantes fontes de emissão e também por emitirem poluentes na zona respiratória. Já para a maioria das fontes fixas deve ser considerado o fato de que as emissões são realizadas por meio de chaminés, cuja altura é distante da zona de respiração, assim as plumas se dispersam e os maiores impactos podem ser observados a distâncias consideráveis do ponto de emissão, a depender das condições meteorológicas.

Ainda na ótica das emissões das fontes móveis, é recomendável observar não só a influência da topografia e meteorologia locais, mas também as características e a disposição das edificações (geometria urbana) para definir o melhor posicionamento de uma estação.

Os resultados do monitoramento efetuado devem representar as concentrações do poluente de interesse em uma escala espacial compatível com os objetivos estabelecidos. O conceito de escala espacial de representatividade diz respeito à extensão da parcela de ar no entorno da estação de monitoramento que apresenta concentrações relativamente uniformes e similares às concentrações medidas na estação. Dependendo dos objetivos, as escalas de representatividade mais apropriadas para as estações de monitoramento são assim definidas:

- **Microescala:** representatividade espacial de áreas com dimensão de até 100 metros;
- **Mesoescala (ou escala média):** representatividade espacial de blocos de áreas urbanas abrangendo dimensões entre 100 e 500 metros;
- **Escala de bairro:** representatividade espacial de áreas de bairros urbanos com atividade uniforme e dimensões entre 500 e 4.000 metros; e
- **Escala urbana:** representatividade espacial de cidades ou regiões metropolitanas, da ordem de 4 a 50 quilômetros.

O Quadro 1 apresenta de forma resumida a escala apropriada para cada tipo de objetivo. Os detalhes para cada tipo de fonte são apresentados na sequência.

Quadro 1 – Escala de alocação de monitores em relação ao objetivo do monitoramento.

Objetivo de monitoramento	Escala apropriada
Concentrações mais altas	Microescala, para impacto de veículos ou fontes fixas difusas. Mesoescala ou bairro, para fontes fixas (chaminé). Bairro ou urbana, para o ozônio.
Efeitos gerais à população	Bairro, urbana.
Impacto de fontes fixas	Microescala, para fontes fixas difusas. Mesoescala ou bairro, para chaminés.
Concentração de fundo	Urbana.

Fonte: elaboração própria

Há que se destacar alguns aspectos relativos às fontes e aos poluentes em termos da localização das estações.

- **Fontes veiculares** – Os poluentes primários de preocupação são, principalmente, o monóxido de carbono e o material particulado. Estações de microescala têm significância principalmente quando se implantam medidas tecnológicas de controle ou se há alteração profunda no tráfego da via e se pretende verificar os efeitos dessa alteração. A microescala é um instrumento necessário quando existem grupos de população expostos no local com tempo de exposição relevante, podendo ser um instrumento útil para a implantação de políticas públicas específicas, tendo em vista que o conhecimento das maiores concentrações pode servir a este propósito. Em vias em que há grande quantidade de veículos movidos a óleo diesel, pode ser necessária a medição de dióxido de enxofre (SO₂) e de dióxido de nitrogênio (NO₂). Os dados obtidos irão indicar a necessidade de dar continuidade ao monitoramento.
- **Fontes de combustão – veiculares ou industriais** – Caso o poluente de preocupação seja o ozônio, as maiores concentrações encontram-se em estações mais afastadas das vias de tráfego, uma vez que este é um poluente secundário (não é emitido diretamente pelas fontes), decorrente de reações químicas entre poluentes primários emitidos principalmente nos processos de combustão. Deve-se ressaltar que os processos de combustão emitem monóxido de nitrogênio (NO), que reage com o ozônio rapidamente, resultando em leituras de concentrações pontuais de ozônio menores do que em locais afastados das vias, razão pela qual a escala bairro ou urbana é a recomendada.
- **Fontes fixas – emissões difusas e fugitivas** – Emissões difusas e fugitivas por fontes fixas (não efetuadas por chaminés) causam problemas locais; nesse caso, o monitoramento mais recomendado é o de microescala ou mesoescala.

- **Fontes fixas – por chaminé** - As emissões por chaminé encontram-se a razoável distância do solo e também da zona de respiração. Geralmente, os maiores impactos ocorrem distante das fontes. Para que se tenha uma boa avaliação desses impactos deve ser considerada a distância e a posição em relação à estação, a intensidade das emissões, a altura da chaminé, o relevo e a topografia do local, além de aspectos meteorológicos, tais como a intensidade e a predominância de ventos. O ideal é que sejam utilizados modelos de dispersão para se definir o posicionamento adequado de uma estação de monitoramento, possibilitando a verificação do maior impacto de uma fonte específica. No entanto, a aplicação desses modelos não deve ser realizada em qualquer condição, uma vez que pode haver pouca disponibilidade de dados meteorológicos com o detalhamento que os modelos exigem. Deve ser considerado também que a utilização de modelos requer especialistas para sua condução.

4.1.1. Critérios para Classificação da Representatividade Espacial com Relação às Vias de Tráfego

Os critérios aqui apresentados se referem, principalmente, ao posicionamento das estações em relação às vias de tráfego, uma vez que para as fontes industriais há a necessidade de se estudar caso a caso.

A classificação de representatividade espacial poderá ser alterada ao longo do tempo quando forem constatadas modificações significativas nas características do entorno das estações de monitoramento.

4.1.1.1. Material Particulado

As emissões provenientes de vias de tráfego são liberadas não somente por veículos, mas também pela ressuspensão da poeira depositada no solo, que contribui para os níveis de material particulado na atmosfera em suas diversas frações de tamanho. Por esse motivo a distância da captação da amostra em relação às principais vias é essencial para uma correta leitura dos dados.

As estações influenciadas principalmente por emissões veiculares devem obedecer aos parâmetros de distâncias em relação às vias, em função do volume de tráfego. Este parâmetro tem como objetivo possibilitar a comparação dos dados medidos em estações distintas que representem uma mesma escala espacial, conforme resumido no Quadro 2.

Quadro 2 – Posicionamento de monitores de material particulado em relação às vias de tráfego.

Número médio de veículos/dia (via principal)	Distâncias entre a estação e as vias (m)		
	Mesoescala	Bairro	Urbana
<15.000	-	15 a 80	>80
20.000	15 a 20	20 a 90	>90
30.000	15 a 30	30 a 100	>100
40.000	15 a 40	40 a 110	>110
50.000	15 a 50	50 a 120	>120
60.000	15 a 60	60 a 130	>130
70.000	15 a 70	70 a 140	>140
>80.000	15 a 80	>80	-

Fonte: Cetesb, 2013

4.1.1.2. Monóxido de Carbono (CO)

As distâncias entre os monitores de monóxido de carbono e as vias devem ser determinadas em função do volume de tráfego na escala de bairro, conforme Quadro 3.

Quadro 3 – Posicionamento de monitores de monóxido de carbono em relação às vias de tráfego.

Número médio de veículos/dia (via principal)	Escala de bairro
	Distância mínima (m)
<10.000	10
15.000	25
20.000	45
30.000	80
40.000	115
50.000	135
>60.000	150

Fonte: Cetesb, 2013

Estações localizadas a distâncias entre 2 e 10 metros de vias de tráfego intenso são classificadas como representativas de microescala.

4.1.1.3. Dióxido de Enxofre (SO₂)

Para classificação das estações de monitoramento de SO₂ em termos de escala de representatividade, são adotados os mesmos critérios estabelecidos para o CO (item 4.1.1.2).

4.1.1.4. Dióxido de Nitrogênio (NO₂)

Para que os dados de escala de bairro ou urbana sejam representativos, é importante minimizar a influência das vias de tráfego. O Quadro 4 abaixo apresenta as distâncias mínimas entre a estação e a via, em função do volume de tráfego.

Quadro 4 – Posicionamento de monitores de dióxido de nitrogênio em relação às vias de tráfego.

Número médio de veículos/dia (via principal)	Escala de bairro ou urbana
	Distância mínima (m)
<10.000	10
15.000	20
20.000	30
40.000	50
70.000	100
>110.000	250

Fonte: Cetesb, 2013

Estações localizadas mais próximas a vias de tráfego do que o descrito no Quadro 4 deverão ser classificadas como micro ou mesoescala, dependendo de uma análise mais detalhada do local.

Estações localizadas a menos de 10 metros de uma via com baixa densidade de tráfego, ou seja, com impacto de tráfego não significativo, são classificadas em função da via principal mais próxima.

4.1.1.5. Ozônio (O₃)

O ozônio não é emitido diretamente por fonte de poluentes atmosféricos, mas sua formação é resultado de reações fotoquímicas na atmosfera, na presença de luz solar e dos precursores dióxido de nitrogênio (NO₂) e compostos orgânicos voláteis (COVs). Por sua vez, monóxido de nitrogênio (NO), emitido na queima de combustíveis, atua no consumo do ozônio troposférico disponível, com isso, as concentrações de O₃ tendem a ser baixas próximo a vias de tráfego.

Assim, é recomendável que os monitores de ozônio sejam colocados o mais afastado possível das vias de tráfego, devido à influência do NO. As estações mais representativas de ozônio encontram-se afastadas dos centros de emissão, possibilitando, assim, medições mais efetivas deste poluente.

O Quadro 5 apresenta as distâncias mínimas entre a estação e a via, em função do volume de tráfego, para escalas de representatividade bairro e urbana.

Quadro 5 - Alocação de monitores de ozônio em relação às vias de tráfego.

Número médio de veículos/dia (via principal)	Escala de bairro ou urbana
	Distância mínima (m)
10.000	10
15.000	20
20.000	30
40.000	50
70.000	100
>110.000	250

Fonte: Cetesb, 2013

4.2. CARACTERÍSTICAS DAS ESTAÇÕES DE MONITORAMENTO

Várias considerações devem ser feitas ainda na fase de planejamento da rede. Destaca-se que os custos não se restringem apenas à compra de equipamentos de monitoramento e periféricos, mas também à compra de abrigos, à escolha de local e, muitas vezes, à adaptação do terreno com construção de piso e cercamento da área.

Além desses custos, deve-se considerar a possibilidade de vandalismo, a destruição ou o roubo das estações, o que torna imperiosa a escolha de local com segurança, sendo recomendada a instalação em escolas, quartéis, prédios públicos ou particulares que cedam o espaço. Esses espaços devem permitir a entrada de operadores de campo para acesso aos equipamentos.

Os principais aspectos a serem observados na construção e alocação de estações de monitoramento são:

- Cobertura do solo ao redor da estação;
- Altura da sonda de amostragem;
- Distância de obstáculos; e
- Distância de árvores.

Eventualmente não é possível atender, ao mesmo tempo, a todos os critérios técnicos na definição da localização das estações e sondas de amostragem. Nesse caso, devem-se destacar as escolhas efetuadas e as respectivas considerações na documentação do projeto.

A cobertura do solo ao redor da estação é fundamental no monitoramento de material particulado. Ocorre muita ressuspensão de terra em solos descobertos, o que pode ocasionar resultados falsos das medições.

A altura da sonda de amostragem varia de acordo com o poluente a ser monitorado, conforme indicado no Quadro 6. Sondagens com alturas muito baixas ou muito altas podem interferir nos resultados das medições a que o monitoramento se propõe. Sondagens com altura diferente das descritas podem eventualmente ser utilizadas para fins específicos, desde que os objetivos do monitoramento sejam devidamente documentados. A consideração da distância da sonda a obstáculos e árvores (linha de gotejamento da árvore) visa permitir a livre circulação do ar ao redor do ponto de amostragem.

Quadro 6 – Características e microlocalização de estações de monitoramento.

Poluente	Escala de Representatividade	Altura de amostragem (m)	Distância de árvores (m)	Distância de obstáculos (m)
CO	micro	2 a 3,5	>10	o dobro da altura do obstáculo acima da sonda amostradora
	demais escalas	2 a 5		
SO ₂	todas as escalas	2 a 5		
O ₃				
NO ₂				
MP ₁₀ /MP _{2,5}				

Fonte: adaptado de EPA, CRF 40, Part 58, Appendix E

Exceções à exigência de distância de obstáculos em estações já instaladas podem ser feitas para medições em cânions urbanos ou sítios de monitoramento de fontes específicas, locais onde os edifícios e outras estruturas são inevitáveis.

A medição de parâmetros meteorológicos em conjunto com a medição de poluentes atmosféricos auxilia na identificação de fontes e na avaliação das condições de dispersão de poluentes. Além disso, as informações geradas servem como dados de entrada em modelos matemáticos de qualidade do ar, sendo recomendada a inclusão da medição destes parâmetros nas estações de monitoramento da qualidade do ar.

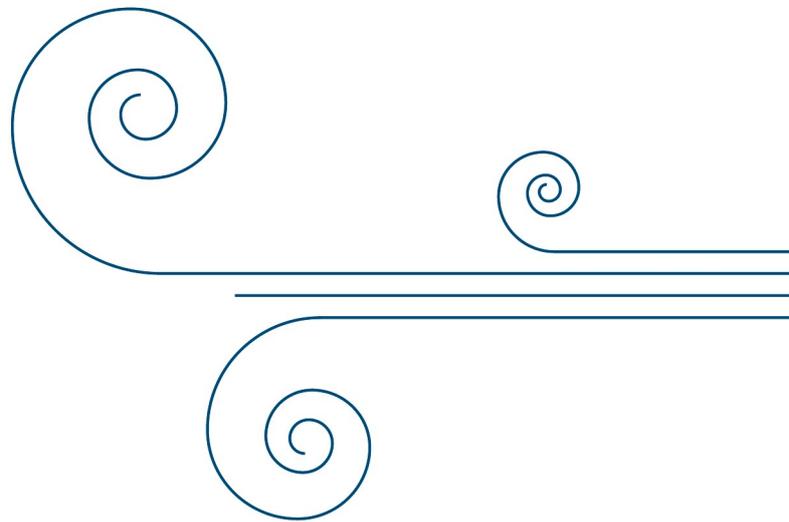
Para medição de parâmetros meteorológicos, pode ser consultado o documento de orientação do governo norte-americano: QA Handbook, Volume IV: Meteorological Measurements - United States Environmental Protection Agency (US EPA). As características de cada sensor, assim como sua instalação, devem atender aos critérios da Organização Meteorológica Mundial (OMM).

4.3. FREQUÊNCIA DE AMOSTRAGEM

Visando garantir a geração contínua e a representatividade de dados de monitoramento, recomendam-se as seguintes frequências de amostragem de poluentes atmosféricos:

- Para monitores contínuos devem ser coletadas médias horárias consecutivas; e
- Para amostradores manuais de material particulado deve ser coletada, pelo menos, uma amostra de 24 horas a cada 6 dias.

5 Representatividade temporal dos dados



5 REPRESENTATIVIDADE TEMPORAL DOS DADOS

O monitoramento contínuo da qualidade do ar pode apresentar falhas no funcionamento dos monitores, no sistema de armazenamento de dados, de comunicação, no suprimento de energia, entre outros. Porém, em redes bem operadas, a perda ou a não geração de dados tendem a ser pouco representativas.

Como o monitoramento deve representar o ar da região em estudo, faz-se necessária a adoção de critérios de representatividade temporal dos dados. O não atendimento desses critérios para uma determinada estação ou período significa que as falhas de medição ocorridas comprometem a interpretação do resultado, à luz dos padrões vigentes. No entanto, mesmo sem a representatividade requerida, os dados devem ser sempre reportados, com as devidas ressalvas, e podem ser úteis para uma interpretação menos completa.

Pelo exposto, a adoção de critérios de representatividade é necessária para que haja uniformidade de procedimento no território nacional. Consideram-se representativos os dados gerados em redes de monitoramento que observam, no mínimo, as condições estabelecidas no Quadro 7:

Quadro 7 - Tempo mínimo de amostragem para que os dados obtidos sejam considerados representativos.

Tipo de Média	Critério de Validação
Média horária	3/4 das medidas válidas na hora
Média diária	2/3 das médias horárias válidas no dia
Média mensal*	2/3 das médias diárias válidas no mês
Média anual	1/2 das médias diárias válidas obtidas em cada quadrimestre (jan-abr; mai-ago; e set-dez)

*Em casos específicos da necessidade de utilização de dados mensais, deve ser utilizado o critério de validação dos dados especificados no Quadro 7. Esse critério não deve ser utilizado para validação da média anual.

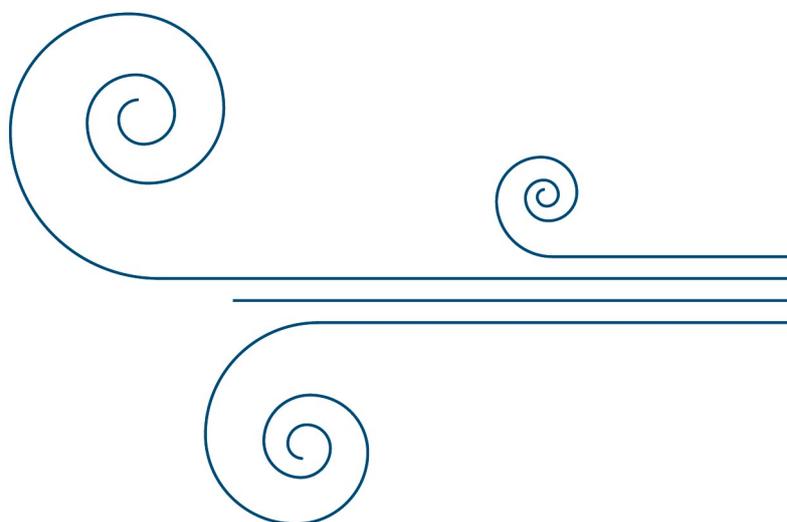
Fonte: Cetesb, 2019

A exigência de representatividade em cada quadrimestre garante que os dados anuais englobem as diferentes condições meteorológicas em diferentes períodos do ano.

Para redes de operação manual deve-se considerar que dificilmente são feitas amostragens horárias e, portanto, nestes casos, não se aplica o critério de média horária.

Monitores manuais operados uma vez a cada seis dias, ou com outra frequência determinada pelos programas de medição, devem ter validação similar aos critérios indicados no Quadro 7. Deve ser dada atenção especial à representatividade para a obtenção de média anual, respeitando-se os critérios de cada quadrimestre, sem deixar de considerar as amostragens aos sábados e domingos.

6 Gestão de redes de monitoramento da qualidade do ar



6 GESTÃO DE REDES DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR

Os desafios encontrados pelos órgãos ambientais na implantação, operação e manutenção de redes são muitos e quase sempre estão relacionados à falta de recursos, sejam eles humanos, financeiros ou de infraestrutura operacional, levando a diferentes arranjos para sua gestão.

Como exemplo, destacam-se a seguir modelos de gestão aplicados no território brasileiro atualmente:

a) Operação própria do órgão ambiental: Neste modelo de gestão o órgão ambiental possui responsabilidade total e direta pela operação de sua rede. Nesse caso, todas as atividades relacionadas à operação e manutenção das estações são desenvolvidas por técnicos do próprio órgão, necessitando de conhecimento técnico específico e estrutura laboratorial para a realização de manutenções e reparos nos equipamentos.

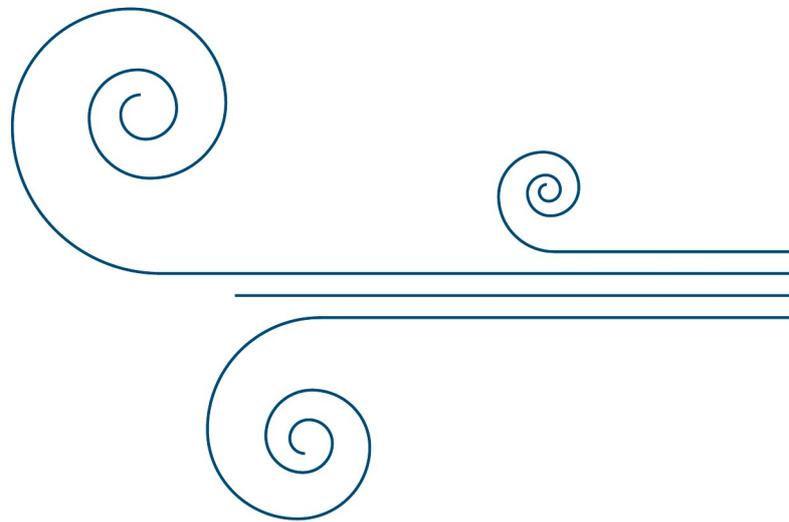
b) Operação parcialmente terceirizada: Por meio de processo licitatório, uma empresa prestadora de serviços especializada em operação e manutenção de redes de qualidade do ar é contratada para operar as estações pertencentes ao órgão ambiental.

c) Operação totalmente terceirizada (compra de dados): Neste modelo de gestão é contratada pelo órgão ambiental uma empresa especializada para realizar o monitoramento da qualidade do ar na região, cabendo à empresa a aquisição, implantação, operação e manutenção da rede.

d) Operação realizada por empresas licenciadas: Nesse caso, a rede é operada e mantida pelas empresas que exercem atividades potencialmente poluidoras licenciadas pelo órgão ambiental, como, por exemplo, por meio de condicionantes das licenças ambientais ou termos de ajustamento de conduta (TAC).

Em qualquer modelo de gestão adotado a qualidade dos dados deve ser garantida pelos órgãos ambientais competentes.

7 Documentação



7 DOCUMENTAÇÃO

7.1. Registro das Estações

Documentos e relatórios locais, estaduais ou de caráter nacional devem descrever, primordialmente, as características das estações de monitoramento. Esses documentos e o registro dos dados devem ser efetuados, preferencialmente, por meio eletrônico.

A caracterização das estações deve estar disponível conforme informações detalhadas a seguir:

- Identificação da estação: nome, podendo também ser fornecido outro tipo de identificação, como sigla ou código;
- Coordenadas geográficas em UTM (datum SIRGAS 2000) e endereço;
- Topografia/altitude: topografia se refere ao relevo próximo à estação, podendo ser plana ou complexa, indicando ainda se de topo ou de vale. A altitude indica o local da estação em relação ao nível do mar;
- Vias relevantes mais próximas e respectivas distâncias, com o detalhamento se essas vias impactam diretamente na estação;
- Fontes fixas: presença de fontes fixas com influência relevante nos valores obtidos na medição da estação;
- Parâmetros medidos: quais poluentes estão sendo monitorados na estação, tais como: material particulado inalável (MP₁₀), material particulado fino (MP_{2.5}), partículas totais em suspensão (PTS), fumaça (FMC), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), ozônio (O₃), dióxido de enxofre (SO₂) e chumbo (Pb);
- Tipo de monitoramento: automático (A), ou manual (M);
- Escala espacial: microescala; mesoescala; escala bairro; e escala urbana; e
- Uso do solo.

As informações ainda não existentes e que serão obtidas em futuro próximo devem ser indicadas como “não disponível”.

A classificação de representatividade espacial apresentada poderá ser alterada ao longo do tempo, em função da constatação de modificações significativas nas características do entorno das estações de monitoramento.

A constatação de modificações significativas nas características do entorno de uma estação deve ser registrada, podendo até causar alteração da sua classificação da representatividade espacial.

A seguir, no Quadro 8 e Figura 1, é apresentada, como exemplo, a documentação básica da estação Moóca em São Paulo:

Quadro 8 - Exemplo de ficha de identificação de estação de monitoramento.

Identificação de estação de monitoramento da qualidade do ar	
Nome	Moóca
Coordenada UTM	23K 336670W - 7394720N
Topografia/altitude	Plana - 740 metros
Endereço	Centro Educacional e Esportivo Municipal Rua Bresser, 2341
Característica do solo no entorno (raio < 20m)	Pavimentada e grama

Contagem de veículos Ano	Avenida Alcântara Machado: Número médio de veículos/dia= 211.435 Viaduto Bresser: Número médio de veículos/dia = 26.717 As contagens foram efetuadas em 16/06/2005 entre 7h e 18h.		
Vias relevantes mais próximas	Avenida Alcântara Machado (Radial Leste) Rua Bresser		
Distância	Avenida Alcântara Machado distante cerca de 300 metros a norte-oeste Rua Bresser distante cerca de 150 metros a noroeste-sudeste		
Principais fontes (industriais e/ou móveis)	Veiculares		
Parâmetros medidos	MP10	O3	CO
Tipo de monitoramento	A	A	A
Objetivo do monitoramento			
Escala espacial	Média	Bairro	Bairro
Início do monitoramento	01/1998	01/1998	09/2005
Frequência do monitoramento	Contínuo	Contínuo	Contínuo

Fonte: Cetesb

Figura 1 - Localização da estação de monitoramento Moóca.



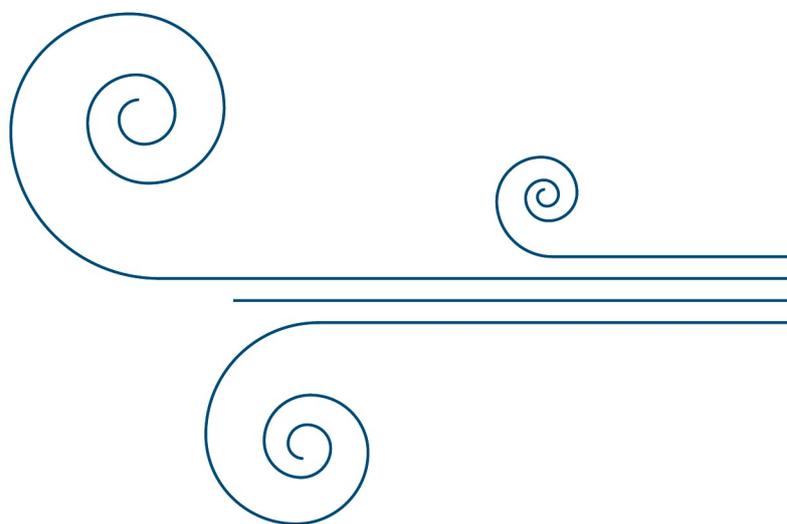
Fonte: Cetesb

7.2. Procedimento de Operação e Manutenção

De forma a garantir a confiabilidade e a rastreabilidade dos dados e informações gerados, é importante registrar a documentação detalhada de todos os procedimentos e critérios relacionados a:

- a. Validação de dados;
- b. Calibrações; e
- c. Manutenções preventivas e corretivas.

8 Métodos de referência e equivalentes



8 MÉTODOS DE REFERÊNCIA E EQUIVALENTES

Recomenda-se que os equipamentos de monitoramento da qualidade do ar tenham certificação emitida por instituição de notório saber no tema. São essas certificações que garantem a qualidade e confiabilidade dos dados produzidos pelos equipamentos de medição, de modo a assegurar que os dados produzidos são precisos e, portanto, aptos para indicar o atendimento aos requisitos legais. A certificação também garante que os equipamentos possuem alto padrão de desempenho, que engloba alta qualidade de dados e de medição, especificações técnicas e critérios operacionais.

As características dos métodos de referência e equivalentes aqui descritas visam oferecer orientações para a escolha dos equipamentos e demonstrar a diversidade oferecida pelo mercado. No processo de aquisição, além do tipo de certificação do equipamento, deve ser observado se os fornecedores possuem assistência técnica disponível, facilidade de manutenção e facilidade de obtenção de partes de reposição dos equipamentos.

Os Métodos de Referência definidos neste Guia se caracterizam como sendo os métodos que a literatura internacional recomenda por atenderem padrões de desempenho adequados. São a referência para que outros métodos disponíveis, os métodos equivalentes, sejam utilizados, desde que tenham grau semelhante de desempenho.

Por exemplo, os equipamentos de medição de material particulado certificados como Método de Referência são aqueles que empregam o método gravimétrico para medição das partículas, sendo esta considerada a forma mais precisa de monitoramento, porém, apresentando três grandes desvantagens em comparação com equipamentos certificados como equivalentes:

- A medição não ocorre em tempo real. As partículas no ar são capturadas e, somente após a pesagem do filtro – o que pode levar vários dias ou semanas –, é que se obtém o resultado da poluição. Portanto, o método gravimétrico não pode ser usado quando uma ação imediata é necessária após um evento de poeira ou quando se deseja comunicar à autoridade competente ou à população sobre a situação corrente da concentração de poluentes em tempo real.
- Os dados geralmente são fornecidos como uma média diária, não sendo possível identificar as nuances entre os níveis de poluição pela manhã em comparação com os níveis ao final do dia. Isso importa porque a concentração de material particulado pode atingir o seu pico em determinados momentos do dia, por exemplo, durante ventos fortes ou quando o tráfego de veículos está alto.
- O método requer a pesagem manual dos filtros diariamente ou semanalmente. A amostra deve ser fisicamente removida por um operador e depois enviada para um laboratório para análise. Isso significa que o custo operacional é muito alto comparado aos métodos automatizados.

Os equipamentos certificados como Método Equivalente são aqueles que demonstram ter um desempenho equivalente aos instrumentos de referência certificados, atendendo a critérios estabelecidos por agências com atuação reconhecida sobre o tema, como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA), TÜV (Alemanha) e Monitoring Certification Scheme (MCERTS) (Reino Unido), ou outra autoridade certificadora com o mesmo grau de exigência na certificação de equipamentos.

Os Métodos Equivalentes são muito utilizados internacionalmente e, muitas vezes, possuem vantagens sobre o respectivo método de referência, pela facilidade de manutenção, pela durabilidade ou mesmo custo mais acessível, tornando um projeto viável, desde que garantida a qualidade dos dados gerados dentro de limites também adequados (ver item 8.1).

Em resumo, equipamentos certificados como Método Equivalente são tão precisos quanto aqueles certificados como Métodos de Referência e, além disso, fornecem dados de monitoramento em tempo real. Dessa forma, os métodos de referência são utilizados preferencialmente, mas não de forma a serem considerados os únicos que apresentam resultados confiáveis para uma correta avaliação da qualidade do ar.

Este Guia estabelece quais são os métodos de referência (Anexos A a I) e os critérios para definição de métodos equivalentes (item 8.1), com base nos parâmetros adotados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (US EPA).

Considerando que no Brasil não há processo estabelecido para certificação de equipamentos de monitoramento da qualidade do ar, a escolha por utilização de métodos equivalentes com certificação US EPA considera a capacidade técnica e de conhecimento científico indiscutível da entidade nesta área de avaliação de métodos equivalentes, com especificações e avaliações comparativas consistentes, sendo utilizada como modelo internacional, o que garante à rede de monitoramento a confiabilidade necessária. Além disso, estão certificadas pela US EPA uma grande quantidade de metodologias de medição, dos mais diversos fornecedores de equipamentos de vários países, podendo inclusive ser submetida ao processo de certificação da US EPA qualquer nova metodologia que venha a ser desenvolvida.

Apesar da recomendação da utilização de equipamentos certificados pela US EPA, os órgãos ambientais têm autonomia para escolher equipamentos certificados por outras instituições internacionais, desde que atendam às características descritas no item 8.1. Essa exigência é fundamental para garantir que os dados gerados pelos equipamentos de monitoramento da qualidade do ar sejam representativos e mantenham sua precisão e confiabilidade ao longo do tempo, com vistas ao atendimento às normas vigentes e à avaliação da qualidade do ar em relação aos Padrões Nacionais de Qualidade do Ar.

Finalmente, há que se enfatizar que todos os órgãos responsáveis pelas redes de monitoramento de qualidade do ar, com vistas ao atendimento às normas vigentes, devem ser responsáveis por procedimentos de controle de qualidade para que a rede gere dados confiáveis.

8.1. Características Específicas de Monitores

8.1.1. Poluentes Gasosos

Algumas características específicas de monitores de poluentes gasosos devem ser seguidas, tanto para métodos de referência como para métodos equivalentes. Essas características estão especificadas no Quadro 9 com posterior definição de cada uma delas. Os valores são apresentados tanto em $\mu\text{g}/\text{m}^3$, por ser a unidade oficial das medidas determinadas na Resolução Conama nº 491/18, e também em ppm, uma vez que os catálogos internacionais utilizam essa unidade. O monóxido de carbono deve ser sempre reportado em ppm.

Quadro 9 - Características mínimas a serem observadas para a seleção de monitores de qualidade do ar.

Parâmetro	Unidade	SO ₂		O ₃		CO		NO ₂
		Faixa padrão	Faixa menor	Faixa padrão	Faixa menor	Faixa padrão	Faixa menor	Faixa padrão
Faixa de operação (a)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0 a 2620	<2620	0 a 980	<980	0 a 50	-	0 a 940
	(ppm)	(0 a 1)	<1	(0 a 0,5)	(<0,5)	ppm	<50ppm	(0 a 0,5)
Ruído (b)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	≤2,6	≤1,3	≤4,9	≤2	-	-	≤9,4
	(ppm)	(≤0,001)	(≤0,0005)	(≤0,0025)	(≤0,001)	(≤0,2)	(≤0,1)	(≤0,005)

Limite de detecção	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ppm)	$\leq 5,2$ ($\leq 0,002$)	$\leq 1,3$ ($\leq 0,001$)	$\leq 9,8$ ($\leq 0,005$)	≤ 4 ($\leq 0,002$)	- ($\leq 0,4$)	- ($\leq 0,2$)	≤ 20 ($\leq 0,01$)
Interferência de cada poluente potencial	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ppm)	$\leq +13,0$ ($\leq +0,005$)	$\leq +13,0$ ($\leq +0,005$)	$\leq +9,8$ ($\leq +0,005$)	$\leq +9,8$ ($\leq +0,005$)	- ($\leq +1,0$)	- ($\leq +0,5$)	$\leq +40$ ($\leq +0,02$)
Desvio de zero - 12 e 24 horas	$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ppm)	$\leq +10,5$ ($\leq +0,004$)	$\leq +5,2$ ($\leq +0,002$)	$\leq +7,8$ ($\leq +0,004$)	$\leq +4$ ($\leq +0,002$)	- ($\leq +0,5$)	- ($\leq +0,3$)	$\leq +40$ ($\leq +0,02$)
Desvio de span (80%)- 12 e 24 horas	%	$\leq +3,0\%$	$\leq +3,0\%$	$\leq +3,0\%$	$\leq +3,0\%$	$\leq +2\%$	$\leq +2\%$	$\leq +5\%$
Tempo de latência.	Minutos	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 20
Tempo de subida	Minutos	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 15
Tempo de queda	Minutos	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 15
Precisão a 80% do limite superior da escala	%	$\leq 2\%$	$\leq 2\%$	$\leq 2\%$	$\leq 2\%$	$\leq 1\%$	$\leq 1\%$	$\leq 6\%$

Fonte: elaboração própria

Para converter partes por milhão (ppm) em micrograma por metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) a 25°C e 760mmHg, utilizar a fórmula abaixo para o poluente específico:

$$\mu\text{g}/\text{m}^3 = \frac{\text{ppm} \cdot \text{PM}}{0,02447}$$

PM : Peso Molecular

Faixa padrão - é a exigida na certificação.

Faixa menor - faz referência a qualquer outra escala, com limite superior menor que ao da faixa padrão, que pode opcionalmente ser certificada junto a essa faixa, e para a qual há exigências mais restritivas para características como ruído, limite de detecção, interferências e desvio de zero.

Faixa de operação - as concentrações nominais máxima e mínima que o monitor é capaz de medir.

Ruído - desvios de medidas em relação à média, espontâneos, de curta duração e que não são causados por alterações de concentração. São determinados como o desvio padrão da média, obtidos em uma série de medições de concentração constante e expressos em unidades de concentração.

Limite de detecção - a concentração mínima de poluente que produz uma medida de pelo menos duas vezes o valor do nível de ruído.

Interferência - resposta positiva ou negativa de medição causada por uma substância diferente da que está sendo medida.

Desvio de zero - a mudança na resposta da medida de gás com concentração zero do poluente alvo ao longo de períodos de 12 e de 24 horas com operação contínua, sem que ocorram ajustes nesses períodos de teste.

Desvio de calibração – a variação da resposta a uma medida de concentração de poluentes de escala ao longo de um período de 24 horas de operação contínua não ajustada.

Tempo de latência – é a diferença de tempo entre o início de um evento e o momento em que seus efeitos tornam-se perceptíveis. Período de tempo compreendido entre o início de um estímulo e o começo de uma resposta.

Tempo de subida – o intervalo de tempo entre a resposta inicial de medição, no geral com gás zero e após o tempo de latência, e 95% de resposta final após a injeção de um gás de concentração conhecida (*span*).

Tempo de queda – o intervalo de tempo entre a resposta inicial de medição, no geral pela injeção de gás *span*, e 95% de resposta final após a injeção de gás de concentração zero.

Precisão – variação sobre a média de medições repetidas pela injeção de gás com concentração conhecida, expressa como um desvio padrão.

Os métodos de referência são apresentados nos Anexos A a I deste Guia.

8.1.2. Material Particulado MP₁₀ e MP_{2.5}

Pelo fato de não haver uma atmosfera padrão de MP para calibração, além de características mínimas do equipamento, devem ser observados testes de aceitação para comparação de dados obtidos com o método equivalente *versus* método de referência conforme apresentado no Quadro 10.

Quadro 10 – Características mínimas dos amostradores de material particulado.

Parâmetro	Motivo	Exigência
Dispositivo de controle de vazão	Manter a vazão constante durante a amostragem	Variabilidade dentro dos limites especificados pelo método
Medição de vazão	Medição de vazão	Precisão de ± 10%
Dispositivo temporizador (<i>timer</i>)	Capaz de iniciar e parar o amostrador como programado	Com precisão de ± 15 min.

Fonte: elaboração própria

Para aceitação de Método Equivalente, testes comparativos para aceitação devem ser feitos, sendo de responsabilidade do fornecedor do equipamento a apresentação de “laudo técnico” ou “certificado” que comprove a equivalência.

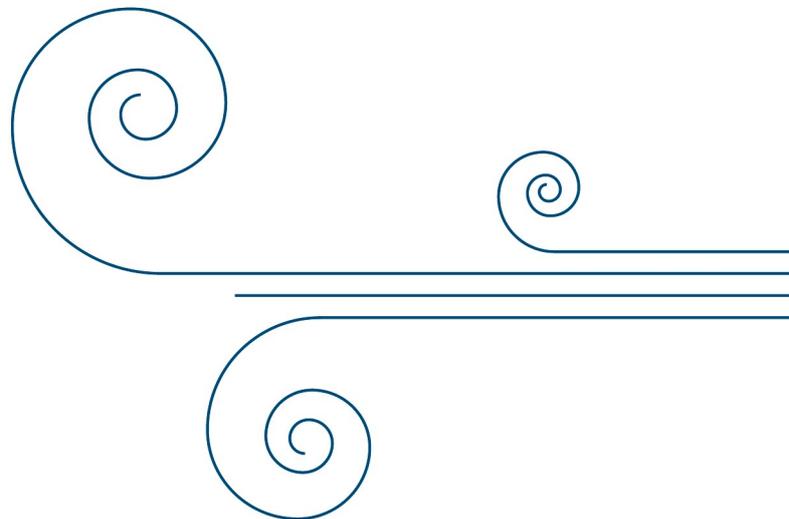
O teste deve ser efetuado com medições concomitantes feitas pelos equipamentos de referência e equivalentes.

Características mínimas a serem observadas no teste e que devem constar do laudo:

- Obtenção de 40 amostras paralelas de 24 horas, cobrindo uma faixa de no mínimo 5 µg/m³ a 75 µg/m³ para MP_{2.5} e faixa de 10 µg/m³ a 175 µg/m³ para MP₁₀;
- Os dados das medições paralelas devem ser analisados estatisticamente; e
- Os critérios estatísticos devem ser justificados.

O laudo ou certificado deve ser emitido por instituição de referência, nacional ou internacional, a critério do órgão ambiental responsável pelo monitoramento.

9 Índice de qualidade do ar (IQAr)



9 ÍNDICE DE QUALIDADE DO AR (IQAr)

O Índice de Qualidade do Ar (IQAr) foi criado visando facilitar a divulgação dos dados de monitoramento da qualidade do ar de curto prazo, conforme estabelecido pela Resolução Conama nº 491/18, tornando mais fácil o entendimento dos resultados pela sociedade. Já para fins de gestão da qualidade do ar, os técnicos especializados analisam as concentrações de poluentes obtidas no monitoramento, por permitir interpretações mais refinadas.

Assim, torna-se difícil explicar à população que uma concentração diária observada de $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de SO_2 (Padrão Final Conama = $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - 24h) pode causar mais impactos à saúde que uma concentração horária de $135 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de NO_2 (Padrão Final Conama = $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - 1h). É mais compreensível normalizar o valor do padrão para um valor adimensional, no caso 40 para os Padrões Finais de ambos os poluentes. Dessa forma, fica fácil a comunicação sem que se incorra em explicações complexas. Os itens abordados a seguir indicam como são estruturados os IQAr e sua associação com descritores de qualidade e cores.

O Anexo IV da Resolução Conama nº 491/18 traz os poluentes atmosféricos que fazem parte do cálculo do IQAr, os valores de concentração referentes à classificação do ar no nível “bom” e a equação matemática para conversão das concentrações monitoradas nos valores do índice.

Os valores de concentração que classificam a qualidade do ar como “boa” são os valores recomendados pela Organização Mundial da Saúde (WHO, na sigla em inglês) como sendo os mais seguros à saúde humana para exposição de curto prazo, conforme a publicação Air Quality Guidelines Global Update 2005 (WHO, 2006). Esses mesmos valores são os Padrões Finais estabelecidos na Resolução Conama nº 491/18.

Os poluentes que fazem parte do índice são os seguintes:

- Material particulado (MP_{10});
- Material particulado ($\text{MP}_{2,5}$);
- Ozônio (O_3);
- Monóxido de carbono (CO);
- Dióxido de nitrogênio (NO_2); e
- Dióxido de enxofre (SO_2);

Para cada poluente medido é calculado um índice, que é um valor adimensional. Dependendo do índice obtido, o ar recebe uma qualificação, que consiste em uma nota para a qualidade do ar, além de uma cor, conforme apresentado no Quadro 11:

Quadro 11 - Estrutura do índice de qualidade do ar.

Qualidade do Ar	Índice	MP_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 24h	$\text{MP}_{2,5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 24h	O_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 8h	CO (ppm) 8h	NO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 1h	SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 24h
N1 - Boa	0 - 40	0 - 50	0 - 25	0 - 100	0 - 9	0 - 200	0 - 20
N2 - Moderada	41 - 80	>50 - 100	>25 - 50	>100 - 130	>9 - 11	>200 - 240	>20 - 40
N3 - Ruim	81 - 120	>100 - 150	>50 - 75	>130 - 160	>11 - 13	>240 - 320	>40 - 365
N4 - Muito Ruim	121 - 200	>150 - 250	>75 - 125	>160 - 200	>13 - 15	>320 - 1130	>365 - 800
N5 - Péssima	201 - 400	>250 - 600	>125 - 300	>200 - 800	>15 - 50	>1130 - 3750	>800 - 2620

Fonte: Cetesb, 2019

A metodologia de cálculo e demais informações sobre a utilização do IQAr são apresentadas nos itens 9.1 a 9.3.

9.1. Cálculo do IQAr

À concentração medida de cada poluente é atribuído um IQAr a partir da equação:

$$IQAr = I_{ini} + \frac{I_{fin} - I_{ini}}{C_{fin} - C_{ini}} \times (C - C_{ini})$$

Equação 1

I_{ini} = valor do índice que corresponde à concentração inicial da faixa;

I_{fin} = valor do índice que corresponde à concentração final da faixa;

C_{ini} = concentração inicial da faixa em que se localiza a concentração medida;

C_{fin} = concentração final da faixa em que se localiza a concentração medida;

C = concentração medida do poluente.

A Resolução Conama nº 491/2018 determina que a qualidade do ar somente pode ser classificada e relatada como “N1 - Boa” ($IQAr \leq 40$) quando os Padrões Finais são respeitados no dia e local relatados.

No processo de comunicação há que se ressaltar à população quando valores acima dos Padrões Finais, considerando a exposição de curto prazo, são atingidos e o quanto dele se afastam. São apresentadas no Quadro 11 faixas de valores que gradualmente se afastam do valor 40, referido como valor do índice do Padrão Final. São valores a serem aplicados na equação para os parâmetros I_{ini} , I_{fin} , C_{ini} e C_{fin} . Fica mais clara sua aplicação no exemplo relatado a seguir. No Quadro também são apresentados o índice de qualidade, o descritor e cores associados ao IQAr.

É importante que o arredondamento dos dados de concentração seja feito de forma padronizada. O arredondamento é feito antes do cálculo dos índices, utilizando os seguintes critérios:

- O monóxido de carbono sempre é apresentado com uma casa após a vírgula;
 - Os outros poluentes são apresentados sempre como valores inteiros, sem casa decimal;
 - Como critério de arredondamento utilizar sempre o valor inteiro mais próximo;
 - No caso raro de obtenção de valores tipo X,500, arredondar para o número par mais próximo.
- O índice deve ser arredondado para o valor inteiro mais próximo.

9.2. Aplicação

Usando as faixas do Quadro 11 e a Equação 1, é calculado o valor do índice para cada um dos poluentes medidos e selecionado aquele que produz o maior valor de índice para o IQAr.

Supondo-se que em uma estação tenham sido observados os seguintes valores:

- MP_{10} média de 24 horas de $210 \mu\text{g}/\text{m}^3$;
- O_3 máxima média de 8 horas de $135 \mu\text{g}/\text{m}^3$;
- NO_2 máxima de 1 hora de $220 \mu\text{g}/\text{m}^3$;

- Para MP_{10} o valor observado $210 \mu\text{g}/\text{m}^3$ se encontra na faixa de concentração entre $151 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$, correspondendo aos valores de índice 121 e 200 (linha 4 dos valores);
- Para O_3 o valor observado de $135 \mu\text{g}/\text{m}^3$ se encontra na faixa de concentração entre $131 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$, correspondendo aos valores de índice 81 e 120 (linha 3 dos valores);
- Para NO_2 o valor observado de $220 \mu\text{g}/\text{m}^3$ se encontra na faixa de concentração entre $201 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$, correspondendo aos valores de índice 41 e 80 (linha 2 dos valores);

Aplicando a Equação 1 para a concentração medida de $210 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de MP_{10} :

$$IQAr = 121 + \frac{200 - 121}{250 - 151} \times (210 - 151)$$

$$IQAr = 168$$

Aplicando a Equação 1 para a concentração medida de $135 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de O_3 :

$$IQAr = 81 + \frac{120 - 81}{160 - 131} \times (135 - 131)$$

$$IQAr = 86$$

Aplicando a Equação 1 para a concentração medida de $220 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de NO_2 :

$$IQAr = 41 + \frac{80 - 41}{240 - 201} \times (220 - 201)$$

$$IQAr = 60$$

Para os exemplos acima, o maior valor de IQAr calculado foi 168, que corresponde à qualidade do ar Muito Ruim, devendo essa classificação ser informada à sociedade.

9.3. Divulgação do Índice

O índice a ser divulgado é o maior obtido dentre os poluentes monitorados em uma estação específica.

A divulgação deve conter:

- O local de monitoramento;
- Data e horário (se for o caso);
- O poluente com maior índice, associado ao descritor de qualidade e à cor (se for o caso).

Quando apropriado, também podem ser divulgadas informações complementares como:

- Informações sobre os efeitos à saúde e medidas de prevenção;
- Causas para valores incomuns de IQAr (no geral, associadas a condições atmosféricas adversas).

Episódios críticos de poluição do ar previstos na Resolução Conama nº 491/2018 deverão ter forma de comunicação específica.

Para a divulgação dos índices devem ser informados os meios disponíveis, tais como boletins dirigidos aos jornais e rádios e, se possível, *sites* de internet e outros que as culturas locais assim o indicarem. Independentemente dos valores alcançados, os dados devem ser publicados tão logo possível.

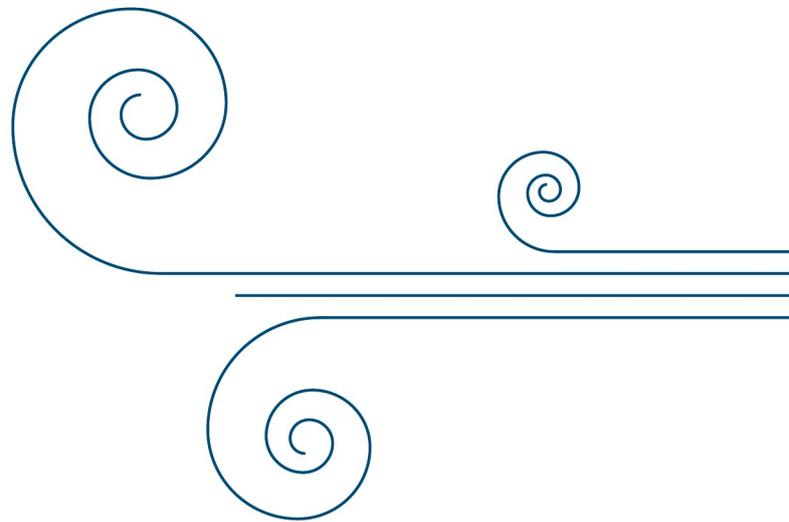
No Quadro 12 é sugerida uma relação de efeitos à saúde que podem ser associados aos índices na sua divulgação:

Quadro 12 – Relação entre valor do IQAr e possíveis efeitos à saúde.

Índice	Efeitos
0 - 40	-
41 - 80	Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas) podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço. A população em geral não é afetada.
81 - 120	Toda a população pode apresentar sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta. Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas) podem apresentar efeitos mais sérios na saúde.
121 - 200	Toda a população pode apresentar agravamento dos sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta e ainda falta de ar e respiração ofegante. Efeitos ainda mais graves à saúde de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas).
> 200	Toda a população pode apresentar sérios riscos de manifestações de doenças respiratórias e cardiovasculares. Aumento de mortes prematuras em pessoas de grupos sensíveis.

Fonte: Cetesb, 2019

10 Referências



10 REFERÊNCIAS

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Caracterização das estações da rede automática de monitoramento da qualidade do ar na RMSP*. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios>>.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Qualidade do Ar no Estado de São Paulo 2018*. São Paulo, 2019. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2019/07/Relatório-de-Qualidade-do-Ar-2018.pdf>>

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Classificação Preliminar da Representatividade Espacial das Estações de Monitoramento da Qualidade do Ar da CETESB no Estado de São Paulo*. 2013. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/>>.

E-CFR. Electronic Code of Federal Regulations. Title 40 - Protection of Environment, Chapter I - Environmental Protection Agency, Subchapter C -- Air Programs, Part 58 - Ambient Air Quality Surveillance, Appendix D to Part 58 - Network Design Criteria for Ambient Air Quality Monitoring. Disponível em: <https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=f31cd2d1c92d1a8fbc6c400c06d68401&mc=true&tpl=/ecfrbrowse/Title40/40cfr58_main_02.tpl>.

E-CFR. Electronic Code of Federal Regulations. Title 40 - Protection of Environment, Chapter I - Environmental Protection Agency, Subchapter C -- Air Programs, Part 58 - Ambient Air Quality Surveillance, Appendix E to Part 58 - Probe and Monitoring Path Siting Criteria for Ambient Air Quality Monitoring. US EPA 40CFR - Ch.I (7-1-91 Edition). Disponível em: <https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=31fc2d1d92c1d8afb6c400c06c68401d&mc=true&tpl=/ecfrbrowse/Title40/40cfr58_main_02.tpl>.

E-CFR. Electronic Code of Federal Regulations. Title 40 - Protection of Environment, Chapter I - Environmental Protection Agency, Subchapter C -- Air Programs, Part 58 - Ambient Air Quality Surveillance, Appendix G to Part 58 - Uniform Air Quality Index (AQI) and Daily Reporting. Disponível em: <https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=f31cd2d1c92d1a8fbc6c400c06d68401&mc=true&tpl=/ecfrbrowse/Title40/40cfr58_main_02.tpl>.

EPA. United States Environmental Protection Agency. Ambient Air Monitoring Network Assessment Guidance. EPA-454/D-07-001 - Fevereiro 2007. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/pm25/datamang/network-assessment-guidance.pdf>>.

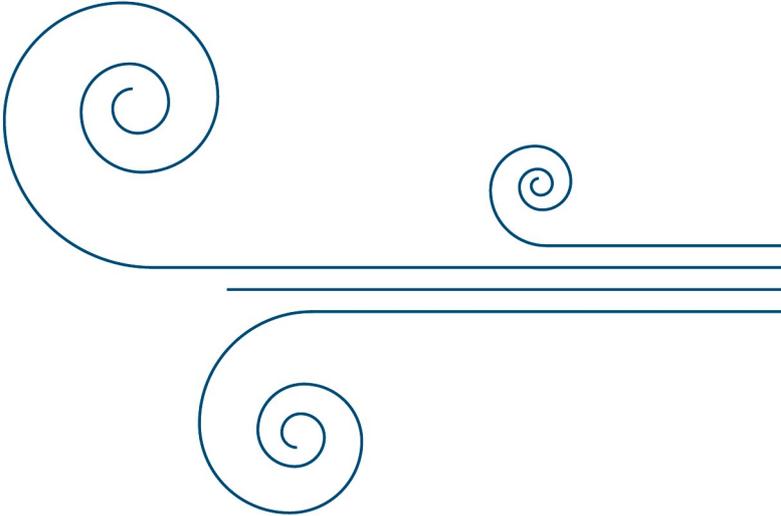
EPA. United States Environmental Protection Agency. Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems - Volume II - Ambient Air Quality Monitoring Program. EPA-454/B-13-003, Maio 2013. Disponível em: <https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/pm25/qa/Final%20Handbook%20Document%201_17.pdf>.

EPA. United States Environmental Protection Agency. List of Designated Reference and Equivalent Methods, National Exposure Research Laboratory. Disponível em: <<https://www.epa.gov/amtic/air-monitoring-methods-criteria-pollutants>>.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *Air Quality Guidelines for Europe* Second Edition, 2000. Copenhagen, Dinamarca. Disponível em: <http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf>.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *Air Quality Guidelines* Global Update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, 2006. Copenhagen, Dinamarca. Disponível em: <http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/78638/E90038.pdf?ua=1>.

ANEXOS



ANEXO A - Método de Referência Automático e Procedimentos de Calibração para a Medição de Dióxido de Enxofre na Atmosfera (Método Fluorescência na Região do Ultravioleta)

1. Aplicabilidade

1.1 Este método de fluorescência na região da radiação ultravioleta – FUV – fornece a medida da concentração de dióxido de enxofre (SO₂) no ar ambiente para verificar a conformidade com as normas nacionais de qualidade do ar ambiente para o dióxido de enxofre. O método é aplicável para a medição automática e em tempo real das concentrações de SO₂ no ar ambiente.

2. Princípio

2.1 Este método é baseado na medição automática da intensidade da fluorescência característica emitida pelo SO₂, numa amostra de ar ambiente que passa por uma célula de medição do analisador onde a amostra de ar é irradiada com luz ultravioleta. A luz fluorescente liberada pelo SO₂ também é na região do ultravioleta, mas com comprimentos de onda mais longos do que a luz de excitação. Tipicamente, as condições ótimas para a medição das concentrações de SO₂ são obtidas quando o comprimento de onda de excitação está na faixa de comprimento de onda entre 190-230 nm, e a medição da fluorescência de SO₂ numa ampla faixa em torno de 320 nm, sendo que essas condições não são necessariamente limitações para a aceitação do método de referência. Geralmente, o analisador requer também meios para reduzir a interferência de espécies de hidrocarbonetos aromáticos ou outros interferentes que eventualmente estejam presentes no ar ambiente.

2.2 O monitor é calibrado com o uso de gases certificados, obtendo-se uma curva de calibração e uma função que relaciona o valor da concentração injetada com o valor da fluorescência medida (ver Procedimento de Calibração no item 4 deste anexo.).

2.3 Um analisador que utiliza este princípio de medição é mostrado esquematicamente na Figura 1. Deve conter uma célula de medição, uma fonte de luz UV de comprimento de onda adequado, um sistema detector de UV com sensibilidade e comprimento de onda apropriados, uma bomba e um sistema de controle de fluxo para mover o ar ambiente para dentro da célula de medição, filtros ou outros dispositivos para minimizar interferências na medição, sistema de aquisição e armazenamento de dados, e outros aparelhos que possam ser necessários. O analisador deve ser projetado para fornecer medições precisas, repetíveis e contínuas das concentrações de SO₂ no ar ambiente.

2.4 Considerações de amostragem: o uso de um filtro de partículas na linha de entrada da amostra do analisador é necessário para evitar interferências na medição ou danos no amostrador causados pelas partículas.

3. Interferências

3.1 Os efeitos das principais interferências potenciais podem ser mitigados para atender os requisitos de interferência do Quadro 8 do Guia Técnico. Hidrocarbonetos aromáticos tais como xileno e naftaleno são fortes interferências positivas. Esses gases podem ser removidos com a utilização de um tipo de dispositivo purificador de hidrocarbonetos. O óxido de nitrogênio (NO) em concentrações elevadas também pode causar interferência e fluorescência positiva. Filtros óticos podem ser empregados para minimizar esse tipo de interferência. O ozônio pode absorver a luz UV emitida pela molécula de SO₂ e causar uma alteração da medição. Este efeito pode ser reduzido minimizando o comprimento do percurso de medição entre a região onde ocorre a fluorescência de SO₂ e o detector de tubos fotomultiplicadores, por exemplo,

mantendo esta distância menor que 5 cm. Um removedor de hidrocarboneto, um filtro óptico para radiação de NO e distanciamento adequado do comprimento do percurso de medição podem ser componentes necessários para a redução de interferências.

4. Procedimento de Calibração

Atmosferas contendo concentrações acuradamente conhecidas de dióxido de enxofre são preparadas com precisão pela diluição de um gás padrão de transferência com ar limpo - gás zero - medidos com precisão.

4.1 Aparelho: A Figura 2 mostra um sistema genérico típico adequado para a diluição de um gás padrão de SO₂ com gás zero, através de uma câmara de mistura para produzir os padrões de calibração de concentração desejados. A válvula pode ser utilizada para desviar convenientemente o SO₂ do tubo de distribuição de amostra para fornecer ar zero no tubo de distribuição para o ajuste do zero. O sistema pode ser feito utilizando-se componentes comuns de laboratório ou pode ser um sistema fabricado comercialmente. Em quaisquer dos casos, os componentes principais são os seguintes:

4.1.1 Dispositivo controlador de fluxo capaz de regular, manter e medir a vazão de gás padrão de SO₂ constante a $\pm 2\%$.

4.1.2 Dispositivo com controle de fluxo capaz de regular e manter a taxa constante de fluxo de ar dentro de $\pm 2\%$.

4.1.3 Câmara de mistura, construída de material inerte, tal como o vidro e de desenho apropriado para proporcionar uma mistura completa dos fluxos de gás zero e gás padrão.

4.1.4 Tubo de distribuição de amostra, construído de material inerte, por exemplo, vidro ou Teflon®, de diâmetro suficiente para garantir uma queda de pressão mínima para a conexão do analisador, com uma abertura concebida para assegurar um mínimo de excesso de pressão em relação à pressão do ar ambiente na ligação do analisador e para impedir que o ar ambiente entre no tubo de distribuição.

4.1.5 Regulador de pressão de gás padrão, de aço inoxidável limpo, com uma membrana de aço inoxidável, adequado para utilização com um cilindro de alta pressão do gás padrão de SO₂.

4.1.6 Reagentes

4.1.6.1 Gás padrão de SO₂ em nitrogênio, com uma concentração certificada de SO₂ não inferior a 10 ppm com certificado da Rede Brasileira de Calibração.

4.1.6.2 Ar zero isento de SO₂ e livre de contaminantes em níveis que possam causar uma resposta detectável ou uma alteração na sensibilidade do analisador, uma vez que os analisadores de fluorescência de raios ultravioleta podem ser sensíveis aos hidrocarbonetos aromáticos e também à proporção da mistura de O₂ em N₂. É, portanto, importante que o ar zero não contenha hidrocarbonetos aromáticos ou possua concentrações inferiores a 0,1 ppm e que a proporção de N₂ e O₂ se aproxime ao máximo das percentagens encontradas no ar ambiente.

4.2 Procedimento

4.2.1 Montar ou adquirir no mercado dispositivos próprios para a calibração, tal como o mostrado esquematicamente na Figura 1, e certificar que todos os materiais em contato com o poluente são de vidro, Teflon®, ou outro material adequadamente inerte e completamente limpos.

4.2.2 Purgar as linhas de gás padrão de SO₂ e regulador de pressão para remover todo o ar residual.

4.2.3 Certificar de que não há vazamentos no sistema e que o fluxo de dispositivos de medição está devida e corretamente calibrado de acordo com as condições de utilização, com um volume ou fluxo confiáveis, com a calibração de fluxo feita com um medidor de bolha de sabão ou com um *wet test meter*. Todos os fluxos volumétricos devem ser corrigidos para a mesma temperatura e pressão de referência, utilizando a seguinte fórmula:

$$Q_c = Q_m + \frac{298,15P_m}{760(T_m+273,75)}$$

Equação 1

Onde:

Q_c = vazão corrigida (L / min a 25°C e 760 mmHg)

Q_m = vazão medida (à temperatura, T_m e pressão, P_m)

P_m = pressão medida em mmHg (absoluto)

T_m = temperatura medida em graus Celsius.

4.2.4 Injetar gás zero no calibrador até obter uma resposta estável. Em seguida, fazer o ajuste correto de zero adequadamente.

4.2.5 Ajustar o fluxo de ar e gás para proporcionar uma concentração de SO_2 de aproximadamente 80% do limite superior da faixa de medição do instrumento de SO_2 e verificar que o fluxo total de ar do sistema de calibração excede a demanda de todos os analisadores amostrando a partir do tubo de distribuição, com excesso ventilado.

4.2.6 Calcular o padrão real de concentração de calibração SO_2 como:

$$[SO_2] = C \frac{Q_p}{Q_t}$$

Equação 2

Onde:

C = concentração do padrão de gás SO_2

Q_p = vazão de gás SO_2 padrão

Q_t = vazão de ar total de poluentes e gases diluentes

4.2.7 Quando a resposta do analisador estiver estabilizada, ajustar o controle *span* de SO_2 para a leitura adequada da resposta, equivalente à concentração padrão calculada. Se for necessário um ajuste substancial do controle *span*, pode ser necessário voltar a verificar o zero e ajustar novamente, repetindo os passos de 4.2.4 a 4.2.7 até que não sejam necessários novos ajustes.

4.2.8 Ajustar novas taxas de fluxo para obter várias outras concentrações de calibração de SO_2 , cobrindo toda a escala de medição do analisador. Pelo menos cinco concentrações diferentes uniformemente espaçadas em toda a gama do analisador são sugeridas.

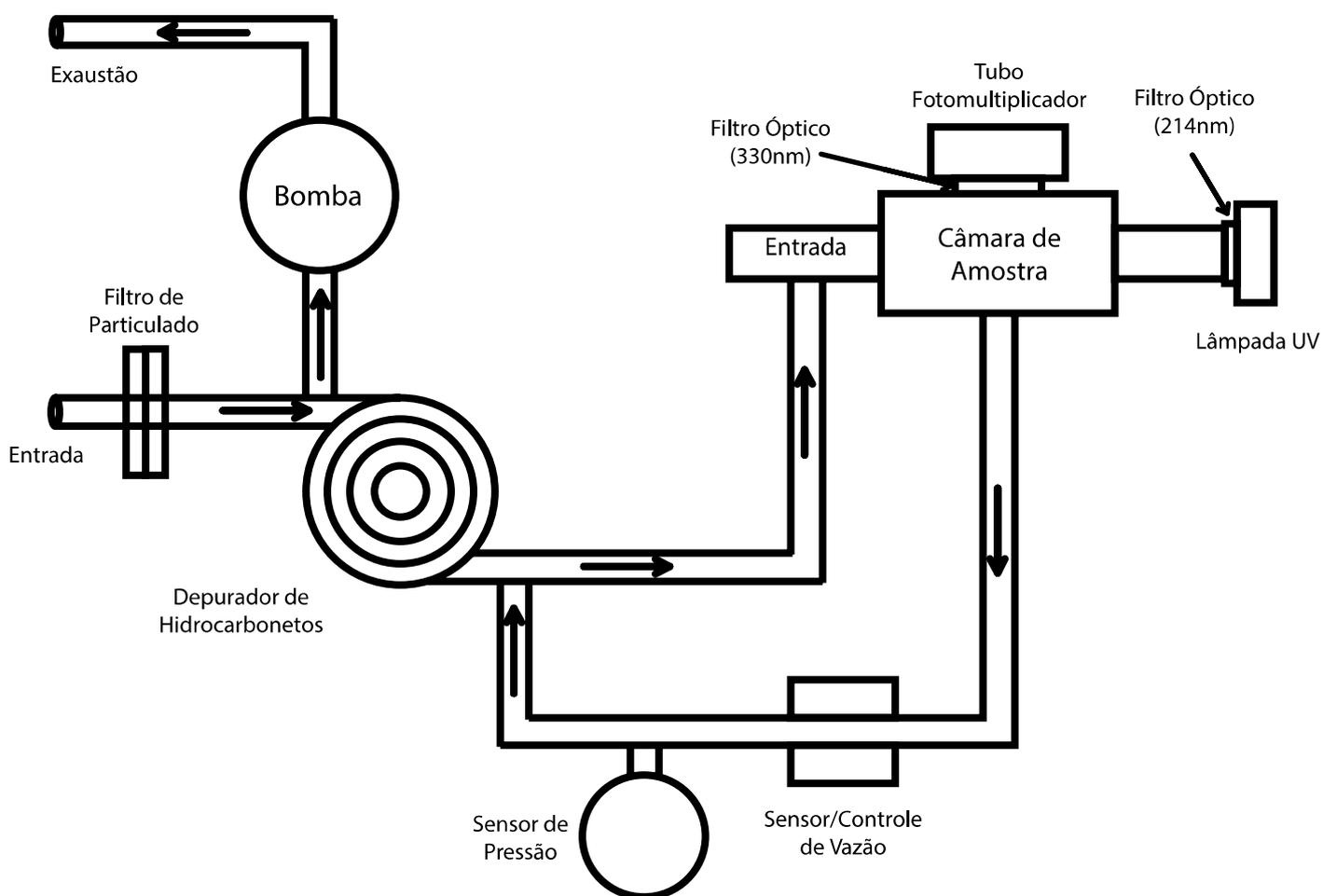
4.2.9 Tabelar a resposta do analisador (valores de Y) e a concentração gerada de SO_2 (eixo X). Calcular função da reta obtida por regressão linear e traçar a linha de regressão para verificar se nenhum ponto desvia dessa linha por mais de 2% da concentração máxima testada.

4.2.10 Alternativamente, pode ser utilizado tubo de permeação para a geração de padrões de SO_2 com a utilização de dispositivos específicos para tal e seguindo a forma de operação indicada nos manuais desses dispositivos. Seguir o procedimento descrito desde o item 4.2.3 até o 4.2.9.

5. Frequência de Calibração

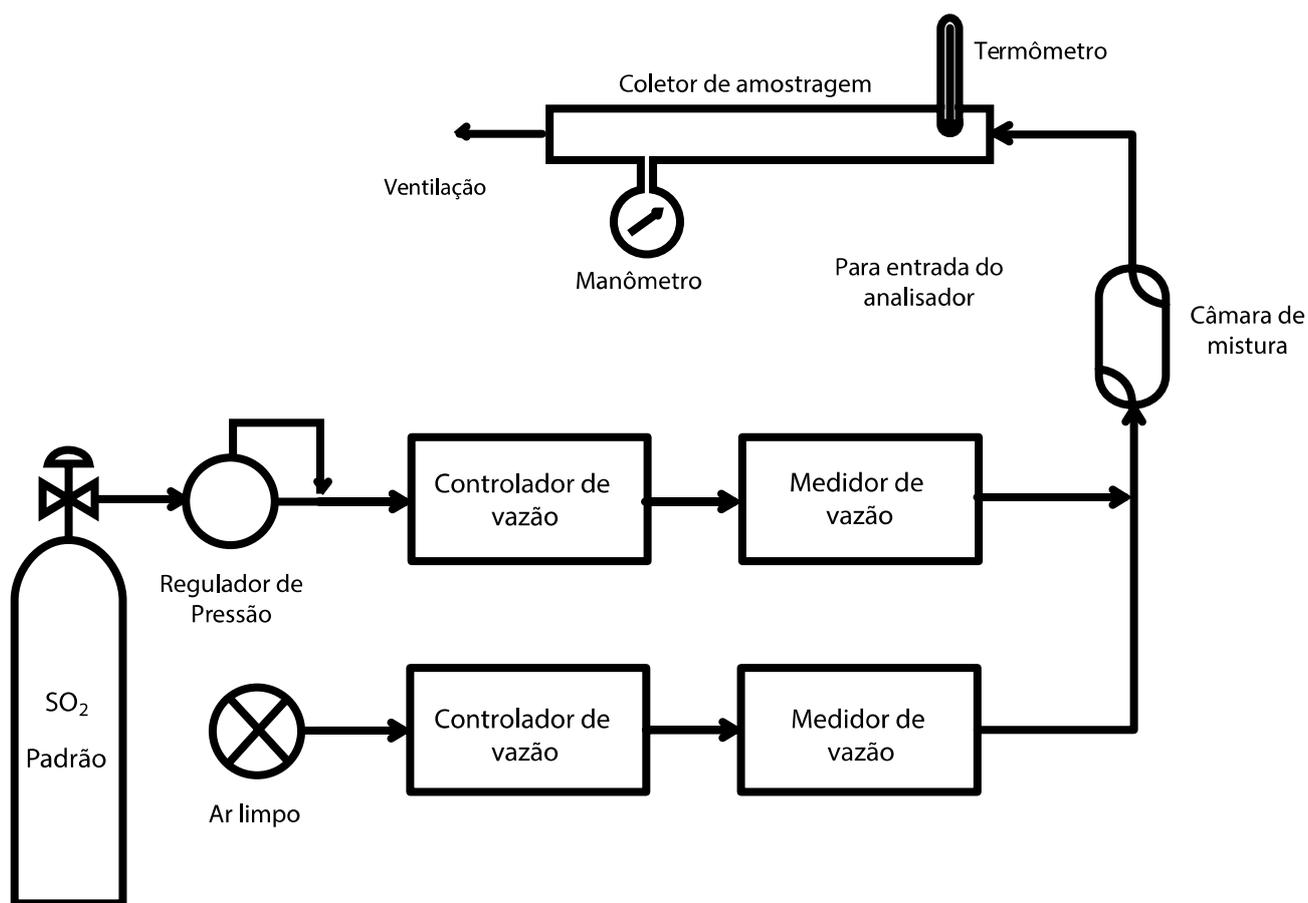
5.1 A frequência da calibração, bem como o número de pontos necessários para estabelecer a curva de calibração e a frequência de outras verificações de desempenho vão variar de acordo com o analisador. Programa de controle de qualidade do usuário deve fornecer diretrizes para o estabelecimento inicial das variáveis e para a alteração posterior segundo experiência operacional acumulada. Os fabricantes de analisadores devem incluir, em sua instrução e manuais de operação, informações e orientações quanto a essas variáveis e em outras questões de operação, calibração, manutenção de rotina e controle de qualidade.

Figura 1 - Esquema diagramático analisador SO₂ FUV.



Fonte: adaptado de CFR Title 40, Appendix A-1 to Part 50

Figura 2 - Sistema de calibração utilizando gás comprimido padrão.



Fonte: adaptado de CFR Title 40, Appendix A-1 to Part 50, USA

6. Referências

6.1 Title 40, Appendix A-1 to Part 50—Reference Measurement Principle and Calibration Procedure for the Measurement of Sulfur Dioxide in the Atmosphere (Ultraviolet Fluorescence Method) – Code of Federal Regulations, USA.

ANEXO B - Método de Referência Manual para a Medição de Partículas Totais em Suspensão (PTS) na Atmosfera (Método AGV)

1. Aplicabilidade

1.1 Este método fornece uma medição da concentração em massa do material Partículas Totais em Suspensão (PTS) no ar ambiente para determinar a conformidade com os padrões nacionais do ar ambiente para material particulado. O processo de medição não é destrutivo e o tamanho da amostra coletada é geralmente adequado para a análise química subsequente.

2. Princípio de Medição

2.1 Um Amostrador de Grande Volume (AGV), situado devidamente no local de medição, aspira uma quantidade medida de ar ambiente em um abrigo coberto e através de um filtro durante um período de amostragem de 24 horas (nominal). A vazão do amostrador e a geometria do abrigo favorecem a coleta de partículas até 25-50 μm (diâmetro aerodinâmico), dependendo da velocidade e direção do vento. Os filtros utilizados são especificados para ter uma eficiência de coleta mínima de 99% para partículas de 0,3 μm (DOP) (consulte a Seção 7.1.4 deste anexo).

2.2 O filtro é pesado (após o equilíbrio da umidade) antes e depois do uso para determinar o ganho de peso líquido (massa). O volume total de amostragem de ar, corrigido para as condições padrão da EPA (25 °C, 760 mmHg [101 kPa]), é determinado a partir da vazão medida e do tempo de amostragem. A concentração de material particulado total em suspensão no ar ambiente é calculada como a massa de partículas coletadas dividida pelo volume de ar amostrado, corrigida para condições padrão, e é expressa em microgramas por metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Para amostras coletadas a temperaturas e pressões significativamente diferentes das condições padrão, essas concentrações corrigidas podem diferir substancialmente das concentrações reais (microgramas por metro cúbico real), particularmente em altas altitudes. A concentração real de material particulado pode ser calculada a partir da concentração corrigida, usando a temperatura e a pressão reais durante o período de amostragem.

3. Intervalo de medição

3.1 A faixa de concentração aproximada do método é de 2 a 750 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. O limite superior é determinado pelo ponto em que o amostrador não consegue mais manter a vazão especificada devido à maior queda de pressão do filtro carregado. Esse ponto é afetado pela distribuição do tamanho de partículas, teor de umidade das partículas coletadas e variabilidade de filtro para filtro, entre outras coisas. O limite inferior é determinado pela sensibilidade da balança (consulte a Seção 7.10 deste anexo) e por fontes inerentes de erro (consulte a Seção 6 deste anexo).

3.2 Com velocidades do vento entre 1,3 e 4,5 m/s, descobriu-se que o amostrador de ar de grande volume coleta partículas de 25 a 50 μm , dependendo da velocidade e direção do vento. Para o filtro especificado na Seção 7.1 deste anexo, efetivamente não há limite inferior para o tamanho de partícula coletado.

4. Precisão

4.1 Com base em testes colaborativos, o desvio padrão relativo (coeficiente de variação) para a precisão de um único analista (repetibilidade) do método é de 3,0%. O valor correspondente para precisão interlaboratorial (reprodutibilidade) é de 3,7%.

5. Exatidão

5.1 A exatidão absoluta do método é indefinida devido à natureza complexa do material particulado atmosférico e à dificuldade em determinar a concentração “verdadeira” de material particulado. Este método fornece uma medida da concentração de material particulado adequado para o propósito especificado na Seção 1 deste anexo, Aplicabilidade.

6. Fontes Inerentes de Erro

6.1 Variação de vazão de ar. O peso do material coletado no filtro representa a soma (integrada) do produto da vazão instantânea multiplicada pela concentração instantânea de partículas. Portanto, a divisão desse peso pela vazão média ao longo do período de amostragem produz a concentração real de material particulado somente quando a vazão é constante ao longo do período. O erro resultante de uma vazão inconstante depende da magnitude das mudanças instantâneas na vazão e na concentração de material particulado. Normalmente, esses erros não são grandes, mas podem ser bastante reduzidos equipando o amostrador com um mecanismo automático de controle de vazão que a mantenha constante durante o período de amostragem. Recomenda-se o uso de um controlador constante de vazão.

6.2 Medição do volume de ar. Se a vazão se alterar substancialmente ou não uniformemente durante o período de amostragem, poderá ocorrer um erro apreciável no volume de ar estimado resultante da utilização da média das vazões de pré-amostragem e pós-amostragem. Maior precisão na medição do volume de ar pode ser alcançada: (1) equipando o amostrador com um mecanismo de controle de fluxo que mantém fluxo de ar constante durante o período de amostragem*, (2) usando um dispositivo de registro de vazão contínuo calibrado para registrar a vazão real durante o período de amostragem e a integração da vazão medida ao longo do período, ou (3) utilizando quaisquer outros meios que meçam com precisão o volume total de ar amostrado durante o período de amostragem. Recomenda-se o uso de um registrador de fluxo contínuo, particularmente se o amostrador não estiver equipado com um controlador de vazão constante.

6.3 Perda de voláteis. Partículas voláteis coletadas no filtro podem ser perdidas durante a amostragem subsequente ou durante o transporte e/ou armazenamento do filtro antes da pesagem pós-amostragem. Embora tais perdas sejam inevitáveis, o filtro deve ser pesado novamente assim que possível, após a amostragem.

6.4 Material particulado de artefato. Materiais particulados de artefatos podem ser formados na superfície de filtros de fibra de vidro alcalinos pela oxidação de gases ácidos no ar da amostra, resultando em uma determinação maior que a verdadeira concentração de PTS. Esse efeito geralmente ocorre no início do período de amostragem e é uma função do pH do filtro e a presença de gases ácidos. Acredita-se, geralmente, que seja responsável por apenas uma pequena porcentagem do ganho de peso do filtro, mas o efeito pode se tornar mais significativo quando se coletam pesos de partículas relativamente pequenos.

6.5 Umidade. Os filtros de fibra de vidro são comparativamente insensíveis a mudanças na umidade relativa, mas o material particulado coletado pode ser higroscópico. O procedimento de condicionamento da umidade minimiza, mas não elimina completamente o erro devido à umidade.

6.6 Manipulação de filtro. O manuseio cuidadoso do filtro entre as pesagens de pré-amostragem e pós-amostragem é necessário para evitar erros devido à perda de fibras ou partículas do filtro. Um cartucho ou cassete para papel de filtro usado para proteger o filtro pode minimizar os erros de manuseio.

*Em altitudes elevadas, a eficácia dos controladores automáticos de fluxo pode ser reduzida devido a uma redução no fluxo máximo do amostrador.

6.7 Material particulado não amostrado. O material particulado pode ser depositado no filtro pelo vento durante os períodos em que o amostrador está inoperante.

6.8 Erros de temporização. Os amostradores são normalmente controlados por temporizadores de relógio configurados para iniciar e parar o amostrador à meia-noite. Erros no período de amostragem nominal de 1.440 min podem resultar de uma interrupção de energia durante o período de amostragem ou de uma discrepância entre o tempo de início ou parada gravados no registro de informações do filtro e o tempo real de início ou parada do amostrador. Tais discrepâncias podem ser causadas por (1) má resolução dos pontos de ajuste do temporizador, (2) erro do temporizador devido à interrupção de energia, (3) detecção do temporizador, ou (4) mau funcionamento do temporizador. Em geral, os temporizadores eletrônicos digitais têm uma resolução de ponto de ajuste muito melhor que os temporizadores mecânicos, mas exigem um sistema de *backup* de bateria para manter a continuidade da operação após uma interrupção de energia. Um registrador de fluxo contínuo ou medidor de tempo decorrido fornece uma indicação do tempo de execução do amostrador, bem como a indicação de qualquer interrupção de energia durante o período de amostragem e, portanto, é recomendado.

6.9 Recirculação do escape do amostrador. Sob condições de vento estagnadas, o ar de exaustão do amostrador pode ser reamostrado. Esse efeito não parece afetar substancialmente a medição do PTS, mas pode resultar em aumento de carbono e cobre na amostra coletada. Esse problema pode ser reduzido conduzindo o ar de escape para longe, de preferência a favor do vento, a partir do amostrador.

7. Aparelho

7.1 Filtro.

7.1.1 Tamanho: 20,3 ±0,2 cm × 25,4 ±0,2 cm.

7.1.2 Área nominal exposta: 406,5 cm².

7.1.3 Material: fibra de vidro ou outro material relativamente não inerte e não higroscópico.

7.1.4 Eficiência de coleta: mínimo de 99%, conforme medido pelo teste DOP (ASTM-2986) para partículas de 0,3 µm de diâmetro.

7.1.5 Faixa recomendada de queda de pressão: 42-54 mmHg (5,6-7,2 kPa) com vazão de 1,5 m³/min através da área nominal exposta.

7.1.6 pH: 6 a 10.

7.1.7 Integridade: perda de peso máxima de 2,4 mg.

7.1.8 Orifícios: nenhum.

7.1.9 Resistência a rasgos: mínimo de 500 g para tiras de 20 mm de largura do filtro na dimensão mais fraca. (Veja o teste ASTM D828-60).

7.1.10 Fragilidade: sem rachaduras ou separações de material após um único vinco no sentido do comprimento.

7.2 Amostrador. O amostrador de ar deve fornecer meios para extrair a amostra de ar, por meio de pressão reduzida, através do filtro a uma velocidade nominal uniforme.

7.2.1 O amostrador deve ter meios adequados para:

- a) Segurar e selar o filtro no alojamento do amostrador.
- b) Permitir que o filtro seja alterado convenientemente.
- c) Impedir vazamentos que causariam erros na medição do volume de ar que passa pelo filtro.

- d) Ajustar manualmente a vazão para acomodar variações na queda de pressão do filtro e na tensão e altitude da linha do local. O ajuste pode ser realizado por um controlador de fluxo automático ou por um dispositivo de ajuste de fluxo manual. Qualquer dispositivo de ajuste manual deve ser projetado com detentores positivos ou outros meios para evitar alterações não intencionais na configuração.

7.2.2 Vazão mínima da amostra, filtro muito carregado: $1,1 \text{ m}^3/\text{min}$.*

7.2.3 Vazão máxima da amostra, filtro limpo: $1,7 \text{ m}^3/\text{min}$.*

7.2.4 Motor do ventilador: o motor deve ser capaz de operar continuamente por períodos de 24 horas.

7.3 Abrigo de amostrador.

7.3.1 O abrigo do amostrador deve:

- Manter o filtro na posição horizontal, pelo menos 1 m acima da superfície de apoio do amostrador, de modo que o ar da amostra seja puxado para baixo através do filtro.
- Ser de forma retangular com um telhado de duas águas, semelhante ao desenho mostrado na Figura 1.
- Cobrir e proteger o filtro e o amostrador da precipitação e outras condições meteorológicas.
- Descarregar o ar de exaustão a pelo menos 40 cm da entrada de ar da amostra.
- Ser projetado para minimizar a coleta de poeira da superfície de suporte, incorporando um defletor entre a saída de exaustão e a superfície de apoio.

7.3.2 A cobertura ou teto do amostrador deve projetar-se um pouco sobre o alojamento do amostrador, conforme mostrado na Figura 1, e deve ser montado de modo a formar uma abertura de entrada de ar entre a tampa e as paredes do alojamento do amostrador. Essa entrada de ar da amostra deve ser aproximadamente uniforme em todos os lados do amostrador. A área da entrada de ar da amostra deve ser dimensionada para fornecer uma velocidade efetiva do ar de captura de partículas entre 20 e 35 cm/s na vazão operacional recomendada. A velocidade de captura é a vazão de ar da amostra dividida pela área de entrada medida em um plano horizontal na borda inferior da tampa. Idealmente, a área de entrada e a vazão operacional devem ser selecionadas para obter uma velocidade do ar de captura de $25 \pm 2 \text{ cm/s}$.

7.4 Dispositivos de medição de vazão.

7.4.1 O amostrador deve incorporar um dispositivo de medição da vazão capaz de indicar a vazão total do amostrador. Dois tipos comuns de indicadores de vazão cobertos no procedimento de calibração são (1) um medidor de vazão mássico eletrônico e (2) um orifício ou orifícios localizados na corrente de ar da amostra, juntamente com um indicador de pressão adequado, como um manômetro ou manômetro aneroide. Um gravador de pressão pode ser usado com um orifício para fornecer um registro contínuo da vazão. Outros tipos de indicadores de vazão (incluindo rotômetros) com precisão e exatidão comparáveis também são aceitáveis.

7.4.2 O dispositivo de medição de vazão deve ser capaz de ser calibrado e lido em unidades correspondentes a uma vazão que pode ser lida com a aproximação de $0,02 \text{ m}^3/\text{min}$ na faixa de $1,0$ a $1,8 \text{ m}^3/\text{min}$.

7.5 Termômetro para indicar a temperatura aproximada do ar no orifício de medição da vazão, quando são usadas correções de temperatura.

*Estas especificações estão em unidades de volume de ar reais; para converter em unidades de volume de ar padrão, multiplique as especificações por $(P/P_{pad})(298/T)$ onde P e T são a pressão barométrica em mmHg (ou kPa) e a temperatura em K no amostrador; e P_{pad} é 760 mmHg (ou 101 kPa).

7.5.1 Faixa: -40 a + 50 °C (223-323 K).

7.5.2 Resolução: 2 °C (2 K).

7.6 Barômetro para indicar a pressão barométrica no orifício de medição da vazão, quando são usadas correções de pressão.

7.6.1 Faixa: 500 a 800 mmHg (66-106 kPa).

7.6.2 Resolução: ±5 mmHg (0,67 kPa).

7.7 Dispositivo de temporização/controle.

7.7.1 O dispositivo de temporização deve ser capaz de iniciar e parar o amostrador para obter um tempo de operação decorrido de 24 h ±1 h (1.440 ±60 min).

7.7.2 Exatidão do ajuste do tempo: ±30 min, ou melhor. (Ver Seção 6.8).

7.8 Padrão de transferência de vazão rastreável a um padrão primário. (Ver Seção 9.2).

7.8.1 Intervalo aproximado: 1,0 a 1,8 m³/min.

7.8.2 Resolução: 0,02 m³/min.

7.8.3 Reprodutibilidade: ±2% (2 vezes o coeficiente de variação) acima dos intervalos normais de temperatura ambiente e pressão para o intervalo de vazão indicado.

7.8.4 Queda máxima de pressão a 1,7 m³/min; 50 cm de H₂O (5 kPa).

7.8.5 O calibrador padrão de vazão (CPV) deve se conectar sem vazamentos à entrada do amostrador e medir a vazão da amostra de ar total.

7.8.6 O calibrador padrão de vazão deve incluir um meio para variar a vazão do amostrador na faixa de 1,0 a 1,8 m³/min introduzindo vários níveis de resistência de fluxo entre o amostrador e a entrada do padrão de transferência.

7.8.7 O tipo convencional de padrão de vazão consiste em: uma unidade de orifício com adaptador que se conecta à entrada do amostrador, um manômetro ou outro dispositivo para medir a queda de pressão do orifício, um meio de variar a vazão através da unidade do amostrador, termômetro para medir a temperatura ambiente e um barômetro para medir a pressão ambiente. Dois desses dispositivos são mostrados nas Figuras 2a e 2b. A Figura 2a mostra várias placas de resistência fixa, que exigem a desmontagem da unidade cada vez que a resistência do fluxo é alterada. Um projeto preferível, ilustrado na Figura 2b, possui uma restrição de fluxo variável que pode ser ajustada externamente sem a desmontagem da unidade. O uso de um CPV convencional do tipo orifício é assumido no procedimento de calibração (Seção 9 deste anexo). Entretanto, o uso de outros tipos de calibradores padrão que atendam às especificações acima, como a mostrada na Figura 2c, pode ser aprovada; ver nota na Seção 9.1 deste anexo

7.9 Ambiente de condicionamento do filtro.

7.9.1 Temperatura controlada: entre 15 e 30 °C com variação inferior a ±3 °C durante o período de equilíbrio.

7.9.2 Umidade controlada: umidade relativa inferior a 50%, constante dentro de ±5%.

7.10 Balança analítica.

7.10.1 Sensibilidade: 0,1 mg.

7.10.2 Câmara de pesagem projetada para aceitar um filtro desdobrado de 20,3 x 25,4 cm.

7.11 Fonte de luz de área, semelhante ao visualizador de filme de raios X, para iluminação dos filtros para inspeção visual.

7.12 Dispositivo de numeração, capaz de imprimir números de identificação nos filtros antes que eles sejam colocados no ambiente de condicionamento do filtro, se não forem numerados pelo fornecedor.

8. Procedimento

8.1 Numere cada filtro, se ainda não estiver numerado, próximo à sua borda com um número de identificação exclusivo.

8.2 Ilumine cada filtro e inspecione orifícios, partículas e outras imperfeições; filtros com imperfeições visíveis não devem ser usados.

8.3 Equilibre cada filtro no ambiente de condicionamento por, pelo menos, 24 horas.

8.4 Após o equilíbrio, pese cada filtro para o miligrama mais próximo e registre este peso de tara (W_i) com o número de identificação do filtro.

8.5 Não torça ou dobre o filtro antes da coleta da amostra.

8.6 Abra o abrigo e instale um filtro numerado e pré-pesado no amostrador, seguindo as instruções do fabricante do amostrador. Durante intempéries, precauções devem ser tomadas durante a troca de filtros para evitar danos ao filtro limpo e perda de amostra ou danos ao filtro exposto. Os cassetes de filtro que podem ser carregados e descarregados no laboratório podem ser usados para minimizar esse problema (consulte o subitem 6.6 deste anexo).

8.7 Feche o abrigo e ligue o amostrador por pelo menos 5 min para estabelecer condições de temperatura de operação.

8.8 Registre a leitura do indicador de vazão e, se necessário, a pressão barométrica (P_3) e a temperatura ambiente (T_3), veja a observação após o subitem 8.12 deste anexo. Pare o amostrador. Determine a vazão do amostrador (consulte o subitem 10.1 deste anexo). Se estiver fora do intervalo aceitável (1,1 a 1,7 m³/min), use um filtro diferente ou ajuste a vazão do amostrador. Aviso: ajustes substanciais de vazão podem afetar a calibração dos indicadores de vazão do tipo orifício e podem exigir a recalibração.

8.9 Registre as informações de identificação do amostrador (número do filtro, localização do site ou número de identificação, data da amostra e hora de início).

8.10 Defina o temporizador para iniciar e parar o amostrador de forma que o amostrador funcione 24 horas, de meia-noite a meia-noite (hora local).

8.11 Assim que possível após o período de amostragem, execute o amostrador por pelo menos 5 minutos para estabelecer novamente as condições de temperatura de operação.

8.12 Registre a leitura do indicador de fluxo e, se necessário, a pressão barométrica (P_3) e a temperatura ambiente (T_3).

Observação: Nenhuma medição de pressão ou temperatura no local é necessária se o indicador de vazão do amostrador não exigir correções de pressão ou temperatura (por exemplo, um medidor de vazão mássico) ou se a pressão barométrica média e a temperatura média sazonal do local forem incorporadas na calibração do amostrador (consulte o subitem 9.3.9 deste anexo). Para correções individuais de pressão e temperatura, a pressão e a temperatura ambiente podem ser obtidas por medições no local ou a partir de uma estação meteorológica próxima. As leituras de pressão barométrica obtidas dos aeroportos devem ser de pressão de estação, não corrigidas para o nível do mar, e podem precisar ser corrigidas para diferenças de elevação entre o local do amostrador e o aeroporto. Para amostradores que possuam registradores de vazão, mas não controladores de vazão constante, a temperatura média e a pressão no local durante o período de amostragem devem ser estimadas a partir do departamento de meteorologia ou outros dados disponíveis.

8.13 Desligue o amostrador e remova cuidadosamente o filtro, seguindo as instruções do fabricante do amostrador. Toque apenas nas bordas externas do filtro. Veja as precauções no subitem 8.6 deste anexo.

8.14 Dobre o filtro ao meio no sentido do comprimento, de modo que apenas as superfícies com material particulado recolhido entrem em contato e o coloque no suporte do filtro (envelope de vidro ou pasta de papel pardo).

8.15 Registre o tempo final ou o tempo decorrido no registro de informações do filtro, a partir do ponto de ajuste do tempo de parada, de um indicador de tempo decorrido ou de um registro de fluxo contínuo. O período de amostragem deve ser de 1.440 ± 60 min para uma amostra válida.

8.16 Anote no registro de informações do filtro quaisquer outros fatores, como condições meteorológicas, atividade de construção, incêndios ou tempestades de poeira etc., que possam ser pertinentes à medição. Se a amostra é conhecida por estar com defeito, deve ser anulada neste momento.

8.17 Equilibre o filtro exposto no ambiente de condicionamento por pelo menos 48 horas.

8.18 Imediatamente após o equilíbrio, pese novamente o filtro para o miligrama mais próximo e registre o peso bruto (WF) com o número de identificação do filtro. Veja a Seção 10 deste anexo para cálculos de concentração do PTS.

9. Calibração

9.1 A calibração do dispositivo de indicação ou controle de vazão do amostrador AGV é necessária para estabelecer a rastreabilidade da medição de campo a um padrão primário por meio de um padrão de transferência de vazão. A Figura 3a ilustra a certificação do Calibrador Padrão de Vazão (CPV) e a Figura 3b ilustra seu uso na calibração de um indicador de vazão do amostrador. A determinação da vazão corrigida do indicador de vazão do amostrador, ilustrada na Figura 3c, é abordada na Seção 10.1.

Nota: O procedimento de calibração a seguir se aplica a um CPV convencional do tipo orifício e a um indicador de vazão do tipo orifício no amostrador. Outros tipos de calibradores podem ser usados se o fabricante ou usuário fornecer um procedimento de calibração apropriadamente modificado.

9.2 Certificação do calibrador padrão de vazão.

9.2.1 Equipamentos necessários: medidor de volume padrão de deslocamento positivo certificado (como um medidor Roots ou equivalente), cronômetro, manômetro, termômetro e barômetro.

9.2.2 Conecte o CPV à entrada do medidor de volume padrão. Conecte o manômetro para medir a pressão na entrada do medidor de volume padrão. Conecte o manômetro de orifício à tomada de pressão no CPV. Conecte uma bomba de ar de grande volume (como um soprador de amostrador de grande volume) ao lado de saída do medidor de volume padrão. Veja a Figura 3a.

9.2.3 Verifique se há vazamentos fixando temporariamente as duas linhas do manômetro (para evitar a perda de fluido) e bloqueando o orifício com uma tampa de borracha de grande diâmetro, fita de celofane larga ou outros meios adequados. Inicie a bomba de ar de alto volume e observe qualquer alteração na leitura do medidor de volume padrão. A leitura deve permanecer constante. Se a leitura mudar, localize qualquer vazamento escutando um som de assobio e/ou reapertando todas as conexões, certificando-se de que todas as juntas estejam instaladas corretamente.

9.2.4 Após completar satisfatoriamente a verificação de vazamento conforme descrito acima, solte as duas linhas do manômetro e zere os dois manômetros.

9.2.5 Obtenha a vazão apropriada através do sistema, seja por meio da resistência ao fluxo variável no padrão de transferência ou pela variação da tensão para a bomba de ar (o uso de placas de resistência como mostrado na Figura 2a é desencorajado porque a verificação de vazamento acima deve ser repetida toda vez que uma nova placa de resistência é instalada). Pelo menos cinco vazões diferentes, mas constantes, distribuídas uniformemente com pelo menos três no intervalo de vazão especificado ($1,1$ a $1,7$ m^3/min), são necessárias.

9.2.6 Meça e registre os dados de certificação em um formulário similar ao ilustrado

na Figura 4, de acordo com as etapas a seguir.

9.2.7 Observe a pressão barométrica e registre como P_1 (item 8 na Figura 4).

9.2.8 Leia a temperatura ambiente na vizinhança do medidor de volume padrão e registre-a como T_1 (item 9 na Figura 4).

9.2.9 Ligue o motor do ventilador, ajuste a vazão e permita que o sistema funcione por pelo menos 1 min para obter uma velocidade constante do motor.

9.2.10 Observe a leitura do medidor de volume padrão e inicie simultaneamente um cronômetro. Registre a leitura inicial do medidor (V_i) na coluna 1 da Figura 4.

9.2.11 Mantenha esta vazão constante até que pelo menos 3 m^3 de ar tenham passado pelo medidor de volume padrão. Registre a leitura do manômetro de pressão de entrada do medidor de volume padrão como ΔP (coluna 5 na Figura 4) e o manômetro do orifício como ΔH (coluna 7 na Figura 4). Certifique-se de indicar as unidades corretas de medição.

9.2.12 Depois de pelo menos 3 m^3 de ar passarem pelo sistema, observe a leitura do medidor de volume padrão e, ao mesmo tempo, pare o cronômetro. Registre a leitura final do medidor (V_f) na coluna 2 e o tempo decorrido (t) na coluna 3 da Figura 4.

9.2.13 Calcule o volume medido pelo medidor de volume padrão nas condições de temperatura e pressão do medidor como $V_m = V_f - V_i$. Registre na coluna 4 da Figura 4.

9.2.14 Corrija este volume para o volume padrão ($\text{m}^3 \text{ pad}$) da seguinte forma:

$$V_{pad} = V_m + \frac{P_1 - \Delta P}{P_{pad}} \frac{T_{pad}}{T_1}$$

Equação 1

Onde:

V_{pad} = volume padrão, $\text{m}^3 \text{ pad}$;

V_m = volume real medido pelo medidor de volume padrão, m^3 ;

P_1 = pressão barométrica durante a calibração, mmHg ou kPa;

ΔP = pressão diferencial na entrada para o medidor de volume, mmHg ou kPa;

P_{pad} = 760 mmHg ou 101 kPa;

T_{pad} = 298 K;

T_1 = temperatura ambiente durante a calibração, K.

Calcule a vazão padrão ($\text{m}^3/\text{min pad}$) como segue:

$$Q_{pad} = \frac{V_{pad}}{t}$$

Equação 2

Onde:

Q_{pad} = vazão volumétrica padrão, m^3/min ;

t = tempo decorrido, minutos.

Registre Q_{pad} com a aproximação de $0,01 \text{ m}^3/\text{min}$ na coluna 6 da Figura 4.

9.2.15 Repita as etapas de 9.2.9 a 9.2.14 para pelo menos quatro vazões constantes adicionais, uniformemente espaçadas na faixa aproximada de 1,0 a 1,8 m³/min.

9.2.16 Para cada fluxo, calcule: $\sqrt{\Delta H (P_1/P_{pad})(298/T_1)}$ (Coluna 7a da Figura 4) e plotar esses valores contra Q_{pad} como mostrado na Figura 3a. Certifique-se de usar unidades consistentes (mmHg ou kPa) para pressão barométrica. Desenhe a curva de certificação padrão de transferência de orifícios ou calcule a inclinação dos mínimos quadrados lineares (m) e intercepte (b) da curva de certificação: $\sqrt{\Delta H (P_1/P_{pad})(298/T_1)} = mQ_{pad} + b$.

Veja as Figuras 3 e 4. Um gráfico de certificação deve ser legível a 0,02 m³/min.

9.2.17 Recalibre o CPV anualmente ou conforme exigido pelos procedimentos de controle de qualidade aplicáveis.

9.3 Calibração do indicador de vazão do amostrador.

Nota: Para amostradores equipados com um dispositivo de controle de vazão, este controlador deve ser desativado para permitir alterações de vazão durante a calibração do indicador de vazão do amostrador, ou pode ser usada a calibração alternativa do controlador de vazão estabelecida na Seção 9.4. Para amostradores que usam um indicador de vazão do tipo orifício a jusante do motor, não variar a vazão ajustando a tensão ou a energia fornecida ao amostrador.

9.3.1 Um formulário semelhante ao ilustrado na Figura 5 deve ser usado para registrar os dados de calibração.

9.3.2 Conecte o calibrador padrão à entrada do amostrador. Conecte o manômetro de orifício à tomada de pressão do orifício, conforme ilustrado na Figura 3b. Certifique-se de que não há vazamentos entre a unidade de orifício e o amostrador.

9.3.3 Opere o amostrador por pelo menos 5 minutos para estabelecer equilíbrio térmico antes da calibração.

9.3.4 Meça e registre a temperatura ambiente, T_2 , e a pressão barométrica, P_2 , durante a calibração.

9.3.5 Ajuste a resistência variável ou, se aplicável, insira a placa de resistência apropriada (ou nenhuma placa) para obter a vazão desejada.

9.3.6 Deixe o amostrador funcionar por pelo menos 2 minutos para restabelecer as condições de temperatura de operação. Leia e registre a queda de pressão através do orifício (ΔH) e a indicação da vazão do amostrador (I) nas colunas apropriadas da Figura 5.

9.3.7 Calcule $\sqrt{\Delta H (P_2/P_{pad})(298/T_2)}$ e determine a vazão em condições padrões (Q_{pad}) graficamente a partir da curva de certificação ou calculando Q_{pad} a partir da inclinação do mínimo quadrado e a interceptção da curva de certificação transposta do padrão de transferência: $Q_{pad} = 1/m[\sqrt{\Delta H (P_2/P_{pad})(298/T_2)} - b]$. Registre o valor de Q_{pad} na Figura 5.

9.3.8 Repita as etapas descritas nos subitens 9.3.5, 9.3.6 e 9.3.7 para várias vazões adicionais distribuídas em uma faixa que inclua 1,1 a 1,7 m³/min.

9.3.9 Determine a curva de calibração plotando os valores da expressão apropriada envolvendo I, selecionada do Quadro 1, contra Q_{pad} . A escolha da expressão do Quadro 1 depende do dispositivo de medição de vazão usado (ver Seção 7.4.1) e também se a curva de calibração deve incorporar a pressão barométrica média geográfica (P_m) e a temperatura média sazonal (T_m) do local para aproximar da pressão e temperatura reais. Onde P_m e T_m podem ser determinados para um local por um período sazonal de modo que a pressão barométrica real e a temperatura no local não variem ± 60 mmHg (8 kPa) de P_m ou ± 15 °C de T_m , respectivamente. Então, usar P_m e T_m evita a necessidade de cálculos subsequentes de pressão e temperatura quando o amostrador é usado. A pressão barométrica média geográfica (P_m) pode ser estimada a partir de uma tabela pressão-altitude ou fazendo uma correção (aproximada) de -26 mmHg (-3,46 kPa) para cada 305 m acima do nível do mar (760 mmHg ou 101 kPa). A tempera-

tura média sazonal (T_m) pode ser estimada a partir da estação meteorológica ou outros registros. Certifique-se de usar unidades consistentes (mmHg ou kPa) para pressão barométrica.

9.3.10 Plote a curva de calibração do amostrador ou calcule a inclinação dos mínimos quadrados lineares (m), interceptação (b) e coeficiente de correlação da curva de calibração: [Expressão do Quadro 1] = $mQ_{\text{pad}} + b$. Veja as Figuras 3 e 5. As curvas de calibração devem ser legíveis a $0,02 \text{ m}^3/\text{min}$.

9.3.11 Para um amostrador equipado com um controlador de vazão, o mecanismo de controle de vazão deve ser reativado e ajustado para uma vazão próxima ao limite inferior de vazão para permitir a faixa máxima de controle. A vazão da amostra deve ser verificada neste momento com um filtro limpo instalado. Em seguida, adicione dois ou mais filtros ao amostrador para ver se o controlador de vazão mantém um fluxo constante; isso é particularmente importante em altas altitudes, onde a faixa do controlador de vazão pode ser reduzida.

9.4 Calibração alternativa de amostradores controlados por vazão. Um amostrador controlado por vazão pode ser calibrado somente em sua taxa de vazão controlada, desde que o histórico operacional anterior do amostrador demonstre que a vazão é estável e confiável. Nesse caso, o indicador de vazão pode permanecer não calibrado, mas deve ser usado para indicar qualquer alteração relativa entre as vazões inicial e final, e o amostrador deve ser recalibrado com mais frequência para minimizar a potencial perda de amostras devido ao mau funcionamento do controlador.

9.4.1 Defina o controlador de vazão para uma vazão próxima ao limite inferior da faixa de vazão para permitir a faixa máxima de controle.

9.4.2 Instale um filtro limpo no amostrador e execute os passos descritos nos subitens 9.3.2, 9.3.3, 9.3.4, 9.3.6 e 9.3.7.

9.4.3 Após a calibração, adicione um ou dois filtros limpos adicionais ao amostrador, reconecte o padrão de transferência e opere o amostrador para verificar se o controlador mantém a mesma vazão calibrada; isto é particularmente importante em altas altitudes onde a faixa de controle de vazão pode ser reduzida.

Quadro 1 - expressões para traçar curvas de calibração do amostrador.

Tipo de dispositivo de medição de vazão do amostrador	Expressão	
	Para correções de pressão e temperatura reais	Para incorporação de média geográfica de pressão e média sazonal de temperatura
Medidor de vazão mássica	I	I
Indicador de orifício e pressão	$\sqrt{I \left(\frac{P_2}{P_{pad}} \right) \left(\frac{298}{T_2} \right)}$	$\sqrt{I \left(\frac{P_2}{P_m} \right) \left(\frac{T_m}{T_2} \right)}$
Rotâmetro, ou orifício e registrador de pressão com escala de raiz quadrada*	$\sqrt{I \left(\frac{P_2}{P_{pad}} \right) \left(\frac{298}{T_2} \right)}$	$\sqrt{I \left(\frac{P_2}{P_m} \right) \left(\frac{T_m}{T_2} \right)}$

*Esta escala é reconhecível por sua divisão não uniforme e é a mais comumente disponível para analisadores AGV.

Fonte: adaptado de CFR Title 40, Appendix B to Part 50, USA

Quadro 2 - expressões para determinar a vazão durante a operação do amostrador.

Tipo de dispositivo de medição de vazão do amostrador	Expressão	
	Para correções de pressão e temperatura reais	Para uso quando a média geográfica de pressão e média sazonal de temperatura forem incorporadas à calibração do amostrador
Medidor de vazão mássica	I	I
Indicador de orifício e pressão	$\sqrt{I \left(\frac{P_3}{P_{pad}} \right) \left(\frac{298}{T_3} \right)}$	\sqrt{I}
Rotâmetro, ou orifício e registrador de pressão com escala de raiz quadrada*	$\sqrt{I \left(\frac{P_3}{P_{pad}} \right) \left(\frac{298}{T_3} \right)}$	I

*Esta escala é reconhecível por sua divisão não uniforme e é a mais comumente disponível para analisadores AGV.

Fonte: adaptado de CFR Title 40, Appendix B to Part 50, USA

10. Cálculos da concentração de PTS

10.1 Determine a vazão média do amostrador durante o período de amostragem, de acordo com 10.1.1 ou 10.1.2 abaixo.

10.1.1 Para um amostrador sem um registrador contínuo de vazão, determine a expressão apropriada a ser usada do Quadro 2 correspondente àquela do Quadro 1 usada na etapa 9.3.9. Usando esta expressão apropriada, determine Q_{pad} para a vazão inicial da curva de calibração do amostrador, graficamente ou a partir da equação de regressão transposta:

$$Q_{pad} = 1/m ([\text{expressão apropriada do Quadro 2}] - b)$$

Equação 3

Onde:

Q_{pad} = vazão volumétrica padrão, m^3/min ;

m = declividade da reta;

b = interceptação da reta no eixo y .

Da mesma forma, determine Q_{pad} da leitura final da vazão e calcule a vazão média Q_{pad} como metade da soma das vazões inicial e final.

10.1.2 Para um amostrador com um registrador contínuo de vazão, determine a leitura média do dispositivo de vazão, I , para o período. Determine a expressão apropriada do Quadro 2 correspondente à do Quadro 1 usada na etapa 9.3.9. Em seguida, usando essa expressão e a leitura média de vazão, determine Q_{pad} da curva de calibração do amostrador, graficamente ou a partir da equação de regressão transposta correspondente ao do Quadro 1 usado na etapa 9.3.9:

$$Q_{pad} = 1/m ([\text{expressão apropriada do Quadro 2}] - b)$$

Equação 4

Onde:

Q_{pad} = vazão volumétrica padrão, m^3/min ;

m = declividade da reta;

b = interceptação da reta no eixo y .

Se o traçado mostrar uma mudança substancial no fluxo durante o período de amostragem, maior precisão pode ser obtida dividindo o período de amostragem em intervalos e calculando uma leitura média antes de determinar o Q_{pad} .

10.2 Calcule o volume total de ar amostrado como:

$$V = Q_{pad} \times t$$

Equação 5

Onde:

V = volume de ar total amostrado, em unidades de volume padrão, m^3 ;

Q_{pad} = vazão padrão média, m^3/min ;

t = tempo de amostragem, min .

10.3 Calcule e relate a concentração de material particulado como:

$$PTS = \frac{(W_f - W_i) \times 10^6}{V}$$

Equação 6

Onde:

PTS = concentração em massa do material particulado em suspensão, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

W_i = peso inicial do filtro limpo, g;

W_f = peso final do filtro exposto, g;

V = volume de ar amostrado, convertido em condições padrão, m^3 ;

10^6 = conversão de g para μg .

10.4 Se desejada, a concentração real de material particulado (ver Seção 2.2) pode ser calculada da seguinte forma:

$$(PTS)_r = PTS \left(\frac{P_3}{P_{pad}} \right) \left(\frac{298}{T_3} \right)$$

Equação 7

Onde:

$(PTS)_r$ = concentração real em condições de campo, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

PTS = concentração em condições padrão, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

P_3 = pressão barométrica média durante o período de amostragem, mmHg;

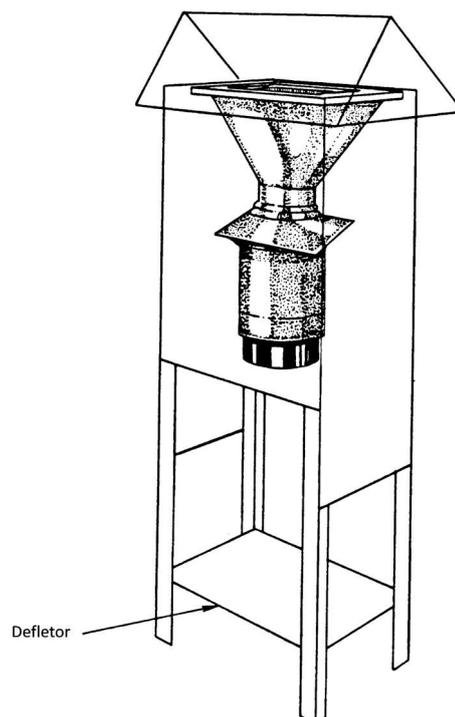
P_{pad} = 760 mmHg (ou 101 kPa);

T_3 = temperatura ambiente média durante o período de amostragem, K.

11. Referências

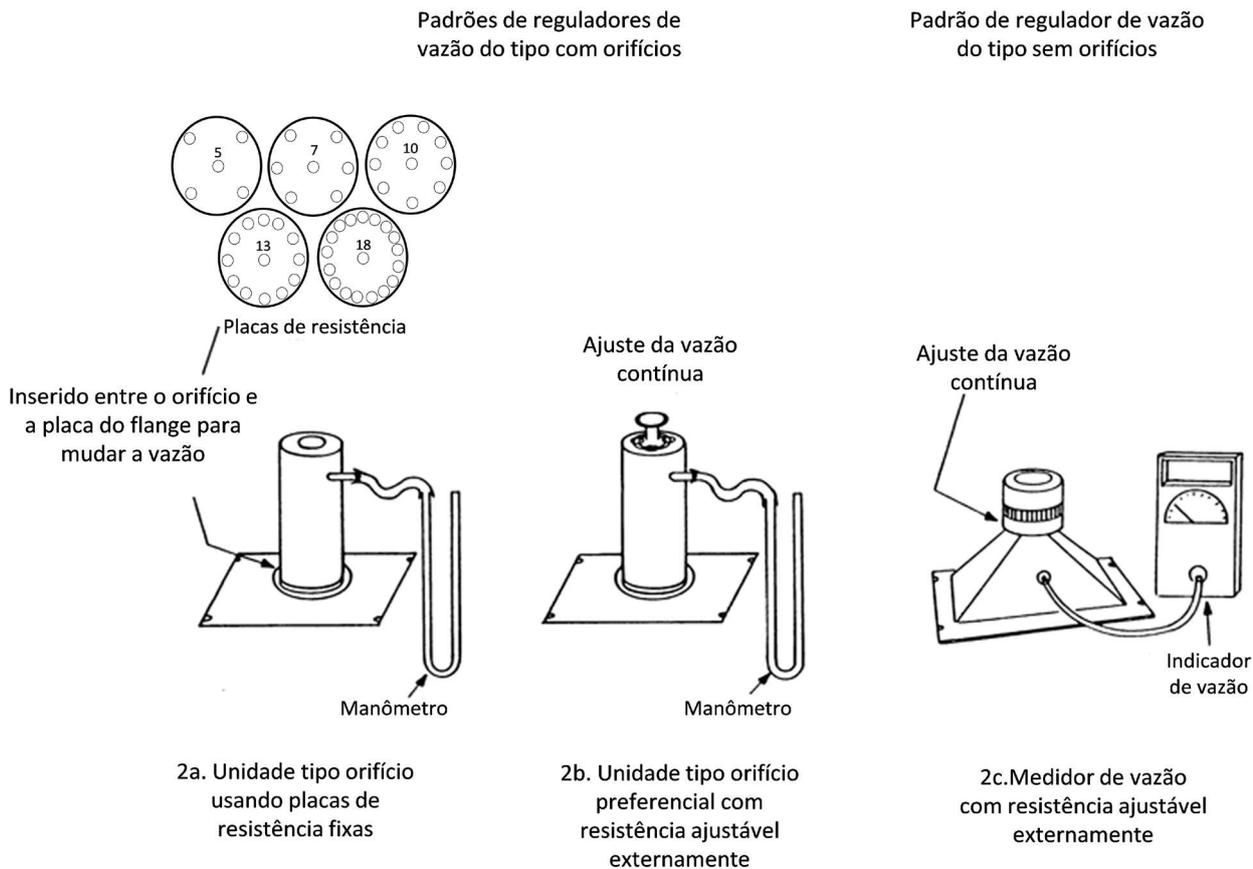
11.1 Title 40, Appendix B to Part 50– Reference Method for the Determination of Suspended Particulate Matter in the Atmosphere (High-Volume Method) – Code of Federal Regulations, USA.

Figura 1 - Amostrador de alto volume em abrigo.



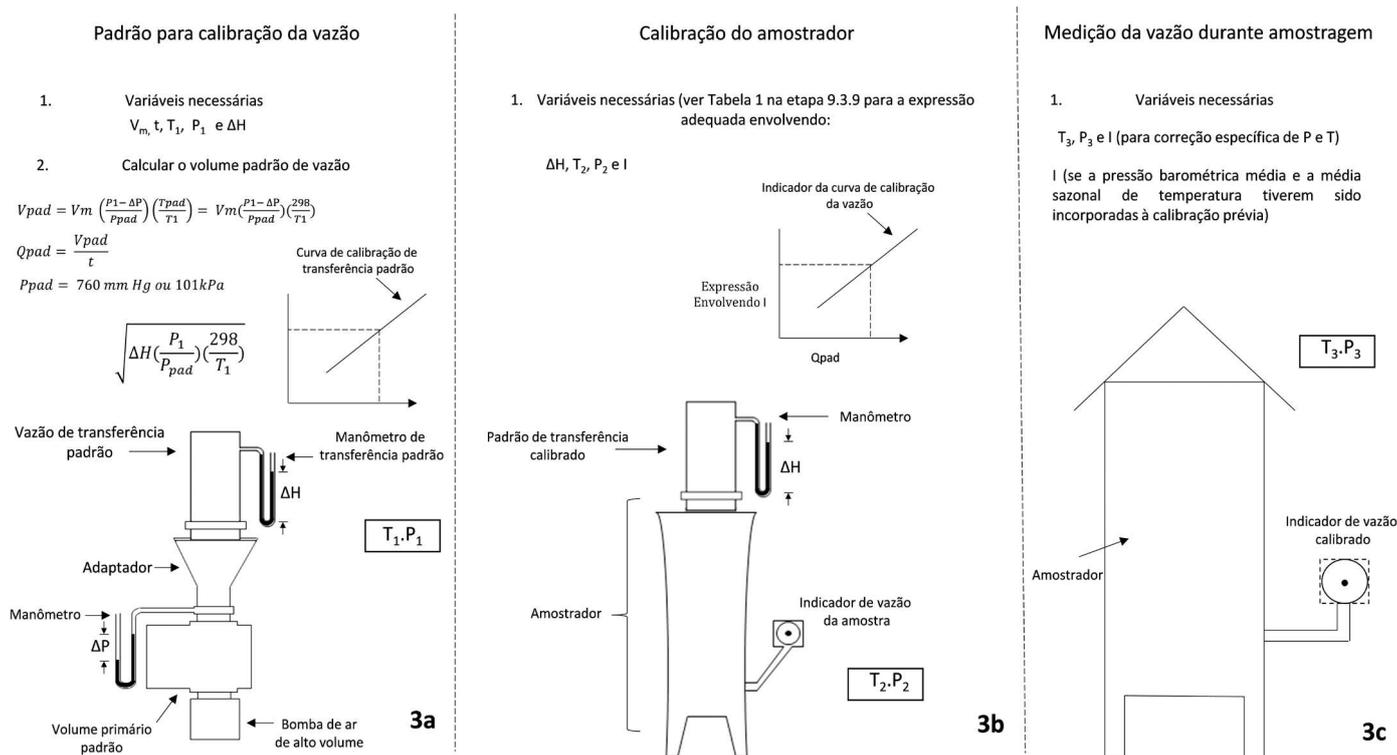
Fonte: adaptado de CFR Title 40, Appendix B to Part 50, USA

Figura 2 - Vários tipos de padrões de reguladores de vazão. Nota-se que todos os dispositivos foram pensados para serem montados na área de entrada do filtro do amostrador.



Fonte: adaptado de CFR Title 40, Appendix B to Part 50, USA

Figuras 3a, 3b e 3c - Ilustração das etapas para o processo de medição de vazão.



Fonte: adaptado de CFR Title 40, Appendix B to Part 50, USA

Figura 4 - Planilha de calibração do calibrador padrão de vazão.

Planilha de Padrão de Transferência de Orifício

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(7a)
Nº Execução	Leitura inicial do medidor V_i (m³)	Leitura final do medidor V_f (m³)	Tempo de amostragem t (min)	Volume medido V_m (m³)	Pressão diferencial (na entrada para o medidor de volume) ΔP (mm Hg ou kPa)	(X) Vazão Q_{pad} (m³/min)	Queda de pressão no orifício ΔH (cm)	(Y) $\sqrt{\Delta H \left(\frac{P_1}{P_{pad}}\right) \left(\frac{298}{T_1}\right)}$
1								
2								
3								
4								
5								
6								

Dados de calibração registrados

Medidor de volume padrão nº: _____
 Tipo de padrão de transferência: orifício outro
 Modelo nº: _____ Nº serial: _____
 (8) P1: _____ mm Hg (ou kPa) (10) P_{pad}: 760 mm Hg (ou 101 kPa)
 (9) T1: _____ K (10) T_{pad}: 298 K
 Calibração realizada por: _____
 Data: _____

Equações de cálculo

(1) $V_m = V_f - V_i$
 (2) $V_{pad} = V_m \left(\frac{P_1 - \Delta P}{P_{pad}}\right) \left(\frac{T_{pad}}{T_1}\right)$
 (3) $Q_{pad} = \frac{V_{pad}}{t}$

Cálculos de mínimos quadrados

Regressão linear ($Y = mX + b$) de $Y = \sqrt{\Delta H(P_1/P_{pad})(298/T_1)}$ em $X = Q_{pad}$ para Unidade de Calibração de Orifício ($\sqrt{\Delta H(P_1/P_{pad})(298/T_1)} = mQ_{pad} + b$)

Declividade da reta (m) = _____ Interceptação da reta (b) = _____ Coeficiente de Correlação (r) = _____

Para usar em calibrações subsequentes: $X = \frac{1}{m}(Y - b)$; $Q_{pad} = \frac{1}{m} \left(\sqrt{\Delta H(P_2/P_{pad})(298/T_2)} - b \right)$

Fonte: adaptado de CFR Title 40, Appendix B to Part 50, USA

Figura 5 - Planilha de calibração de amostrador de ar de grande volume.

Planilha de Calibração Amostrador de Grande Volume

Localização: _____
 Data: _____ Pressão Barométrica, P₂ mm Hg (ou KPa): _____
 Calibrado por: _____ Temperatura, T₂ (K): _____
 Amostrador Nº: _____ Número serial: _____

Ppad = 760 mm Hg (ou 101 kPa)					Para correções específicas de pressão e temperatura (ver Quadro 1)	Para incorporação de pressão média e temperatura média sazonal (ver Quadro 1)
Opcional: Pressão barométrica média: P _m = Temperatura média sazonal: T _m =						
Nº	ΔH Queda de pressão no orifício em cm de água	$\sqrt{\Delta H \left(\frac{P_2}{P_{pad}}\right) \left(\frac{298}{T_2}\right)}$	(X) Q_{pad} (da certificação do orifício) m³/min	I Indicação da taxa de fluxo do amostrador (arbitrária)	<input type="checkbox"/> I ou $\sqrt{I \left(\frac{P_2}{P_{pad}}\right) \left(\frac{298}{T_2}\right)}$ ou $I \sqrt{\left(\frac{P_2}{P_{pad}}\right) \left(\frac{298}{T_2}\right)}$	<input type="checkbox"/> I ou $\sqrt{I \left(\frac{P_2}{P_a}\right) \left(\frac{T_a}{T_2}\right)}$ ou $I \sqrt{\left(\frac{P_2}{P_a}\right) \left(\frac{T_a}{T_2}\right)}$
1						
2						
3						
4						
5						

Cálculos de mínimos quadrados

Regressão linear de Y em X: $Y = mX + b$; Y = expressão apropriada do Quadro 1; X = Q_{pad}

Declividade da reta (m) = _____ Interceptação da reta (b) = _____ Coeficiente de Correlação (r) = _____

Para determinar vazão subsequente durante o uso: $X = \frac{1}{m}(Y - b)$; $Q_{pad} = \frac{1}{m} ([\text{expressão apropriada do Quadro 2}] - b)$

Fonte: adaptado de CFR Title 40, Appendix B to Part 50, USA

ANEXO C - Método de Referência Automático e Procedimentos de Calibração para a Medição de Monóxido de Carbono na Atmosfera (Método Fotometria Infravermelha não Dispersiva)

1. Aplicabilidade

1.1 Este método de referência de fotometria infravermelha não dispersiva (NDIR, na sigla em inglês) fornece medições da concentração de monóxido de carbono (CO) no ar ambiente para determinar a conformidade com os padrões nacionais de qualidade do ar ambiente para CO. O método é aplicável a amostragem contínua e medição de concentrações de CO ambiente adequadas para determinar concentrações médias de 1 hora ou mais. O método também pode fornecer medições de tempos médios mais curtos, sujeitos a limitações específicas de desempenho do analisador.

2. Princípio

2.1 As medições de CO no ar ambiente baseiam-se na medição automatizada da absorção de radiação infravermelha por CO em uma amostra de ar ambiente coletada em um analisador empregando fotometria infravermelha de comprimento de onda não dispersiva (método NDIR). A energia infravermelha de uma fonte no fotômetro é passada através de uma célula contendo a amostra de ar a ser analisada, e a absorção quantitativa de energia pelo CO na célula da amostra é medida por um detector adequado. O fotômetro é sensibilizado especificamente ao CO, empregando gás CO em uma célula de filtro no caminho óptico que, quando comparado a um caminho óptico diferencial sem uma célula de filtro CO, limita a absorção medida a um ou mais dos comprimentos de onda característicos absorvidos fortemente pelo CO. No entanto, para atender aos requisitos de desempenho de medição, vários filtros ópticos, células de referência, células de filtro de gás giratórias, configurações de feixe duplo, removedores de umidade ou outros meios também podem ser usados para aumentar ainda mais a sensibilidade e estabilidade do fotômetro e minimizar possíveis interferências de medição de vapor de água, dióxido de carbono (CO₂) ou outras espécies. Além disso, vários esquemas podem ser usados para fornecer uma referência zero adequada para o fotômetro, e compensação automática opcional pode ser fornecida para a pressão real e temperatura da amostra de ar na célula de medição. A absorção infravermelha medida, convertida para uma leitura digital ou um sinal de saída elétrica, indica a concentração medida de CO.

2.2 O monitor é calibrado com o uso de gases certificados, obtendo-se uma curva de calibração obtendo-se uma função que relaciona o valor da concentração injetada com o valor da absorção da radiação infravermelha. (ver procedimento de calibração abaixo).

2.3 Considerações sobre amostragem. A utilização de um filtro de partículas na linha de entrada de amostras de um analisador de CO é facultativa e deixada ao critério do utilizador, a menos que tal filtro seja especificado ou recomendado pelo fabricante do analisador no manual de instruções ou funcionamento associado do analisador.

3. Interferências

3.1 O princípio de medição do NDIR é potencialmente suscetível à interferência do vapor de água e CO₂, que possuem alguma absorção de infravermelho em comprimentos de onda em comum com o CO e normalmente existem na atmosfera. Várias técnicas instrumentais podem ser usadas para minimizar efetivamente essas interferências.

4. Procedimento de Calibração

4.1 Princípio. Um de dois métodos pode ser selecionado para calibração dinâmica multiponto de analisadores CO, usando gases de teste de concentrações de CO com precisão conhecida, obtidas de um ou mais cilindros de gás comprimido certificados como padrões de transferência de CO:

4.1.1 Método de diluição: um único cilindro padrão certificado de CO é quantitativamente diluído conforme necessário com ar zero para obter os vários padrões de concentração de calibração necessários.

4.1.2 Método de vários cilindros: múltiplos cilindros padrão de CO certificados individualmente são usados para cada um dos vários padrões de concentração de calibração necessários.

4.2 Aparelho. Os principais componentes e configurações típicas dos sistemas de calibração para os dois métodos de calibração são mostrados nas Figuras 1 e 2 deste anexo. Qualquer um dos sistemas pode ser feito usando componentes de laboratório comuns, ou pode ser um sistema fabricado comercialmente. Em ambos os casos, os componentes principais são os seguintes:

4.2.1 Dispositivos de controle e medição de fluxo de gás CO padrão (ou um dispositivo combinado) capazes de regular e manter constante a vazão padrão de gás dentro de $\pm 2\%$ e medir a vazão de gás com precisão de $\pm 2\%$, devidamente calibrada.

4.2.2 Para o método de diluição (Figura 1), dispositivos de controle e medição do fluxo de ar de diluição (ou um dispositivo combinado) capazes de regular e manter o fluxo de ar constante dentro de $\pm 2\%$ e medir a vazão de ar com precisão de $\pm 2\%$, devidamente calibrado para um padrão rastreável.

4.2.3 Regulador(es) de pressão de gás padrão para o cilindro padrão de CO, adequado para uso com um cilindro de gás CO de alta pressão e com um diafragma e peças internas não reativos e uma pressão de entrega adequada.

4.2.4 Câmara de mistura (para o método de diluição) de um material inerte e de projeto adequado para garantir a mistura completa dos fluxos de gás CO padrão e ar diluente.

4.2.5 Tubo de diluição de saída, construído em material inerte e com diâmetro suficiente para garantir uma queda de pressão insignificante na conexão do analisador. O sistema deve ter uma ventilação projetada para garantir a pressão quase atmosférica na porta de conexão do analisador e para impedir a entrada de ar ambiente no tubo de distribuição.

4.3 Reagentes

4.3.1 Padrões de transferência com concentração de gás CO em ar, contendo uma concentração apropriada de CO adequada para a faixa de operação selecionada do analisador sob calibração e rastreável para um Padrão Primário de Mistura Gasosa. Se o analisador de CO tiver uma sensibilidade significativa ao CO₂, o(s) padrão(ões) de CO também deverá(ão) conter de 350 a 400 ppm de CO₂ para replicar a concentração típica de CO₂ no ar ambiente. No entanto, se a taxa de diluição do ar zero usada para o método de diluição não for inferior a 100:1 e o ar zero contiver níveis ambientais de CO₂, então o padrão de CO pode estar contido em nitrogênio e não precisa conter CO₂.

4.3.2 Para o método de diluição, ar zero limpo, livre de contaminantes que possam causar uma resposta detectável ou uma alteração na sensibilidade do analisador de CO. O ar zero deve conter $<0,1$ ppm CO.

4.4 Procedimento usando o Método de Diluição

4.4.1 Monte ou obtenha um sistema de calibração de diluição dinâmica adequado, como o mostrado esquematicamente na Figura 1. Geralmente, todos os gases de calibração, incluindo ar zero, devem ser introduzidos na entrada da amostra do analisador. No entanto, se o analisador tiver entradas especiais aprovadas de zero e *span* e válvulas automáticas para

permitir especificamente a introdução de padrões de calibração com pressão próxima à atmosférica, essas entradas poderão ser usadas para calibração no lugar da entrada da amostra. Para instruções operacionais específicas, consulte o manual do fabricante.

4.4.2 Certifique-se de que não há vazamentos no sistema de calibração e todos os medidores de vazão estão calibrados de forma adequada e precisa, de acordo com as condições de utilização, com um volume ou vazão confiáveis, com a calibração de vazão feita com um medidor de bolha de sabão ou com um *wet test meter*. Todas as vazões volumétricas devem ser corrigidas para a mesma temperatura e pressão de referência, de 298,15 K (25 °C) e 760 mmHg (101 kPa), utilizando a seguinte fórmula:

$$Q_c = Q_m \frac{298,15 \times P_m}{760(T_m + 273,15)}$$

Equação 1

Onde:

Q_c = vazão corrigida (L/min a 25 °C e 760 mmHg),

Q_m = vazão medida (à temperatura, T_m e pressão, P_m),

P_m = pressão medida em mmHg (absoluto), e

T_m = temperatura medida em graus Celsius.

4.4.3 Selecione a faixa de operação do analisador de CO a ser calibrado. Conecte a saída do sinal de medição do analisador a um instrumento de leitura apropriado para permitir que a saída de medição do analisador seja continuamente monitorada durante a calibração. Sempre que possível, esse instrumento de leitura deve ser o mesmo usado para registrar dados de monitoramento de rotina ou, pelo menos, um instrumento que seja tão representativo quanto possível desse sistema.

4.4.4 Conecte a entrada do analisador de CO ao tubo de distribuição de saída do sistema de calibração.

4.4.5 Ajuste o sistema de calibração para fornecer ar zero ao distribuidor de saída. O fluxo de ar total deve exceder a demanda total do(s) analisador(es) conectado(s) ao distribuidor de saída para garantir que nenhum ar ambiente seja puxado. Deixe o analisador amostrar ar zero até obter uma resposta estável. Após a estabilização da resposta, ajuste a leitura zero do analisador.

4.4.6 Ajuste a vazão de ar zero e o fluxo de gás CO do cilindro de CO padrão para fornecer uma concentração de CO diluído de aproximadamente 80% do limite superior da faixa de operação do analisador. A vazão de ar total deve exceder a demanda total do(s) analisador(es) conectado(s) ao distribuidor de saída para garantir que nenhum ar ambiente seja puxado. A concentração exata de CO é calculada a partir de:

$$[CO] = \frac{[CO]_{pad} \times Q_{co}}{Q_D + Q_{co}}$$

Equação 2

Onde:

$[CO]$ = concentração de CO de calibração (ppm),

$[CO]_{pad}$ = concentração do CO padrão (ppm),

Q_{co} = vazão do CO padrão (L/min), e

Q_D = vazão do ar de diluição (L/min).

Amostre esta concentração de CO até que uma resposta estável seja obtida. Ajuste o controle de *span* do analisador para obter a leitura da resposta desejada do analisador equivalente à concentração padrão calculada. Se for necessário um ajuste substancial do controle de *span* do analisador, pode ser necessário verificar novamente os ajustes de zero e *span* repetindo as etapas descritas nos subitens 4.4.5 e 4.4.6. Registre a concentração de CO e a resposta final do analisador.

4.4.7 Gerar várias concentrações adicionais (pelo menos três pontos espaçados uniformemente na escala restante são sugeridos para verificar a linearidade) diminuindo a Q_{CO} ou aumentando a Q_D . Certifique-se de que o fluxo total excede a demanda total de fluxo do analisador. Para cada concentração gerada, calcule a concentração exata de CO usando a Equação 2. Registre a concentração e a resposta estável do analisador para cada concentração. Plote as respostas do analisador (vertical ou eixo y) *versus* as concentrações de CO correspondentes (horizontal ou eixo x). Calcule o declive de regressão linear e o intercepto da curva de calibração e verifique se nenhum ponto se desvia dessa linha em mais de 2% da maior concentração testada.

4.5 Procedimento usando o Método de Cilindros Múltiplos. Use o procedimento para o método de diluição com as seguintes alterações:

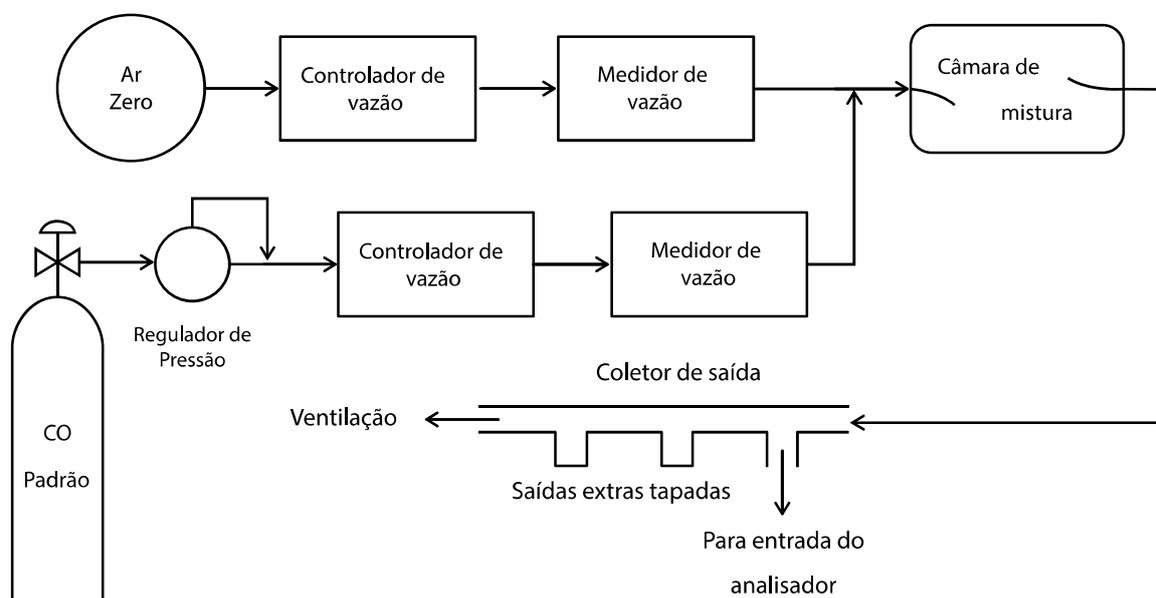
4.5.1 Use um sistema de calibração dinâmica de vários cilindros, como o típico mostrado na Figura 2.

4.5.2 O medidor de vazão não precisa ser calibrado com precisão, desde que se garanta que a vazão no tubo de distribuição excede a demanda de vazão do analisador.

4.5.3 As várias concentrações de calibração de CO necessárias nos passos descritos nos subitens 4.4.5, 4.4.6 e 4.4.7 são obtidas sem diluição, selecionando-se ar zero ou o cilindro padrão certificado apropriado.

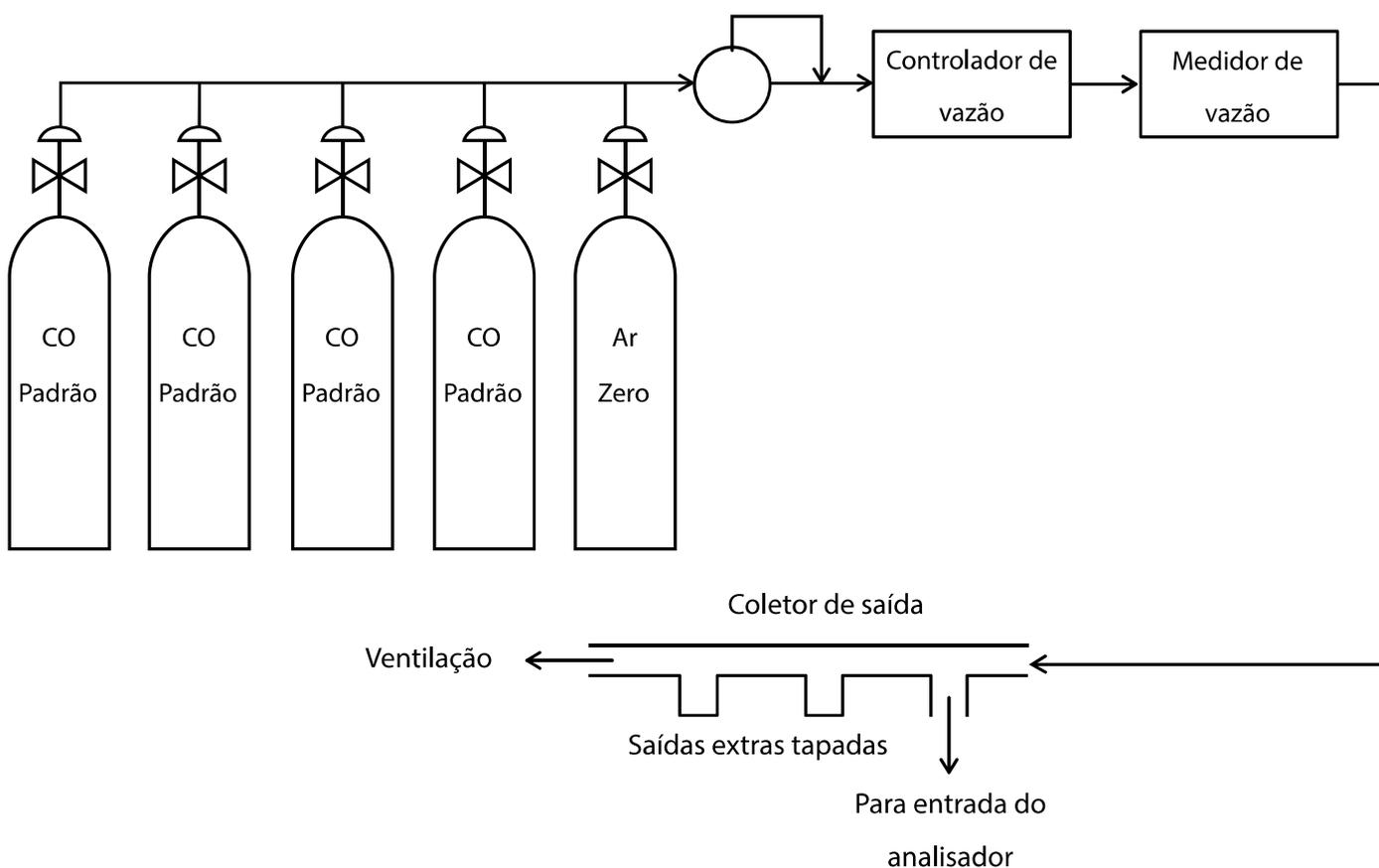
4.6 Frequência de Calibração. A frequência de calibração, bem como o número de pontos necessários para estabelecer a curva de calibração e a frequência de outras verificações de desempenho variam de acordo com o analisador. O programa de controle de qualidade do usuário deve fornecer diretrizes para o estabelecimento inicial dessas variáveis e para posterior alteração, à medida que a experiência operacional é acumulada. Os fabricantes de analisadores de CO devem incluir em sua instrução e manuais de operação informações e orientações quanto a essas variáveis e a outras questões de operação, calibração, manutenção de rotina e controle de qualidade.

Figura 1 - Método de diluição para calibração de analisadores de CO.



Fonte: Adaptado de CFR Title 40, Appendix C to Part 50, USA

Figura 2 - Método de múltiplos cilindros para calibração de analisadores de CO.



Fonte: Adaptado de CFR Title 40, Appendix C to Part 50, USA

5. Referências

5.1 Title 40, Appendix C to Part 50—Measurement Principle and Calibration Procedure for the Measurement of Carbon Monoxide in the Atmosphere (Non-Dispersive Infrared Photometry) – Code of Federal Regulations, USA.

ANEXO D - Método de Referência Automático e Procedimento de Calibração para a Medição do Ozônio na Atmosfera (Método de Quimiluminescência)

1. Aplicabilidade

1.1 Este método de quimiluminescência fornece medições de referência da concentração de ozônio (O_3) no ar ambiente para determinar a conformidade com os padrões nacionais de qualidade do ar para O_3 . Este método automatizado é aplicável à medição de concentrações de O_3 ambiente utilizando amostragem e análise contínua (em tempo real).

2. Princípio de medição

2.1 Este método de referência é baseado na medição automatizada contínua da intensidade da quimiluminescência característica liberada pela reação em fase gasosa de O_3 no ar amostrado com gás etileno (C_2H_4) ou óxido nítrico (NO). Um fluxo de amostra de ar ambiente e uma concentração de fluxo específica de C_2H_4 (método ET-CL) ou NO (método NO-CL) são misturados em uma célula de medição, onde a quimiluminescência resultante é quantitativamente medida por um fotodetector sensível.

2.2 O sistema de medição é calibrado referenciando as medições instrumentais de quimiluminescência a concentrações padrão de O_3 certificadas geradas em um sistema de fluxo dinâmico e analisadas por fotometria para serem rastreáveis a um fotômetro de referência padrão para O_3 (ver Seção 4, Procedimento de calibração).

2.3 Um analisador implementando este princípio de medição é mostrado esquematicamente na Figura 1. Um equipamento baseado neste princípio de medição deve incluir: uma célula de mistura e medição adequadamente projetada; um sistema de medição fotométrico quantitativo adequado com sensibilidade e especificidade de comprimento de onda para O_3 ; uma bomba, controle de fluxo e sistema de condicionamento de amostras para captar o ar ambiente e movê-lo para dentro e através da célula de medição; um secador de amostra de ar; um meio para fornecer, medir e misturar um fluxo constante de gás C_2H_4 ou NO, de concentração fixa, com o fluxo de ar da amostra na célula de medição; controle eletrônico e capacidade de processamento de medição adequados; e outros itens associados, conforme seja necessário. O analisador deve ser projetado e construído para fornecer medições precisas, repetíveis e contínuas das concentrações de O_3 no ar ambiente.

2.4 Considerações sobre amostragem. O uso de um filtro de partículas na linha de entrada da amostra de um analisador de O_3 de quimiluminescência é necessário para evitar o acúmulo de material particulado na célula de medição e nos componentes de entrada. Esse filtro deve ser trocado semanalmente (ou pelo menos quantas vezes especificado no manual de instruções/operação do fabricante), e o sistema de entrada da amostra, usado com o analisador, deve ser mantido limpo para evitar a perda de O_3 no ar da amostra antes da medição de concentração.

3. Interferências

3.1 Exceto conforme descrito no item 3.2 seguinte, o sistema de medição de quimiluminescência é inerentemente livre de interferências significativas de outras substâncias poluentes que podem estar presentes no ar ambiente.

3.2 Uma pequena sensibilidade a variações na umidade do ar da amostra é minimizada por um secador da amostra de ar. A perda potencial de O_3 no filtro de entrada de ar e nos componentes de manipulação de amostras de ar do analisador e componentes de amostragem de ar externos associados, devido ao acúmulo de partículas suspensas no ar, é minimizada pela substituição do filtro e limpeza dos outros componentes de entrada.

4. Procedimento de Calibração

4.1 Princípio. O procedimento de calibração é baseado no ensaio fotométrico das concentrações de O₃ em um sistema de fluxo dinâmico. A concentração de O₃ numa célula de absorção é determinada a partir de uma medição da quantidade de luz de 254 nm absorvida pela amostra. Esta determinação exige o conhecimento de (1) o coeficiente de absorção (α) de O₃ a 254 nm, (2) o comprimento do caminho óptico (l) através da amostra, (3) a transmitância da amostra a um comprimento de onda nominal de 254 nm e (4) a temperatura (T) e a pressão (P) da amostra. A transmitância é definida como a razão I/I_0 , onde I é a intensidade da luz que passa através da célula e é detectada pelo detector quando a célula contém uma amostra de O₃, e I_0 é a intensidade da luz que passa através da célula e é identificada pelo detector quando a célula contém ar zero. Assume-se que todas as condições do sistema, com exceção do conteúdo da célula de absorção, são idênticas durante a medição de I e I_0 . As quantidades acima definidas estão relacionadas pela lei de absorção de Beer-Lambert,

$$\text{Transmitância} = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha c l}$$

Equação 1

Onde:

α = coeficiente de absorção de O₃ a 254 nm = $308 \pm 4 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 0 °C e 760 torr,

c = concentração de O₃ na atmosfera,

l = comprimento do caminho óptico em cm.

Um gerador de O₃ estável é usado para produzir concentrações de O₃ ao longo da faixa de concentração de calibração requerida. Cada concentração de O₃ é determinada a partir da medição da transmitância (I/I_0) da amostra a 254 nm com um fotômetro de comprimento de trajetória l e calculado a partir da equação 2 ou da equação 3:

$$c(\text{atm}) = - \frac{1}{\alpha l} \left(\ln \frac{I}{I_0} \right)$$

Equação 2

Ou

$$c(\text{ppm}) = - \frac{10^6}{\alpha l} \left(\ln \frac{I}{I_0} \right)$$

Equação 3

As concentrações calculadas de O₃ devem ser corrigidas para as perdas de O₃ que podem ocorrer no fotômetro, e para a temperatura e pressão da amostra.

4.2 Aplicabilidade. Este procedimento é aplicável à calibração de analisadores O₃ do ar ambiente, diretamente ou por meio de um padrão de transferência certificado por este procedimento.

4.3 Aparelho. Um sistema completo de calibração UV consiste em um gerador O₃, uma porta ou distribuidor de saída, um fotômetro, uma fonte apropriada de ar zero e outros componentes, conforme necessário. A configuração deve fornecer uma concentração estável de O₃ na saída do sistema e permitir que o fotômetro analise a concentração de saída com a precisão especificada para o fotômetro (4.3.1). A Figura 2 deste anexo mostra uma configuração comumente usada e serve para ilustrar o procedimento de calibração, que segue. Outras configurações podem exigir variações apropriadas nas etapas do procedimento. Todas as conexões entre componentes no sistema de calibração a jusante do gerador de O₃ devem ser de vidro, Teflon® ou outros materiais relativamente inertes.

4.3.1 Fotômetro UV. O fotômetro consiste de uma lâmpada de descarga de mercúrio de baixa pressão, ótica de colimação (opcional), uma célula de absorção, um detector, e eletrô-

nica de processamento de sinal, como ilustrado na Figura 2 deste anexo. Ele deve ser capaz de medir a transmitância, I/I_0 , no comprimento de onda de 254 nm com precisão suficiente, de modo que o desvio padrão das medições de concentração não exceda a grandeza de 0,005 ppm ou 3% da concentração. Como a lâmpada de mercúrio de baixa pressão irradia em vários comprimentos de onda, o fotômetro deve incorporar meios adequados para garantir que nenhum O_3 seja gerado na célula pela lâmpada, e que pelo menos 99,5% da radiação detectada pelo detector seja de radiação de 254 nm. Isso pode ser prontamente obtido pela seleção cuidadosa do filtro óptico e das características de resposta do detector. O comprimento do caminho da luz através da célula de absorção deve ser conhecido com uma precisão de pelo menos 99,5%. Além disso, a célula e a tubulação associada devem ser projetadas para minimizar a perda de O_3 do contato com as paredes da célula e dos componentes em contato com o gás.

4.3.2 Controladores de fluxo de ar. Os controladores de fluxo de ar são dispositivos capazes de regular os fluxos de ar conforme necessário para atender à estabilidade de saída e aos requisitos de precisão do fotômetro. Todas as vazões volumétricas devem ser corrigidas para a mesma temperatura e pressão de referência, de 298,15 K (25 °C) e 760 mmHg.

4.3.3 Gerador de ozônio. O gerador de ozônio utilizado deve ser capaz de gerar níveis estáveis de O_3 ao longo da faixa de concentração necessária.

4.3.4 Tubo de distribuição de saída. O tubo de distribuição de saída deve ser construído de vidro, Teflon® ou outro material relativamente inerte e deve ter diâmetro suficiente para garantir queda de pressão desprezível na conexão do fotômetro e em outras portas de saída. O sistema deve ter um respiro projetado para garantir a pressão atmosférica no coletor e evitar que o ar ambiente entre no coletor.

4.3.5 Válvula de duas vias. Uma válvula bidirecional manual ou automática, ou outro meio, é usado para mudar o fluxo do fotômetro entre ar zero e a concentração de O_3 .

4.3.6 Indicador de temperatura. Um dispositivo para indicar a temperatura deve ser usado com precisão de ± 1 °C.

4.3.7 Barômetro ou indicador de pressão. Um dispositivo para indicar pressão barométrica deve ser usado com precisão de ± 2 torr.

4.4 Reagentes

4.4.1 Ar zero. O ar zero deve estar livre de contaminantes que causariam uma resposta detectável do analisador de O_3 , e deve ser livre de NO , C_2H_4 e outras espécies que reagem com o O_3 . Como mostrado na Figura 2, o ar zero fornecido à célula do fotômetro para a medição de referência I_0 deve ser derivado da mesma fonte que o ar zero usado para a geração da concentração de O_3 a ser ensaiado (medida de I).

4.5 Procedimento

4.5.1 Operação geral. O fotômetro de calibração deve ser dedicado exclusivamente para uso como padrão de calibração. Ele deve sempre ser usado com gases de calibração limpos e filtrados e nunca usado para amostragem de ar ambiente. Várias vantagens são obtidas ao armazenar o fotômetro de calibração em um laboratório limpo, onde ele pode ser estacionário, protegido do choque físico de transporte, operado por um analista responsável e usado como um padrão comum para todas as calibrações de campo por meio de padrões de transferência.

4.5.2 Preparação. A operação adequada do fotômetro é de importância crítica para a precisão desse procedimento. Após a operação inicial do fotômetro, os seguintes passos devem ser realizados, com todos os resultados quantitativos ou indicações registradas em um registro cronológico, seja em forma de tabela ou plotado em um gráfico. À medida que o registro de desempenho e estabilidade do fotômetro é estabelecido, a frequência dessas etapas pode ser reduzida para ser consistente com a estabilidade documentada do fotômetro.

4.5.2.1 Manual de instruções. Execute todos os procedimentos de configuração e ajuste ou verificações conforme descrito no manual de instruções ou operação associado ao fotômetro.

4.5.2.2 Verificação do sistema. Verifique o sistema do fotômetro quanto a integridade, vazamentos, limpeza, taxas de fluxo adequadas etc. Execute serviços de manutenção ou substitua filtros e depuradores de ar zero ou outros materiais de consumo, conforme necessário.

4.5.2.3 Linearidade. Verifique se o fabricante do fotômetro estabeleceu adequadamente que o erro de linearidade do fotômetro é menor que 3%, ou teste a linearidade por diluição da seguinte forma: gere e avalie uma concentração de O₃ perto do limite superior do sistema ou da escala de calibração apropriada para o instrumento; em seguida, dilua com precisão essa concentração com ar zero e refaça o ensaio. Repita com várias taxas de diluição diferentes. Comparar o ensaio da concentração original com o ensaio da concentração diluída dividido pela razão de diluição, da seguinte forma:

$$E = \frac{(A_1 - A_2)/R}{A_1} \times 100\%$$

Equação 4

Onde:

E = erro de linearidade, porcentagem;

A₁ = ensaio da concentração original;

A₂ = ensaio da concentração diluída;

R = razão de diluição = fluxo da concentração original dividido pelo fluxo total.

O erro de linearidade deve ser menor que 5%. Como a precisão das vazões medidas afetará o erro de linearidade medido dessa maneira, o teste não é necessariamente conclusivo.

4.5.2.4 Intercomparação. O fotômetro deve ser intercomparado anualmente, seja diretamente ou por meio de padrões de transferência, com um fotômetro de referência padrão ou com fotômetros de calibração usados por outras agências ou laboratórios.

4.5.2.5 Perdas de ozônio. Alguma parcela do O₃ pode ser perdida em contato com as paredes da célula do fotômetro e os componentes de manuseio de gás. A magnitude dessa perda deve ser determinada e usada para corrigir a concentração calculada de O₃. Essa perda não deve exceder 5%.

4.5.3 Ensaio das concentrações de O₃. O operador deve realizar as seguintes etapas para avaliar adequadamente as concentrações de O₃:

4.5.3.1 Deixe o sistema do fotômetro aquecer e estabilizar.

4.5.3.2 Verifique se a vazão através da célula de absorção do fotômetro, Q, permite que a célula seja renovada em um período de tempo razoavelmente curto (2 litros/min é um fluxo típico). A precisão das medições é inversamente relacionada ao tempo necessário para a lavagem, uma vez que o erro de desvio do fotômetro aumenta com o tempo.

4.5.3.3 Certifique-se de que a vazão no tubo de distribuição de saída seja pelo menos 1 litro/min maior que a taxa de vazão total exigida pelo fotômetro e qualquer outra demanda de vazão conectada ao distribuidor.

4.5.3.4 Assegure-se de que a vazão de ar zero, Q_z, seja pelo menos 1 litro/min maior que a vazão exigida pelo fotômetro.

4.5.3.5 Com ar zero fluindo no distribuidor de saída, acione a válvula bidirecional para permitir que o fotômetro faça a amostragem do ar zero do distribuidor, em seguida, Q_z. As duas leituras do fotômetro devem ser iguais (I = I_o).

Nota: Em alguns fotômetros comercialmente disponíveis, a operação da válvula de duas vias e várias outras operações na Seção 4.5.3 podem ser realizadas automaticamente pelo fotômetro.

4.5.3.6 Ajuste o gerador de O₃ para produzir uma concentração de O₃ conforme necessário.

4.5.3.7 Ative a válvula de duas vias para permitir que o fotômetro faça a amostragem de ar zero até que a célula de absorção seja completamente lavada e registre o valor medido estável de I₀.

4.5.3.8 Acione a válvula de duas vias para permitir que o fotômetro faça a amostragem da concentração de O₃ até que a célula de absorção seja completamente lavada e registre o valor medido estável de I.

4.5.3.9 Registre a temperatura e a pressão da amostra na célula de absorção do fotômetro.

4.5.3.10 Calcule a concentração de O₃ pela equação 5. Uma média de várias determinações fornecerá melhor precisão.

$$[O_3] = \left(\frac{-1}{\alpha l} \ln \frac{I}{I_0} \right) \left(\frac{T}{273} \right) \left(\frac{760}{P} \right) \times \frac{10^6}{L}$$

Equação 5

Onde:

[O₃] = concentração de O₃, ppm;

α = coeficiente de absorção de O₃ a 254 nm = 308 atm⁻¹ cm⁻¹ a 0 °C e 760 torr;

l = comprimento do caminho óptico, cm;

T = temperatura da amostra, K;

P = pressão da amostra, torr;

L = fator de correção para perdas de O₃ de 4.5.2.5 = (1 - fração de O₃ perdido).

Nota: Alguns fotômetros comerciais podem avaliar automaticamente toda ou parte da equação 5. É responsabilidade do operador verificar se todas as informações necessárias para a equação 5 são obtidas, seja automaticamente pelo fotômetro ou manualmente. Para fotômetros "automáticos" que avaliam o primeiro termo da equação 5 com base em uma aproximação linear, uma correção manual pode ser necessária, particularmente em níveis mais altos de O₃. Consulte o manual de instruções do fotômetro para orientação.

4.5.3.11 Obtenha padrões de concentração de O₃ adicionais, conforme necessário, repetindo as etapas de 4.5.3.6 a 4.5.3.10 ou pela Opção 1 (subitem 4.5.5.7 a seguir).

4.5.4 Certificação de padrões de transferência. Um padrão de transferência é certificado relacionando a saída do padrão de transferência a um ou mais padrões de calibração do O₃, determinado em conformidade com a Seção 4.5.3. O procedimento exato varia dependendo da natureza e do *design* do padrão de transferência.

4.5.5 Calibração de analisadores de ozônio. Os analisadores de ozônio devem ser calibrados da seguinte maneira, usando os padrões de O₃ obtidos diretamente de acordo com a Seção 4.5.3 ou por meio de um padrão de transferência certificado:

4.5.5.1 Reserve tempo suficiente para o aquecimento e estabilização do analisador de O₃ e do fotômetro ou padrão de transferência.

4.5.5.2 Deixe o analisador de O₃ fazer a amostragem de ar zero até obter uma resposta estável e, em seguida, ajuste o controle zero do analisador de O₃. Recomenda-se o

deslocamento do ajuste zero do analisador para + 5% da escala para facilitar a observação do desvio zero negativo (se houver). Registre a resposta do ar zero estável como “Z”.

4.5.5.3 Gere um padrão de concentração de O₃ de aproximadamente 80% do limite de faixa superior desejado do analisador de O₃. Permita que o analisador de O₃ amostrasse este padrão de concentração de O₃ até que uma resposta estável seja obtida.

4.5.5.4 Ajuste o controle de *span* do analisador de O₃ para obter a resposta desejada equivalente à concentração padrão calculada. Registre a concentração de O₃ e a resposta correspondente do analisador. Se for necessário um ajuste substancial do controle de *span*, verifique novamente os ajustes de zero e *span* repetindo as etapas de 4.5.5.2 a 4.5.5.4.

4.5.5.5 Gere padrões adicionais de concentração de O₃ (é recomendado um mínimo de 5) na escala de calibração do analisador de O₃ ajustando a fonte de O₃ ou pela Opção 1. Para cada padrão de concentração de O₃, registre a concentração de O₃ e a resposta correspondente do analisador.

4.5.5.6 Plote as respostas do analisador de O₃ (vertical ou eixo Y) *versus* as concentrações padrão de O₃ correspondentes (horizontal ou eixo X). Calcule a inclinação da regressão linear e intercepte e plote a linha de regressão para verificar se nenhum ponto se desvia dessa linha em mais de 2% da concentração máxima testada.

4.5.5.7 Opção 1: As várias concentrações de O₃ exigidas nas etapas 4.5.3.11 e 4.5.5.5 podem ser obtidas pela diluição da concentração de O₃ gerada nas etapas 4.5.3.6 e 4.5.5.3. Com esta opção, são necessárias medições de vazão precisas. O sistema de calibração dinâmica pode ser modificado como mostrado na Figura 3 para permitir que o ar de diluição seja medido a jusante do gerador de O₃. Uma câmara de mistura entre o gerador de O₃ e o distribuidor de saída também é necessária. A vazão através do gerador de O₃ (Q_o) e vazão do ar de diluição (Q_d) são medidos com um padrão de fluxo ou volume que é rastreável. Cada concentração de O₃ gerada pela diluição é calculada a partir de:

$$[O_3]' = [O_3] \left(\frac{Q_o}{Q_d} \right)$$

Equação 6

Onde:

[O₃]' = concentração de O₃ diluída, ppm;

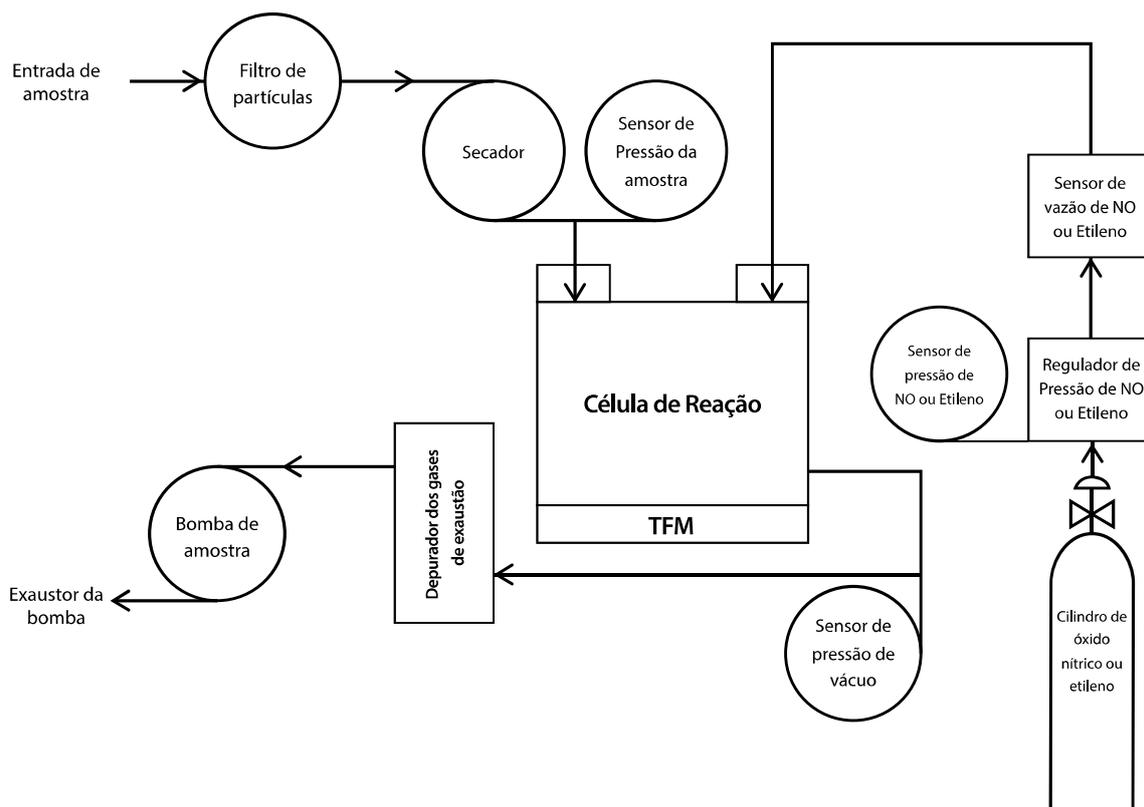
Q_o = vazão através do gerador de O₃, litro/min;

Q_d = vazão do ar de diluição, litro/min.

5. Frequência de Calibração

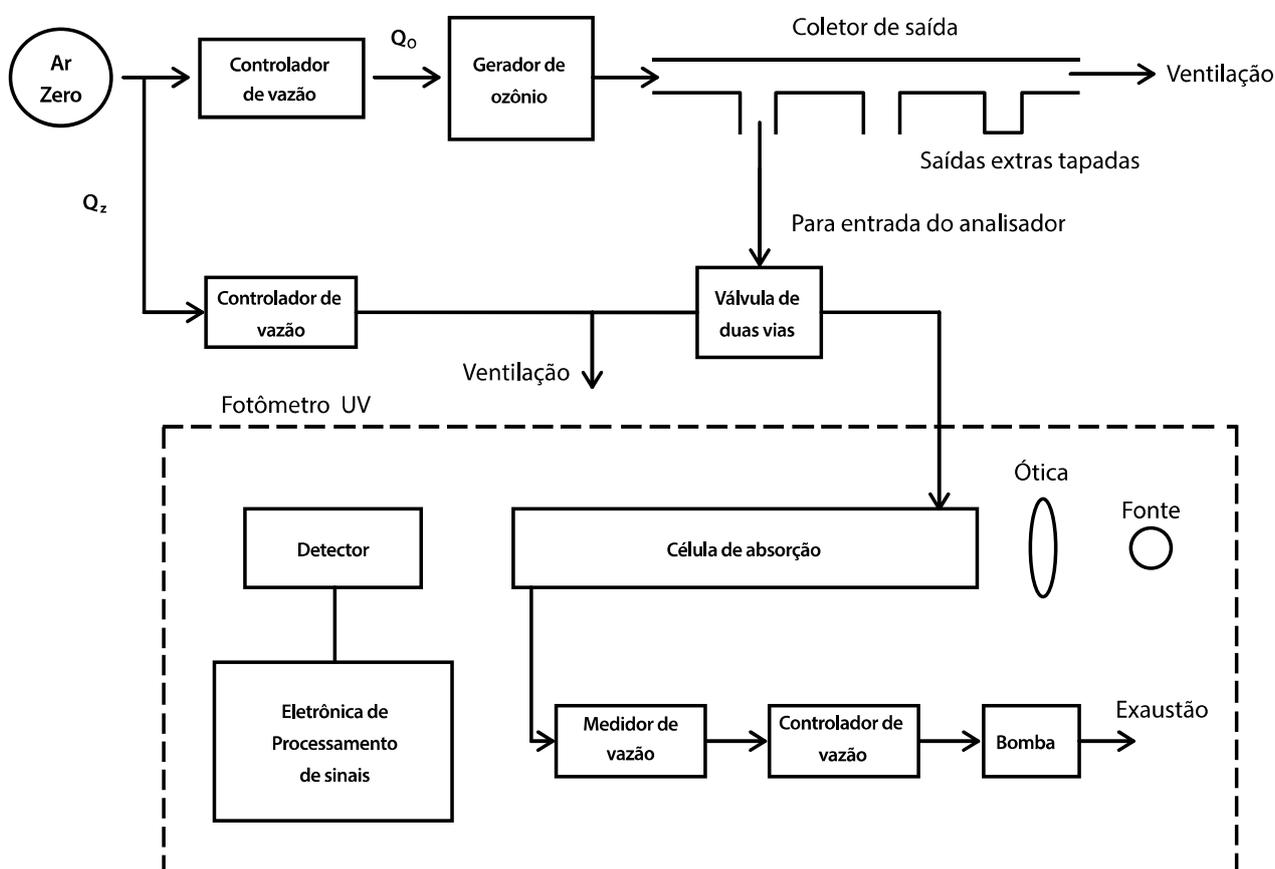
5.1 A frequência de calibração, o número de pontos necessários para estabelecer a curva de calibração, e a frequência de outras verificações de desempenho irão variar de acordo com o analisador. O programa de controle de qualidade do usuário deve fornecer diretrizes para o estabelecimento inicial dessas variáveis e para posterior alteração, à medida que a experiência operacional é acumulada. Os fabricantes de analisadores devem incluir em seus manuais de instruções/operações informações e orientações sobre essas variáveis e outros assuntos de operação, calibração, manutenção de rotina e controle de qualidade.

Figura 1 - Diagrama esquemático do analisador de quimiluminescência em fase gasosa, em que TFM significa tubo fotomultiplicador.



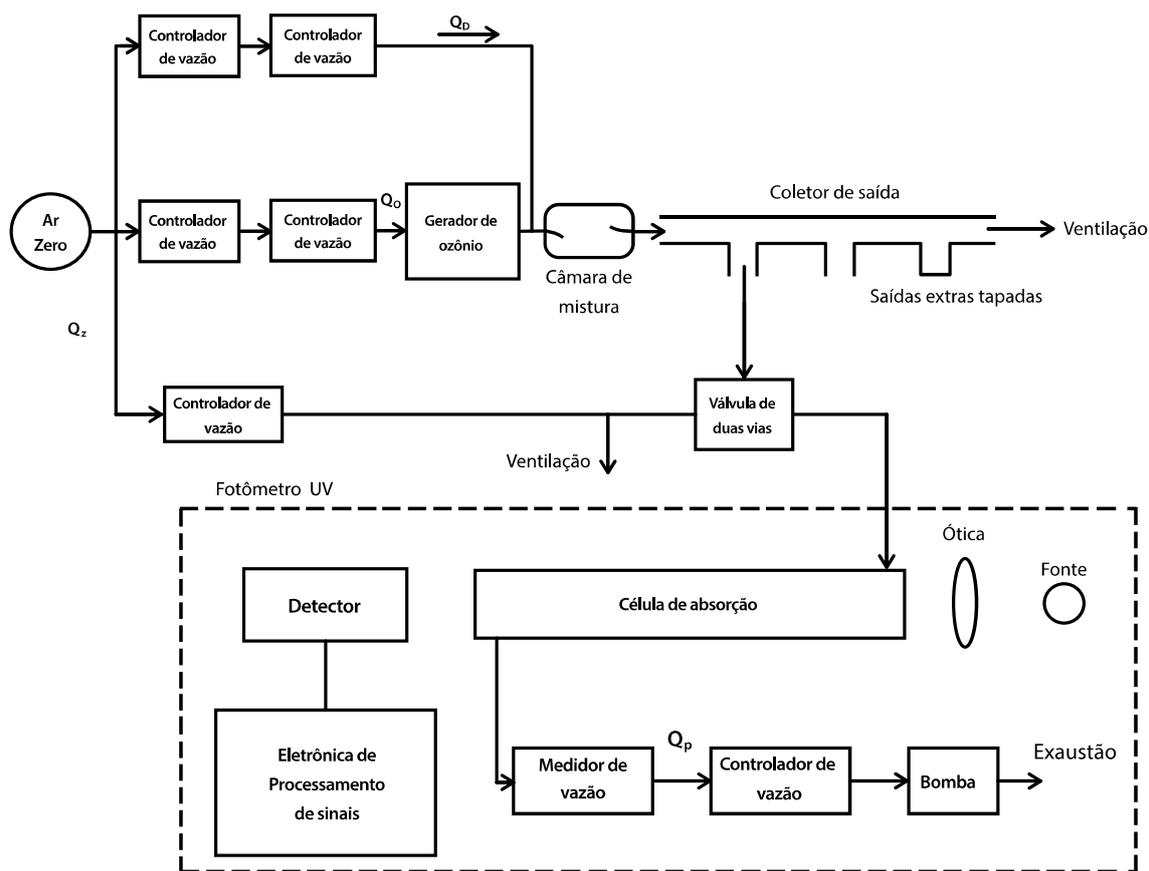
Fonte: Adaptado de CFR Title 40, Appendix D to Part 50, USA

Figura 2 - Diagrama esquemático de um típico sistema de calibração fotométrica de UV.



Fonte: Adaptado de CFR Title 40, Appendix D to Part 50, USA

Figura 3 - Diagrama esquemático de um típico sistema de calibração fotométrica de UV (Opção 1).



Fonte: Adaptado de CFR Title 40, Appendix D to Part 50, USA

6. Referências

6.1 Title 40, Appendix D to Part 50—Reference Measurement Principle and Calibration Procedure for the Measurement of Ozone in the Atmosphere (Chemiluminescence Method) – Code of Federal Regulations, USA.

ANEXO E - Método de Referência e Procedimento de Calibração para a Medição de Dióxido de Nitrogênio na Atmosfera (Método de Quimiluminescência em Fase Gasosa)

1. Princípio e Aplicabilidade

1.1 As concentrações atmosféricas de dióxido de nitrogênio (NO₂) são medidas indiretamente por meio da medição fotométrica da intensidade da luz, em comprimentos de onda superiores a 600 nanômetros, resultante da reação quimiluminescente do óxido nítrico (NO) com ozônio (O₃). O NO₂ é primeiro reduzido quantitativamente para NO por meio de um conversor. O NO, que comumente existe no ar ambiente junto com o NO₂, passa através do conversor inalterado, causando uma concentração total de NO_x igual a NO + NO₂. Uma amostra do ar de entrada também é medida sem ter passado pelo conversor. Essa última medição de NO é subtraída da primeira medição (NO + NO₂) para produzir a medida final de NO₂. As medições de NO e NO + NO₂ podem ser feitas concomitantemente com sistemas duplos ou ciclicamente com o mesmo sistema, desde que o tempo de ciclo não exceda 1 minuto.

2. Considerações sobre amostragem

2.1 Os analisadores de quimiluminescência NO/NO_x/NO₂ responderão a outros compostos contendo nitrogênio, como o Nitrato de Peroxiacetila (PAN), que podem ser reduzidos a NO no conversor térmico. As concentrações atmosféricas dessas potenciais interferências são geralmente baixas em relação ao NO₂ e podem ser obtidas medições válidas de NO₂. Em determinadas áreas geográficas, onde se sabe ou se suspeita que a concentração dessas interferências potenciais é alta em relação ao NO₂, recomenda-se o uso de um método equivalente para a medição do NO₂.

2.2 O uso de frascos de integração na linha de entrada de amostra dos analisadores de quimiluminescência NO/NO_x/NO₂ é opcional. A amostra deve permanecer o mínimo de tempo entre o ponto de amostragem e o analisador para evitar medições errôneas de NO₂ resultantes da reação dos níveis ambientais de NO e O₃ no sistema de amostragem.

2.3 O uso de filtros de partículas na linha de entrada de amostra dos analisadores de quimiluminescência NO/NO_x/NO₂ é opcional e deixado ao critério do usuário ou do fabricante.

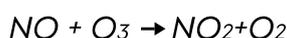
2.4 O uso do filtro deve depender da suscetibilidade do analisador a interferências, defeitos ou danos causados por partículas. Os usuários são advertidos de que o material particulado concentrado em um filtro pode causar medições errôneas de NO₂ e, portanto, os filtros devem ser alterados com frequência.

3. Calibração

3.1. Alternativa A - Titulação de Fase Gasosa (TFG) de um padrão de NO com O₃.

Equipamentos principais necessários: Gerador de O₃ estável; Analisador de NO/NO_x/NO₂ de quimiluminescência com registrador(es) de tira(s); Padrão de concentração de NO.

3.1.1 Princípio. Esta técnica de calibração baseia-se na rápida reação em fase gasosa entre NO e O₃ para produzir quantidades estequiométricas de NO₂, de acordo com a seguinte equação:



Equação 1

A natureza quantitativa desta reação é tal que quando a concentração de NO é conhecida, a concentração de NO₂ pode ser determinada. O ozônio é adicionado ao excesso de NO em um sistema de calibração dinâmica, e o canal de NO do analisador de quimiluminescência NO/NO_x/NO₂ é usado como um indicador de mudanças na concentração de NO. Após a adição de O₃, a diminuição da concentração de NO observada no canal de NO calibrado é equivalente à concentração de NO₂ produzido. A quantidade de NO₂ gerada pode ser variada pela adição de quantidades variáveis de O₃ a partir de um gerador estável de O₃ não calibrado.

3.1.2 Dispositivo. Um esquema de um típico aparelho TFG (Figura 1), mostra a configuração sugerida dos componentes listados a seguir. Todas as conexões entre os componentes no sistema de calibração a jusante do gerador de O₃ devem ser de vidro, Teflon® ou outro material não reativo.

3.1.2.1 Controladores de fluxo de ar. Dispositivos capazes de manter fluxos de ar constantes dentro de $\pm 2\%$ da vazão necessária.

3.1.2.2 Controlador de vazão de NO. Um dispositivo capaz de manter fluxos constantes de NO dentro de $\pm 2\%$ da vazão exigida. As partes componentes em contato com o NO devem ser de material não reativo.

3.1.2.3 Medidores de vazão de ar. Medidores de vazão calibrados capazes de medir e monitorar vazões de ar com uma precisão de $\pm 2\%$ da vazão medida.

3.1.2.4 Medidor de vazão NO. Um medidor de vazão calibrado capaz de medir e monitorar vazões de NO com uma precisão de $\pm 2\%$ da vazão medida. Rotômetros podem operar de forma não confiável ao medir baixos fluxos de NO e não são recomendados.

3.1.2.5 Regulador de pressão para cilindro padrão NO. Este regulador deve ter um diafragma e peças internas não reativas, e uma pressão de entrega adequada.

3.1.2.6 Gerador de ozônio. O gerador deve ser capaz de gerar níveis suficientes e estáveis de O₃ para reação com NO para gerar concentrações de NO₂ na faixa requerida. Os geradores de ozônio do tipo descarga elétrica podem produzir NO e NO₂ e não são recomendados.

3.1.2.7 Válvula. Uma válvula pode ser usada como mostrado na Figura 1 para desviar o fluxo de NO quando o ar zero é necessário no coletor. A válvula deve ser construída em vidro, Teflon® ou outro material não reativo.

3.1.2.8 Câmara de reação. Uma câmara, construída em vidro, Teflon® ou outro material não reativo, para a reação quantitativa de O₃ com excesso de NO. A câmara deve ter volume suficiente (VRC) de modo que o tempo de permanência (tR) atenda aos requisitos especificados em 3.1.4. Por razões práticas, tR deve ser inferior a 2 minutos.

3.1.2.9 Câmara de mistura. Uma câmara construída em vidro, Teflon® ou outro material não reativo e projetada para fornecer mistura completa de produtos de reação e ar diluente. O tempo de permanência não é crítico quando a especificação de parâmetro dinâmica dada em 3.1.4 é satisfeita.

3.1.2.10 Tubo de distribuição. O tubo de distribuição deve ser construído em vidro, Teflon® ou outro material não reativo e deve ter diâmetro suficiente para garantir uma queda de pressão insignificante na conexão do analisador. O sistema deve ter um respiro projetado para garantir a pressão atmosférica no tubo e evitar a entrada de ar ambiente.

3.1.3 Reagentes

3.1.3.1 Padrão de concentração de NO. Padrão de cilindro de gás contendo 50 a 100 ppm de NO em N₂ com menos de 1 ppm de NO₂. Este padrão deve ser rastreável a um padrão certificado.

3.1.3.2 Ar zero. Ar livre de contaminantes que causarão uma resposta detectável no analisador NO/NO_x/NO₂ ou que possam reagir com NO, O₃ ou NO₂ na titulação da fase gasosa.

3.1.4 Especificação de parâmetro dinâmico.

3.1.4.1 A vazão de ar do gerador O_3 (Q_O) e a vazão de NO (Q_{NO}) (consulte a Figura 1) devem ser ajustadas de forma que a relação a seguir seja mantida:

$$P_D = [NO]_{CR} \times t_p \times 2,75 \text{ ppm} \cdot \text{minutos}$$

Equação 2

$$[NO]_{CR} = [NO]_{PAD} \left(\frac{Q_{NO}}{Q_O + Q_{NO}} \right)$$

Equação 3

$$t_p = \frac{V_{CR}}{Q_O + Q_{NO}}$$

Equação 4

Onde:

P_D = especificação de parâmetros dinâmicos, determinada empiricamente, para garantir a reação completa do O_3 disponível, ppm-minuto;

$[NO]_{CR}$ = concentração de NO na câmara de reação, ppm;

t_p = tempo de permanência dos gases reagentes na câmara de reação;

$[NO]_{PAD}$ = concentração do padrão de NO não diluído, ppm;

Q_{NO} = vazão de NO, m^3/min ;

Q_O = vazão de O_3 do gerador, m^3/min ;

V_{CR} = volume da câmara de reação.

3.1.4.2 As condições de fluxo a serem utilizadas no sistema TFG são determinadas pelo seguinte procedimento:

- Determine Q_T , a vazão total necessária no tubo de distribuição (Q_T = demanda do analisador mais 10 a 50% de excesso).
- Estabeleça $[NO]_{COL}$ como a maior concentração de NO (ppm) que será necessária no tubo de distribuição. $[NO]_{COL}$ deve ser aproximadamente equivalente a 90% do limite superior da faixa (LSF), da faixa de concentração de NO_2 a ser coberta.
- Determine a Q_{NO} como:

$$Q_{NO} = \frac{[NO]_{COL} \times Q_T}{[NO]_{PAD}}$$

Equação 5

- Selecione um volume de câmara de reação conveniente ou disponível. Inicialmente, um V_{CR} de ensaio pode ser selecionado para estar na faixa de aproximadamente 200 a 500 cm^3 .

- Calcule Q_O como:

$$Q_O = \sqrt{\frac{[NO]_{PAD} \times Q_{NO} \times V_{CR}}{2,75}} - Q_{NO}$$

Equação 6

f) Calcule t_R como;

$$t_R = \frac{V_{CR}}{Q_O + Q_{NO}}$$

Equação 7

Verifique se $t_R < 2$ minutos. Se não, selecione uma câmara de reação com um V_{CR} menor.

g) Calcule a vazão de ar diluente conforme:

$$Q_D = Q_T' Q_O' Q_{NO}$$

Equação 8

Onde:

Q_D = vazão de ar diluente.

h) Se Q_O se mostrar impraticável para o sistema desejado, selecione uma câmara de reação com um V_{CR} diferente e recalcule Q_O e Q_D .

Nota: Um parâmetro dinâmico menor que 2,75 ppm-minutos pode ser usado se puder ser determinado empiricamente que a reação quantitativa de O_3 com NO ocorre.

3.1.5 Procedimento.

3.1.5.1 Monte um sistema de calibração dinâmica, como o mostrado na Figura 1.

3.1.5.2 Certifique-se de que todos os medidores de vazão sejam calibrados sob as condições de uso em comparação com um padrão confiável, como um medidor de bolhas de sabão ou um medidor de teste úmido. Todas as vazões volumétricas devem ser corrigidas para 25 °C e 760 mmHg.

3.1.5.3 Devem ser tomadas precauções para remover o O_2 e outros contaminantes do regulador de pressão de NO e do sistema de distribuição antes do início da calibração, para evitar qualquer conversão do padrão NO para NO_2 . Não fazer isso pode causar erros significativos na calibração. Este problema pode ser minimizado (1) evacuando cuidadosamente o regulador, quando possível, após o regulador ter sido conectado ao cilindro e antes de abrir a válvula do cilindro; (2) lavar completamente o regulador e o sistema de entrega com NO depois de abrir a válvula do cilindro; (3) não remover o regulador do cilindro entre as calibrações, a menos que seja absolutamente necessário.

3.1.5.4 Selecione a faixa de operação do analisador $NO/NO_x/NO_2$ a ser calibrado. Para obter precisão e exatidão máximas para a calibração do NO_2 , todos os três canais do analisador devem ser ajustados para o mesmo intervalo. Se a operação dos canais NO e NO_x em faixas mais altas for desejada, recomenda-se a recalibração subsequente dos canais NO e NO_x nas faixas mais altas.

Nota: Alguns modelos de analisador podem exigir faixas idênticas para NO , NO_x e NO_2 durante a operação do analisador.

3.1.5.5 Conecte o(s) cabo(s) de saída do gravador do analisador $NO/NO_x/NO_2$ aos terminais de entrada do(s) registrador(es). Todos os ajustes no analisador devem ser realizados com base nas leituras apropriadas dos registros. As referências às respostas do analisador nos procedimentos abaixo referem-se às respostas do gravador.

3.1.5.6 Determine as condições de fluxo da TFG necessárias para atender à especificação de parâmetros dinâmicos, conforme indicado em 3.1.4.

3.1.5.7 Ajuste as vazões de ar do ar de diluente e do gerador de O_3 para obter os fluxos determinados na Seção 3.1.4.2. O fluxo de ar total deve exceder a demanda total do(s) analisador(es) conectado(s) ao distribuidor de saída para assegurar que nenhum ar ambiente

seja puxado para dentro da ventilação do mesmo. Deixe o analisador para amostrar ar zero até obter respostas estáveis de NO, NO_x e NO₂. Após as respostas terem estabilizado, ajuste o(s) controle(s) zero(s) do analisador.

Nota: Alguns analisadores podem ter controles de zero separados para NO, NO_x e NO₂. Outros analisadores podem ter controles de zero separados apenas para NO e NO_x, enquanto outros ainda podem ter apenas um controle de zero comum a todos os três canais.

Recomenda-se compensar os ajustes de zero do analisador para +5% da escala para facilitar a observação da variação negativa do zero. Registre as respostas do ar zero estável como Z_{NO}, Z_{NO_x} e Z_{NO₂}.

3.1.5.8 Preparação das curvas de calibração de NO e NO_x.

3.1.5.8.1 Ajuste do controle de *span* de NO. Ajuste o fluxo de NO do cilindro de NO padrão para gerar uma concentração de 80% do limite superior da faixa (LSF) do intervalo de NO. Esta concentração exata de NO é calculada a partir de:

$$[NO]_{COL} = \frac{Q_{NOx} [NO]_{PAD}}{Q_{NO} + Q_O + Q_D}$$

Equação 9

Onde:

[NO]_{COL} = concentração de NO diluído no tubo de distribuição, ppm.

Amostre esta concentração do NO até que as respostas do NO e do NO_x se estabilizem. Ajuste o controle de *span* de NO para obter uma resposta do registrador como indicado abaixo:

Resposta do gravador (escala de porcentagem) =

$$\left(\frac{[NO]_{COL}}{LSF} \times 100 \right) + Z_{NO}$$

Equação 10

Onde:

LSF = limite nominal da faixa superior do canal NO, ppm.

Nota: Alguns analisadores podem ter controles de *span* separados para NO, NO_x e NO₂. Outros analisadores podem ter controles de *span* separados apenas para NO e NO_x, enquanto outros ainda podem ter apenas um controle de *span* comum a todos os três canais. Quando apenas um controle de *span* está disponível, o ajuste de *span* é feito no canal NO do analisador.

Se for necessário um ajuste substancial do controle de *span* de NO, pode ser necessário verificar novamente os ajustes de zero e *span* repetindo as etapas 3.1.5.7 e 3.1.5.8.1. Registre a concentração de NO e a resposta NO do analisador.

3.1.5.8.2 Ajuste do controle de *span* de NO_x. Ao ajustar o controle de *span* de NO_x do analisador, a presença de qualquer impureza NO₂ no cilindro padrão NO deve ser levada em consideração. A concentração exata de NO_x é calculada a partir de:

$$[NO_x]_{COL} = \frac{Q_{NO} \times ([NO]_{PAD} + [NO_2]_{IMP})}{Q_{NO} + Q_O + Q_D}$$

Equação 11

Onde:

$[NO_x]_{COL}$ = concentração diluída de NO_x no tubo de distribuição, ppm;

$[NO_2]_{IMP}$ = concentração de impureza de NO_2 no cilindro padrão de NO , ppm;

Ajuste o controle de span de NO_x para obter uma resposta do registrador como indicado abaixo:

Resposta do gravador (escala de porcentagem) =

$$\left(\frac{[NO_x]_{COL}}{LSF} \times 100 \right) + Z_{NO_x}$$

Equação 12

Nota: Se o analisador tiver apenas um controle de span, o ajuste de span é feito no canal NO e nenhum ajuste adicional é feito aqui para NO_x .

Se for necessário um ajuste substancial do controle do span de NO_x , pode ser necessário verificar novamente os ajustes de zero e span repetindo os passos 3.1.5.7 e 3.1.5.8.2. Registre a concentração de NO_x e a resposta NO_x do analisador.

3.1.5.8.3 Gere várias concentrações adicionais (pelo menos cinco pontos espaçados uniformemente na escala restante são sugeridos para verificar a linearidade) diminuindo a Q_{NO} ou aumentando a Q_D . Para cada concentração gerada, calcule as concentrações exatas de NO e NO_x usando as equações (9) e (11), respectivamente. Registre as respostas NO e NO_x do analisador para cada concentração. Plote as respostas do analisador versus as respectivas concentrações calculadas de NO e NO_x e desenhe ou calcule as curvas de calibração de NO e NO_x . Para calibrações subsequentes onde a linearidade pode ser assumida, essas curvas podem ser verificadas com uma calibração de dois pontos consistindo de um ponto zero de ar e concentrações de NO e NO_x de aproximadamente 80% do LSF.

3.1.5.9 Preparação da curva de calibração de NO_2 .

3.1.5.9.1 Assumindo que o zero de NO_2 foi ajustado apropriadamente durante a amostragem de ar zero no passo 3.1.5.7, ajuste Q_0 e Q_D como determinado na Seção 3.1.4.2. Ajuste a Q_{NO} para gerar uma concentração de NO próxima a 90% do LSF do intervalo NO . Amostre esta concentração de NO até que as respostas do NO e do NO_x se estabilizem. Usando a curva de calibração do NO obtida na Seção 3.1.5.8, meça e registre a concentração de NO como $[NO]_{orig}$. Usando a curva de calibração de NO_x obtida na Seção 3.1.5.8, meça e registre a concentração de NO_x como $[NO_x]_{orig}$.

3.1.5.9.2 Ajuste o gerador de O_3 para gerar O_3 suficiente para produzir uma diminuição na concentração de NO equivalente a aproximadamente 80% do LSF da faixa de NO_2 . A diminuição não deve exceder 90% da concentração de NO determinada no passo 3.1.5.9.1. Depois que as respostas do analisador se estabilizarem, registre as concentrações de NO e NO_x resultantes como $[NO]_{res}$ e $[NO_x]_{res}$.

3.1.5.9.3 Calcule a concentração de NO_2 resultante como:

$$[NO_2]_{COL} = [NO]_{orig} - [NO]_{res} + \frac{Q_{NO} \times [NO_2]_{IMP}}{Q_{NO} + Q_0 + Q_D}$$

Equação 13

Onde:

$[NO_2]_{COL}$ = concentração diluída de NO_2 no tubo de distribuição, ppm;

$[NO]_{orig}$ = concentração original de NO , antes da adição de O_3 , ppm;

$[NO]_{res}$ = concentração de NO restante após adição de O_3 , ppm.

Ajuste o controle de span de NO_2 para obter uma resposta do registrador como indicado abaixo:

Resposta do gravador (escala de porcentagem) =

$$\left(\frac{[NO_2]_{COL}}{LSF} \times 100 \right) + Z_{NO_2}$$

Equação 14

Nota: Se o analisador tiver apenas um ou dois controles de amplitude, os ajustes de amplitude são feitos no canal NO ou nos canais NO e NO_x e nenhum ajuste adicional é feito aqui para NO_2 .

Se for necessário um ajuste substancial do controle de faixa de NO_2 , pode ser necessário verificar novamente os ajustes de zero e span repetindo as etapas 3.1.5.7 e 3.1.5.9.3. Registre a concentração de NO_2 e as respostas correspondentes do analisador NO_2 e NO_x .

3.1.5.9.4 Mantendo a mesma Q_{NO} , Q_O e Q_D como na Seção 3.1.5.9.1, ajuste o gerador de ozônio para obter várias outras concentrações de NO_2 sobre a faixa de NO_2 (pelo menos cinco pontos espaçados uniformemente na escala restante são sugeridos). Calcule cada concentração de NO_2 usando a equação (13) e registre as respostas correspondentes do analisador NO_2 e NO_x . Plote as respostas de NO_2 do analisador versus as correspondentes concentrações calculadas de NO_2 e desenhe ou calcule a curva de calibração de NO_2 .

3.1.5.10 Determinação da eficiência do conversor.

3.1.5.10.1 Para cada concentração de NO_2 gerada durante a preparação da curva de calibração do NO_2 (ver Seção 3.1.5.9) calcule a concentração de NO_2 convertida de:

$$[NO_2]_{CONV} = [NO]_{COL} \cdot ([NO]_{orig} - [NO]_{res})$$

Equação 15

Onde:

$[NO_2]_{CONV}$ = concentração de NO_2 convertido, ppm;

$[NO_x]_{orig}$ = concentração original de NO_x antes da adição de O_3 , ppm;

$[NO_x]_{res}$ = concentração de NO_x restante após a adição de O_3 , ppm.

Plote no gráfico $[NO_2]_{CONV}$ (eixo y) versus $[NO_2]_{COL}$ (eixo x) e desenhe ou calcule a curva de eficiência do conversor. A inclinação da curva vezes 100 é a eficiência média do conversor, EC. A eficiência média do conversor deve ser maior que 96%; se for menor que 96%, substitua ou conserte o conversor.

3.2 Alternativa B - dispositivo de permeação de NO_2 .

Equipamentos principais necessários:

- Gerador estável de O_3 .
- Analisador de $NO/NO_x/NO_2$ de quimiluminescência com registradores.
- Padrão de concentração de NO .
- Padrão de concentração de NO_2 .

3.2.1 Princípio. Atmosferas contendo concentrações precisamente conhecidas de dióxido de nitrogênio são geradas por meio de um dispositivo de permeação. O dispositivo de permeação emite NO₂ a uma taxa constante conhecida, desde que a temperatura do dispositivo seja mantida constante ($\pm 0,1$ °C) e o dispositivo tenha sido calibrado com precisão à temperatura de utilização. O NO₂ emitido do dispositivo é diluído com ar zero para produzir concentrações de NO₂ adequadas para a calibração do canal de NO₂ do analisador NO/NO_x/NO₂. Um padrão de concentração de NO é usado para calibração dos canais NO e NO_x do analisador.

3.2.2 Dispositivo. Um sistema típico adequado para gerar as concentrações necessárias de NO e NO₂ é mostrado na Figura 2. Todas as conexões entre os componentes a jusante do dispositivo de permeação devem ser de vidro, Teflon® ou outro material não reativo.

3.2.2.1 Controladores de vazão de ar. Dispositivos capazes de manter vazões de ar constantes dentro de $\pm 2\%$ da vazão necessária.

3.2.2.2 Controlador de vazão de NO. Um dispositivo capaz de manter vazões constantes de NO dentro de $\pm 2\%$ da vazão exigida. As partes componentes em contato com o NO devem ser de material não reativo.

3.2.2.3 Medidores de vazão de ar. Medidores de vazão calibrados capazes de medir e monitorar vazões de ar com uma precisão de $\pm 2\%$ da vazão medida.

3.2.2.4 Medidor de vazão de NO. Um medidor de vazão calibrado capaz de medir e monitorar vazões de NO com uma precisão de $\pm 2\%$ da vazão medida. (Rotômetros foram relatados por operar de forma não confiável ao medir baixos fluxos de NO e não são recomendados).

3.2.2.5 Regulador de pressão para o cilindro padrão de NO. Este regulador deve ter diafragma e peças internas não reativas e uma pressão de entrega adequada.

3.2.2.6 Secador. Purificador para remover a umidade do sistema de ar do dispositivo de permeação. O uso do secador é opcional com dispositivos de permeação de NO₂ não sensíveis à umidade. Consulte as instruções do fornecedor para uso do dispositivo de permeação.

3.2.2.7 Câmara de temperatura constante. Câmara capaz de alojar o dispositivo de permeação de NO₂ e de manter a sua temperatura dentro de $\pm 0,1$ °C.

3.2.2.8 Dispositivo de medição de temperatura. Dispositivo capaz de medir e monitorar a temperatura do dispositivo de permeação de NO₂ com uma precisão de $\pm 0,05$ °C.

3.2.2.9 Válvulas. Uma válvula pode ser usada como mostrado na Figura 2 para desviar o NO₂ do dispositivo de permeação quando ar zero ou NO é necessário no coletor. Uma segunda válvula pode ser usada para desviar o fluxo de NO quando ar zero ou NO₂ é necessário no coletor.

As válvulas devem ser feitas de vidro, Teflon® ou outro material não reativo.

3.2.2.10 Câmara de mistura. Uma câmara construída em vidro, Teflon® ou outro material não reativo e projetada para permitir mistura completa de fluxos de gás poluente e ar diluente.

3.2.2.11 Tubo de distribuição de saída. O tubo de distribuição deve ser construído em vidro, Teflon® ou outro material não reativo e deve ter diâmetro suficiente para garantir uma queda de pressão insignificante na conexão do analisador. O sistema deve ter um respiro projetado para garantir a pressão atmosférica no coletor e evitar que o ar ambiente entre no coletor.

3.2.3 Reagentes.

3.2.3.1 Padrões de calibração. Padrões de calibração são necessários para NO e NO₂. O padrão de referência para a calibração pode ser um padrão NO ou NO₂ e deve ser

rastreável a um padrão certificado. O padrão NO ou NO₂ selecionado como padrão de referência deve ser usado para certificar o outro padrão para garantir a consistência entre os dois padrões.

3.2.3.1.1 Padrão de concentração de NO₂. Um dispositivo de permeação adequado para gerar concentrações de NO₂ nas vazões necessárias ao longo do intervalo de concentração necessário. Se o dispositivo de permeação for usado como padrão de referência, ele deverá ser rastreável conforme especificado em 3.2.3.1. Se um cilindro NO for usado como padrão de referência, o dispositivo de permeação de NO₂ deve ser certificado a partir do cilindro. O uso do dispositivo de permeação deve estar em estrita conformidade com as instruções fornecidas com o dispositivo.

3.2.3.1.2 Padrão de concentração de NO. Cilindro de gás contendo 50 a 100 ppm de NO em N₂ com menos de 1 ppm de NO₂. Se este cilindro for usado como padrão de referência, o cilindro deve ser rastreável, conforme especificado em 3.2.3.1. Se um dispositivo de permeação de NO₂ for usado como padrão de referência, o cilindro de NO deve ser certificado a partir do dispositivo de permeação. O cilindro deve ser recertificado regularmente conforme determinado pelo programa local de controle de qualidade.

3.2.3.2 Ar zero. Ar, livre de contaminantes que possam reagir com NO ou NO₂ ou causar uma resposta detectável no analisador NO/NO_x/NO₂. Ao usar dispositivos de permeação que são sensíveis à umidade, o ar que passa pelo dispositivo de permeação deve estar seco para evitar reações de superfície no dispositivo. Consulte as instruções do fornecedor para uso do dispositivo de permeação.

3.2.4 Procedimento.

3.2.4.1 Monte o aparelho de calibração como o modelo mostrado na Figura 2.

3.2.4.2 Certifique-se de que todos os medidores de vazão sejam calibrados sob as condições de uso contra um padrão confiável, como um medidor de bolhas de sabão ou um medidor de teste úmido. Todas as vazões volumétricas devem ser corrigidas para 25 °C e 760 mmHg.

3.2.4.3 Instale o dispositivo de permeação na câmara de temperatura constante. Forneça um pequeno fluxo de ar fixo (200-400 cm³/min) em todo o dispositivo. O dispositivo de permeação deve sempre ter um fluxo de ar contínuo através dele para evitar um grande acúmulo de NO₂ no sistema e um conseqüente período de reestabilização. Registre a vazão como Q_P. Deixe o dispositivo estabilizar na temperatura de calibração por pelo menos 24 horas. A temperatura deve ser ajustada e controlada a ±0,1 °C ou menos da temperatura de calibração, conforme monitorado com o dispositivo de medição de temperatura.

3.2.4.4 Devem ser tomadas precauções para remover o O₂ e outros contaminantes do regulador de pressão de NO e do sistema de distribuição antes do início da calibração, para evitar qualquer conversão do padrão NO para NO₂. Não fazer isso pode causar erros significativos na calibração. Esse problema pode ser minimizado da seguinte forma:

1) Evacuando cuidadosamente o regulador, quando possível, após o regulador ter sido conectado ao cilindro e antes de abrir a válvula do cilindro;

2) Lavando completamente o regulador e o sistema de distribuição com NO após abrir a válvula do cilindro;

3) Não remover o regulador do cilindro entre calibrações, a menos que seja absolutamente necessário.

3.2.4.5 Selecione a faixa de operação do analisador NO/NO_x/NO₂ a ser calibrado. Para obter precisão e exatidão máximas para a calibração do NO₂, todos os três canais do analisador devem ser ajustados para o mesmo intervalo. Se a operação dos canais NO e NO_x em faixas mais altas for desejada, recomenda-se a recalibração subsequente dos canais NO e NO_x nas faixas mais altas.

Nota: Alguns modelos de analisador podem exigir faixas idênticas para NO, NO_x e NO₂ durante a operação do analisador.

3.2.4.6 Conecte o(s) cabo(s) de saída do gravador do analisador NO/NO_x/NO₂ aos terminais de entrada do(s) registrador(es). Todos os ajustes no analisador devem ser realizados com base nas leituras apropriadas dos registros. As referências às respostas do analisador nos procedimentos abaixo referem-se às respostas do gravador.

3.2.4.7 Mude a válvula para ventilar o fluxo do dispositivo de permeação e ajuste a vazão de ar do diluente, Q_D, para fornecer ar zero no tubo de distribuição. O fluxo de ar total deve exceder a demanda total do(s) analisador(es) conectado(s) ao tubo de distribuição para assegurar que nenhum ar ambiente seja puxado para dentro da ventilação do coletor. Deixe o analisador para amostrar ar zero até obter respostas estáveis de NO, NO_x e NO₂. Após as respostas terem estabilizado, ajuste o(s) controle(s) de zero do analisador.

Nota: Alguns analisadores podem ter controles de zero separados para NO, NO_x e NO₂. Outros analisadores podem ter controles de zero separados apenas para NO e NO_x, enquanto outros ainda podem ter apenas um controle comum zero para todos os três canais.

Recomenda-se compensar os ajustes de zero do analisador em +5% da escala para facilitar a observação da variação negativa do zero. Registre as respostas do ar zero estável como Z_{NO}, Z_{NO_x} e Z_{NO₂}.

3.2.4.8 Preparação das curvas de calibração de NO e NO_x.

3.2.4.8.1 Ajuste do controle de span de NO. Ajuste o fluxo de NO do cilindro de NO padrão para gerar uma concentração de 80% do limite superior da faixa (LSF) do intervalo de NO. Esta concentração exata de NO é calculada a partir de:

$$[NO]_{COL} = \frac{Q_{NOx} [NO]_{PAD}}{Q_{NO} + Q_D}$$

Equação 16

Onde:

[NO]_{COL} = concentração de NO diluído no tubo de distribuição, ppm;

Q_{NO} = Vazão de NO, cm³/min;

[NO]_{PAD} = concentração do padrão de NO não diluído, ppm;

Q_D = vazão de ar diluente, cm³/min.

Amostre esta concentração do NO até que as respostas do NO e do NO_x se estabilizem. Ajuste o controle de *span* de NO para obter uma resposta do registrador como indicado abaixo:

Resposta do gravador (escala%) =

$$\left(\frac{[NO]_{COL}}{LSF} \times 100 \right) + Z_{NO}$$

Equação 17

$$\left(\frac{[NO_x]_{COL}}{LSF} \times 100 \right) + Z_{NOx}$$

Equação 18

Onde:

LSF = limite superior da faixa nominal do canal NO, ppm.

Nota: Alguns analisadores podem ter controles de span separados para NO, NO_x e NO₂. Outros analisadores podem ter controles de span separados apenas para NO e NO_x, enquanto outros ainda podem ter apenas um controle de amplitude comum a todos os três canais. Quando apenas um controle de span está disponível, o ajuste de span é feito no canal NO do analisador.

Se for necessário um ajuste substancial do controle de span NO, pode ser necessário verificar novamente os ajustes de zero e span repetindo as etapas 3.2.4.7 e 3.2.4.8.1. Registre a concentração de NO e a resposta NO do analisador.

3.2.4.8.2 Ajuste do controle de span de NO_x. Ao ajustar o controle de span NO_x do analisador, a presença de qualquer impureza NO₂ no cilindro padrão NO deve ser levada em consideração. A concentração exata de NO_x é calculada a partir de:

$$[NO_x]_{COL} = \frac{Q_{NO} \times ([NO]_{PAD} + [NO_2]_{IMP})}{Q_{NO} + Q_D}$$

Equação 19

Onde:

[NO_x]_{COL} = concentração diluída de NO_x no tubo de distribuição, ppm;

[NO₂]_{IMP} = concentração de impureza de NO₂ no cilindro padrão de NO, ppm;

Ajuste o controle de *span* de NO_x para obter uma resposta do registrador como indicado abaixo:

Resposta do gravador (escala de porcentagem) =

$$\left(\frac{[NO_x]_{COL}}{LSF} \times 100 \right) + Z_{NOx}$$

Equação 20

Nota: Se o analisador tiver apenas um controle de *span*, o ajuste de span é feito no canal NO e nenhum ajuste adicional é feito aqui para NO_x.

Se for necessário um ajuste substancial do controle de *span* de NO_x, pode ser necessário verificar novamente os ajustes de zero e span repetindo as etapas 3.2.4.7 e 3.2.4.8.2. Registre a concentração de NO_x e a resposta NO_x do analisador.

3.2.4.8.3 Gerar várias concentrações adicionais (pelo menos cinco pontos espaçados uniformemente na escala restante são sugeridos para verificar a linearidade) diminuindo a Q_{NO} ou aumentando a Q_D. Para cada concentração gerada, calcule as concentrações exatas de NO e NO_x usando as equações (16) e (19), respectivamente. Registre as respostas NO e NO_x do analisador para cada concentração. Plote as respostas do analisador *versus* as respectivas concentrações calculadas de NO e NO_x e desenhe ou calcule as curvas de calibração de NO e NO_x. Para calibrações subsequentes em que a linearidade possa ser assumida, essas curvas podem ser verificadas com uma calibração de dois pontos consistindo de um ponto zero e concentrações de NO e NO_x de aproximadamente 80% do LSF.

3.2.4.9 Preparação da curva de calibração de NO₂.

3.2.4.9.1 Remova o fluxo de NO. Assumindo que o zero de NO₂ foi ajustado corretamente durante a amostragem de zero ar na etapa 3.2.4.7, mude a válvula para fornecer NO₂ no distribuidor de saída.

3.2.4.9.2 Ajuste a Q_D para gerar uma concentração de NO_2 de aproximadamente 80% do LSF da faixa de NO_2 . A vazão de ar total deve exceder a demanda do(s) analisador(es) sob calibração. A concentração real de NO_2 é calculada a partir de:

$$[NO_2]_{COL} = \frac{R \times K}{Q_P + Q_D}$$

Equação 21

Onde:

$[NO_2]_{COL}$ = concentração de NO_2 diluída no tubo de distribuição, ppm;

R = taxa de permeação, $\mu g/min$;

K = 0,532 $\mu L NO_2/\mu g NO_2$ (a 25 °C e 760 mmHg);

Q_P = vazão de ar através do dispositivo de permeação, cm^3/min ;

Q_D = vazão de ar diluente, cm^3/min .

Amostre esta concentração de NO_2 até que as respostas NO_x e NO_2 tenham estabilizado. Ajuste o controle de amplitude do NO_2 para obter uma resposta do registrador conforme indicado abaixo:

$$\left(\frac{[NO_2]_{COL}}{LSF} \times 100 \right) + Z_{NO_2}$$

Equação 22

Nota: Se o analisador tiver apenas um ou dois controles de span, os ajustes de span são feitos no canal NO ou nos canais NO e NO_x e nenhum ajuste adicional é feito aqui para NO_2 .

Se for necessário um ajuste substancial do controle de amplitude do NO_2 , pode ser necessário verificar novamente os ajustes de zero e span repetindo as etapas 3.2.4.7 e 3.2.4.9.2. Registre a concentração de NO_2 e a resposta NO_2 do analisador. Usando a curva de calibração de NO_x obtida no passo 3.2.4.8, meça e registre a concentração de NO_x como $[NO_x]_M$.

3.2.4.9.3 Ajuste a Q_D para obter várias outras concentrações de NO_2 na faixa de NO_2 (pelo menos cinco pontos espaçados uniformemente na escala restante são sugeridos). Calcule cada concentração de NO_2 usando a equação (21) e registre as respostas correspondentes do analisador NO_2 e NO_x . Plote as respostas de NO_2 do analisador *versus* as correspondentes concentrações calculadas de NO_2 e desenhe ou calcule a curva de calibração de NO_2 .

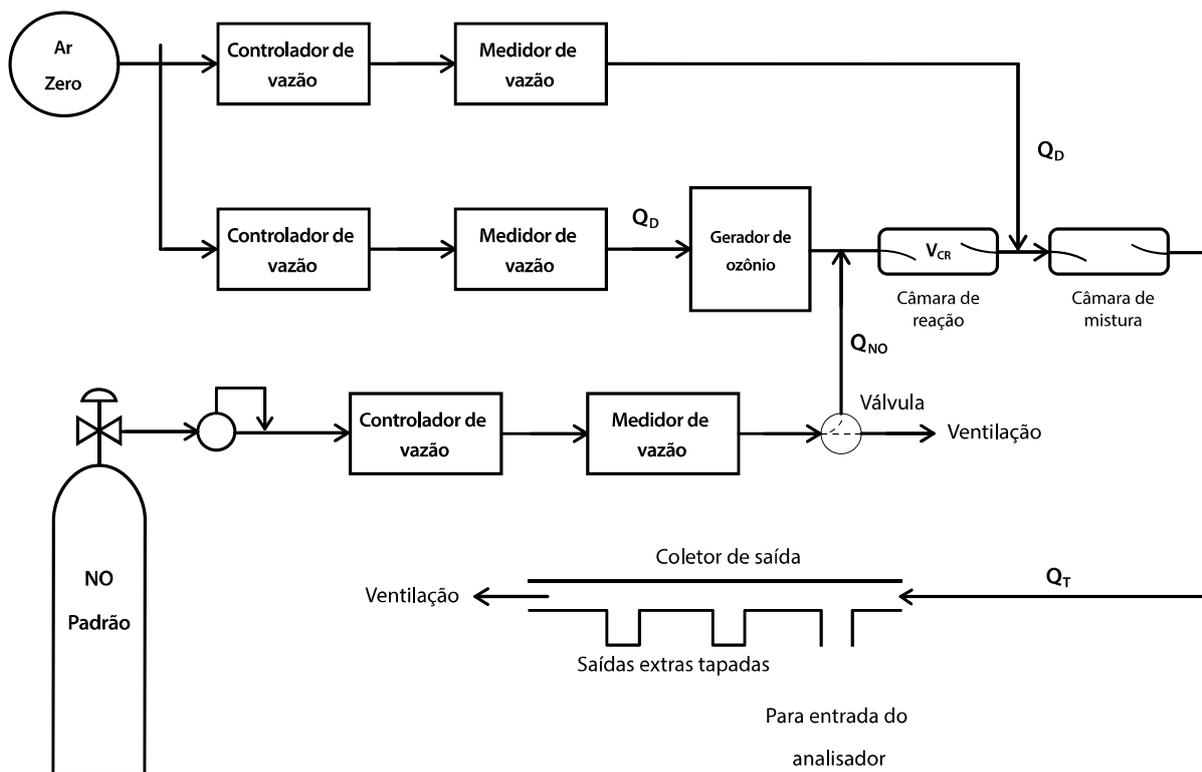
3.2.4.10 Determinação da eficiência do conversor.

3.2.4.10.1 Plote $[NO_x]_M$ (eixo y) *versus* $[NO_2]_{COL}$ (eixo x) e desenhe ou calcule a curva de eficiência do conversor. A inclinação da curva vezes 100 é a eficiência média do conversor, EC. A eficiência média do conversor deve ser maior que 96%; se for menor que 96%, substitua ou conserte o conversor.

4. Frequência de calibração

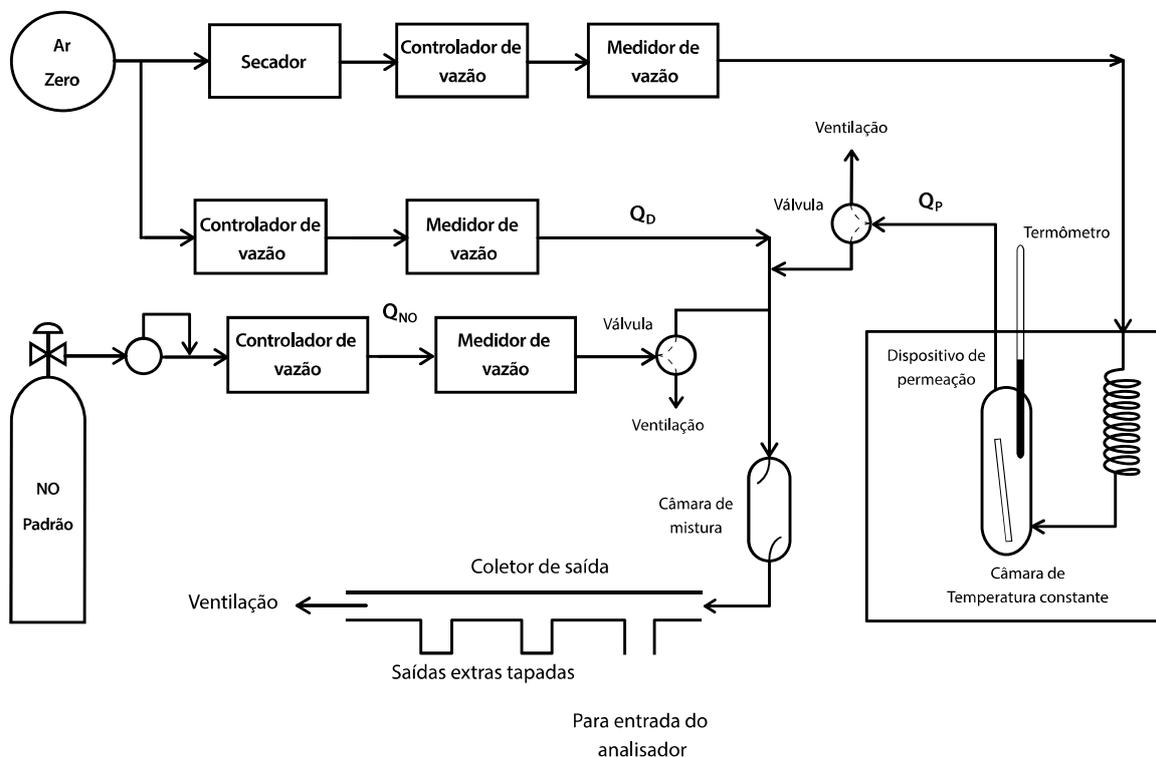
4.1 A frequência de calibração, bem como o número de pontos necessários para estabelecer a curva de calibração e a frequência de outras verificações de desempenho, variarão de um analisador para outro. O programa de controle de qualidade do usuário deve fornecer diretrizes para o estabelecimento inicial dessas variáveis e para posterior alteração à medida que a experiência operacional é acumulada. Os fabricantes de analisadores devem incluir em seus manuais de instruções/operações informações e orientações sobre essas variáveis e sobre outros assuntos de operação, calibração e controle de qualidade.

Figura 1 - Diagrama esquemático de um sistema típico de calibração TFG.



Fonte: Adaptado de CFR Title 40, Appendix F to Part 50, USA

Figura 2 - Diagrama esquemático de um aparelho de calibração típico usando um dispositivo de permeação de NO₂.



Fonte: Adaptado de CFR Title 40, Appendix F to Part 50, USA

5. Referências

5.1 Title 40, Appendix F to Part 50—Measurement Principle and Calibration Procedure for the Measurement of Nitrogen Dioxide in the Atmosphere (Gas Phase Chemiluminescence) – Code of Federal Regulations, USA.

ANEXO F - Método de Referência Manual para a Determinação do Chumbo nas Partículas Totais em Suspensão (Pb-PTS)

1. Escopo e Aplicabilidade

O Pb-PTS é coletado por 24 horas em um filtro PTS, conforme descrito no Anexo B - Método de Referência para a Determinação de Partículas Totais em Suspensão (PTS) na Atmosfera (Método AGV). Este método é utilizado para a análise de Pb de filtros PTS por Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) usando um banho ultrassônico aquecido com ácido nítrico (HNO_3) e ácido clorídrico (HCl) ou um digestor de bloco aquecido (bloco quente) com HNO_3 para extração de filtro.

Este método é baseado no método 6020A - Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente (US EPA, 2007), do Office of Solid Waste (SW-846) da US-EPA. A redação em certas seções deste método é parafraseada ou transcrita diretamente do Método 6020A.

1.1 ICP-MS é aplicável para a determinação em níveis inferiores a $\mu\text{g}/\text{mL}$ de Pb em uma ampla variedade de matrizes. Os resultados relatados para fins de monitoramento ou conformidade são calculados em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em condições locais (CL). Este procedimento descreve um método para a extração ácida de Pb em material particulado coletado em filtros de fibra de vidro ou quartzo e medição do Pb extraído usando ICP-MS.

1.2 Devido às variações na abundância isotópica de Pb, o valor para Pb total deve ser baseado na soma das intensidades de sinal para massas isotópicas 206, 207 e 208. A maioria dos pacotes de software de instrumentos são capazes de somar as intensidades do sinal isotópico primário automaticamente.

1.3 O ICP-MS requer o uso de um padrão interno. Para a determinação de Pb os padrões internos ^{115}In (índio), ^{165}Ho (hólmio) e ^{209}Bi (bismuto) são recomendados.

1.4 A utilização deste método é restrita ao uso, ou sob supervisão, de pessoal de laboratório devidamente treinado e experiente. Os requisitos incluem treinamento e experiência em preparação de amostras inorgânicas, incluindo extração ácida, e também conhecimento no reconhecimento e na correção de interferências espectrais, químicas e físicas na ICP-MS.

2. Resumo do Método

2.1 Este método descreve a extração ácida de Pb em material particulado coletado em filtros de ar ambiente de fibra de vidro ou quartzo com subsequente medição de Pb por ICP-MS. As estimativas do Limite de Detecção do Método (LDM) ou a sensibilidade do método são fornecidas nos Quadros 2 e 4 e determinadas usando filtros ou tiras de filtro com Pb analisados de acordo com a orientação fornecida no método 40 CFR 136, Apêndice B - Determinação e Procedimentos para a Determinação do Limite de Detecção do Método - Revisão 1.1. O intervalo analítico do método é de $0,00024 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $0,60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e baseia-se nos padrões de curva de calibração baixa e alta e em um volume de amostra de filtro nominal de 2.000 m^3 .

2.2 Este método inclui dois métodos de extração. No primeiro método, uma solução de HNO_3 e HCl é adicionada aos filtros ou tiras de filtro em tubos de digestão plásticos e os tubos são colocados em um banho ultrassônico aquecido, por uma hora, para facilitar a extração de Pb. Após ultrasonicação, as amostras são levadas a um volume final de 40 mL, misturadas com vortex ou agitadas vigorosamente, e centrifugadas antes de serem tomadas alíquotas para análise de ICP-MS. No segundo método, uma solução de HNO_3 diluído é adicionada às tiras de filtro em tubos de digestão de plástico e os tubos colocados no digestor de bloco quente. A tira do filtro é completamente coberta pela solução. Os tubos são cobertos com vidros de relógio de polipropileno e refluídos. Após refluxo, as amostras são diluídas para um volume final de 50 mL com água reagente e misturadas antes da análise.

2.3 Padrões de calibração e padrões de verificação são preparados para corresponder à matriz da composição ácida das amostras. A análise do ICP-MS é então realizada. Com este método, as amostras são primeiro aspiradas e o aerossol assim criado é transportado por um fluxo de gás argônio na tocha de plasma. Os íons produzidos (por exemplo, Pb^{+1}) no plasma são extraídos através de uma interface de vácuo diferencialmente bombeada e são separados com base na sua razão de massa/carga. Os íons são quantificados por um multiplicador de elétrons de canal ou um detector de Faraday e o sinal coletado é processado pelo software do instrumento. Interferências devem ser avaliadas e corrigidas, se presentes.

3. Definições

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas;

A.D. – Água Deionizada;

BR - Branco do Reagente;

CAL - Padrão de Calibração;

CB - Calibração de Branco;

CCB - Calibração Contínua de Branco;

CIB - Calibração Inicial de Branco;

DPR - Desvio Padrão Relativo;

FISPOQ - Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos;

HCl - Ácido Clorídrico;

HNO₃ - Ácido Nítrico;

ICP-MS - Espectrômetro de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente;

LDM - Limite de Detecção de Método;

MRC - Material de Referência Certificado;

Pb - Chumbo Elementar;

PBR - Pico em Branco do Reagente;

VCC - Verificação Contínua de Calibração;

VIC - Verificação Inicial de Calibração;

VLIC - Verificação do Limite Inferior de Calibração, serve como o VIC de nível inferior e VCC de nível inferior;

v/v - Relação Volume para Volume.

4. Interferências

4.1 Reagentes, material de vidro, material plástico e outros equipamentos de processamento de amostras podem produzir artefatos e/ou interferências na análise da amostra. Se os brancos do reagente, do filtro ou do controle de qualidade produzirem resultados acima do limite de detecção, a fonte de contaminação deve ser identificada. Todos os recipientes e reagentes utilizados no processamento das amostras devem ser verificados quanto à contaminação antes da extração e análise da amostra. Os reagentes devem ser diluídos para coincidir com a concentração final dos extratos e analisados para Pb. O material de laboratório deve ser enxaguado com solução ácida diluída e a solução analisada. Uma vez que um reagente ou artigo de laboratório (como tubos de extração) de um fabricante tenha sido examinado com sucesso, não é necessária triagem adicional a menos que haja suspeita de contaminação.

4.2 Interferências elementares isobáricas no ICP-MS são causadas por isótopos de diferentes elementos formando íons atômicos com a mesma relação massa-carga nominal (m/z) da espécie de interesse. Não há espécies encontradas no ar ambiente que resultem em interferência isobárica com os três isótopos de Pb (206, 207 e 208) sendo medidos. Interferências poliatômicas ocorrem quando dois ou mais elementos se combinam para formar um íon com a mesma razão massa-carga que o isótopo sendo medido. Pb não está sujeito à interferência de íons poliatômicos comuns e nenhuma correção é necessária.

4.3 A distribuição de isótopos de Pb não é constante. A análise do Pb total deve ser baseada na soma das intensidades do sinal para as massas isotópicas 206, 207 e 208. Na maioria dos casos, o *software* do instrumento pode realizar a soma automaticamente.

4.4 As interferências físicas estão associadas aos processos de nebulização e transporte da amostra, bem como às eficiências de transmissão iônica. Os sólidos dissolvidos podem se depositar na ponta de um nebulizador pneumático e nos escumadores de interface do ICP-MS. Os processos de nebulização e transporte podem ser afetados se um componente da matriz causar uma alteração na tensão superficial ou na viscosidade. Alterações na composição da matriz podem causar supressão significativa ou melhoria do sinal. Essas interferências são compensadas pelo uso de padrões internos. A diluição da amostra reduzirá os efeitos de altos níveis de sais dissolvidos, mas os padrões de calibração devem ser preparados no meio de extração e diluídos apropriadamente.

4.5 As interferências de memória estão relacionadas ao transporte de amostra e resultam quando há transferência de uma amostra para a próxima. Estes efeitos de memória dependem tanto do analito medido como da matriz da amostra e podem ser minimizados por meio da utilização de tempos de enxaguamento adequados.

5. Cuidados de Saúde e Segurança

5.1 A toxicidade ou carcinogenicidade dos reagentes utilizados neste método não foi totalmente estabelecida. Cada produto químico deve ser considerado um risco potencial à saúde e a exposição a esses compostos deve ser tão baixa quanto razoavelmente possível. Cada laboratório é responsável por manter um arquivo atualizado com as normas relacionadas ao manuseio seguro dos produtos químicos especificados neste método. Um arquivo de referência de Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) deve estar disponível para todo o pessoal envolvido na análise química. Especificamente, o HNO_3 concentrado apresenta vários perigos e é moderadamente tóxico e extremamente irritante para a pele e membranas mucosas. Use este reagente em um exaustor sempre que possível e se ocorrer contato com os olhos ou a pele, lave com grandes volumes de água. Use sempre óculos de segurança ou uma proteção para área dos olhos, roupas de proteção e observe a mistura adequada ao trabalhar com esses reagentes.

5.2 HNO_3 e HCl concentrados são moderadamente tóxicos e extremamente irritantes para a pele. Use esses reagentes em um exaustor e, se ocorrer contato com os olhos e a pele, lave com grandes volumes de água. Use sempre óculos de segurança ou um protetor para área dos olhos ao trabalhar com esses reagentes. O reagente desse procedimento que requer maior cuidado é o HNO_3 , que por ser um agente oxidante forte e corrosivo, requer proteção dos olhos, pele e roupas. Itens a serem usados durante o uso deste reagente incluem:

1. Óculos de segurança (ou óculos de segurança com proteções laterais),
2. Luvas de borracha resistentes aos ácidos, e
3. Uma roupa protetora, como um avental de laboratório. HNO_3 derramado em roupas irá destruir o tecido; contato com a pele embaixo resultará em queimadura.

Também é essencial que uma fonte de lavagem ocular ou um frasco de lavagem ocular esteja disponível durante a execução deste método. Um frasco para lavagem dos olhos tem

um bico que cobre o olho. Se ácido ou qualquer outro corrosivo entrar no olho, a água nesta garrafa é esguichada no olho para lavar o material nocivo. A lavagem dos olhos deve ser realizada com grandes quantidades de água imediatamente após a exposição. Ajuda médica deve ser procurada imediatamente após a lavagem. Se qualquer ácido, mas especialmente HNO_3 , for derramado sobre a pele, lave imediatamente com grandes quantidades de água. A atenção médica não é necessária, a menos que a queimadura pareça ser significativa. Mesmo após a lavagem e secagem, o HNO_3 pode deixar a pele levemente marrom; isso vai curar e desaparecer com o tempo.

5.3 Sais de Pb e soluções de Pb são tóxicas. Deve-se tomar muito cuidado para garantir que as amostras e os padrões sejam manuseados adequadamente; Lave bem as mãos após o manuseio.

5.4 Devem ser tomados cuidados ao usar o banho ultrassônico e o digestor de bloco quente, pois eles podem causar queimaduras leves. Os usuários devem consultar as orientações de segurança fornecidas pelo fabricante de seus equipamentos específicos.

5.5 As fontes de plasma analítico emitem radiação de radiofrequência, além de intensa radiação ultravioleta (UV). Precauções adequadas devem ser tomadas para proteger o pessoal de tais perigos. O plasma indutivamente acoplado só deve ser visto com proteção adequada dos olhos contra as emissões de UV.

6. Equipamentos

6.1 ICP-MS. O sistema deve ser capaz de fornecer resolução melhor ou igual a 1,0 unidade de massa atômica (uma) a 10% de altura do pico. O sistema deve ter um intervalo de massa de pelo menos 7 a 240 uma que permita a aplicação da técnica do padrão interno. Para a medição de Pb, um instrumento com uma célula de colisão ou reação não é necessário.

6.2 Equipamento de Extração Ultrassônica.

6.2.1 Banho ultrassônico aquecido capaz de manter uma temperatura de 80 °C. O banho ultrassônico deve atender aos seguintes critérios de desempenho:

1. Corte uma tira de folha de alumínio quase na largura do tanque e o dobro da profundidade.

2. Ligue o banho de ultrassom e abaixe a folha no banho verticalmente até quase tocar o fundo do tanque e segure por 10 segundos.

3. Retire a película do depósito e observe a distribuição das perfurações e dos pequenos furos. Os recortes devem ser bem distribuídos uniformemente. A distribuição uniforme das indentações indica que o banho ultrassônico é aceitável para uso.

6.2.2 Centrífuga de laboratório.

6.2.3 Misturador Vortex, Misturador Vortex Digital.

6.3 Bloco Digestor.

6.3.1 Bloco digestor capaz de manter uma temperatura de 95 °C.

6.4 Materiais e Suprimentos:

- Fornecimento de gás argônio, pureza de 99,99% ou melhor;
- Tubos de digestão plásticos com tampas roscadas para extração e armazenamento;
- Óculos descartáveis de polipropileno com nervuras (para extração de bloco aquecido);
- Pipeta, 100 μl $\pm 1\%$ de exatidão, $\leq 1\%$ DPR (precisão), com pontas descartáveis;
- Pipeta, 1000 μl , $\pm 1\%$ de exatidão, $\leq 1\%$ DPR (precisão), com pontas descartáveis;

- Pipeta, 1-10 mL $\pm 1\%$ de exatidão, $\leq 1\%$ DPR (precisão), com pontas descartáveis;
- Pipeta, 5 mL $\pm 1\%$ de exatidão, $\leq 1\%$ DPR (precisão), com pontas descartáveis;
- Pinça plástica;
- Marcador laboratorial;
- Faca de cerâmica e régua não metálica ou outras ferramentas de corte adequadas para fazer cortes retos para tiras precisamente medidas;
- Etiquetas em branco ou fita de rotulagem;
- Cilindro graduado, 1 L;
- Frasco volumétrico Classe A, 1 L;
- Sistema de água deionizada capaz de gerar água com uma resistividade de $\geq 17,9$ M Ω -cm;
- Seringas descartáveis, 10 mL, com filtros de 0,45 microns (devem ser livres de Pb);
- Garrafas de lavagem de plástico ou PTFE;
- Vidraria, Classe A - frascos volumétricos, pipetas e cilindros graduados;
- Filtros de fibra de vidro, quartzo ou PTFE do mesmo fabricante de filtros e lotes usados para coleta de amostras, para uso na determinação do LDM e para brancos de laboratório.

7. Reagentes e Padrões

7.1 Reagentes ou metais-traço de produtos químicos devem ser usados em todos os testes. Salvo indicação em contrário, pretende-se que todos os reagentes estejam em conformidade com as especificações do Comitê de Reagentes Analíticos da American Chemical Society (ACS), sempre que tais especificações estejam disponíveis.

7.2 Ácido nítrico concentrado, 67-70% ou equivalente.

7.3 Ácido clorídrico concentrado (para o método de extração ultrassônica), 33-36% ou equivalente.

7.4 Água Deionizada - Todas as referências à água deionizada no método referem-se à água deionizada com uma resistividade $\geq 17,9$ M Ω -cm.

7.5 As soluções padrão de estoque podem ser adquiridas comercialmente para cada elemento ou como uma mistura de elementos múltiplos. Padrões internos podem ser adquiridos como uma solução mista de múltiplos elementos. A data de validade do fabricante e as condições de armazenamento devem ser respeitadas.

7.5.1 Padrão de chumbo, 1000 $\mu\text{g/mL}$, rastreável, disponível comercialmente com certificado de análise.

7.5.2 Padrão de índio (In), 1000 $\mu\text{g/mL}$, rastreável, disponível comercialmente com certificado de análise.

7.5.3 Padrão de bismuto (Bi), 1000 $\mu\text{g/mL}$, disponível comercialmente com certificado de análise.

7.5.4 Padrão de hólmio (Ho), 1000 $\mu\text{g/mL}$, rastreável, disponível comercialmente com certificado de análise.

7.5.5 Padrão de chumbo de segunda origem, 1000 $\mu\text{g/mL}$, rastreável, disponível comercialmente com certificado de análise. Deve ser de um fornecedor ou lote diferente do padrão descrito em 7.5.1

7.5.6 Materiais de Referência Padrão, NIST SRM 2583, 2586, 2587 ou 1648, ou equivalente.

Nota: Os padrões internos In, Bi e Ho também podem ser adquiridos como padrões de 10

$\mu\text{g/mL}$. Os padrões de calibração são preparados diluindo os padrões de estoque para os níveis apropriados nas mesmas concentrações de ácido que no volume final da amostra. A faixa típica para padrões de calibração é de 0,001 a 2,00 $\mu\text{g/mL}$. No mínimo, a curva deve conter um padrão em branco e cinco padrões de calibração contendo Pb. Os padrões de calibração são armazenados na temperatura ambiente do laboratório. Os padrões de calibração devem ser preparados semanalmente e verificados em relação a um VCI recentemente preparado, usando uma fonte rastreável diferente dos padrões de calibração.

7.6 Padrões internos podem ser adicionados à solução de teste ou por adição na alinha. A concentração nominal para um padrão interno é de 0,010 $\mu\text{g/mL}$ (10 ppb). O bismuto (Bi) ou o hólmio (Ho) são os padrões internos preferidos para o Pb, mas o índio (In) pode ser usado no caso da amostra conter Bi e altas recuperações serem observadas.

7.7 São necessárias três soluções de laboratório para a análise: (1) O branco de calibração é usado na construção da curva de calibração e como uma verificação periódica da limpeza do sistema (CIB e CCB); (2) o branco do reagente (BR) é transportado através do processo de extração para avaliar uma possível contaminação; e (3) o branco de enxague é executado entre as amostras para limpar o sistema de introdução de amostras. Se BRs ou brancos de laboratório produzirem resultados acima do limite de detecção, a fonte de contaminação deve ser identificada. A triagem de material de laboratório e reagentes é abordada na Seção 4.1.

7.7.1 O branco de calibração é preparado na mesma matriz de ácido que os padrões de calibração e amostras e contém todos os padrões internos usados na análise.

7.7.2 O BR contém todos os reagentes utilizados na extração e é realizado por meio do procedimento de extração ao mesmo tempo que as amostras.

7.7.3 O branco de enxague é uma solução de 1 a 2% de HNO_3 (v/v) em água de grau reagente. Um volume suficiente deve ser preparado para lavar o sistema entre todos os padrões e amostras analisadas.

7.7.4 O critério de aceitação para filtros de fibra de vidro e quartzo é de 15 μg por filtro ou 0,0075 $\mu\text{g/m}^3$ usando um volume de amostra nominal de 2000 m^3 e 4,8 ng/cm^2 . Se os resultados do teste de aceitação para filtros forem bem abaixo do critério especificado e também abaixo do limite de detecção de desempenho do método Pb de 0,0075 $\mu\text{g/m}^3$; a subtração em branco não precisa ser executada.

7.7.5 Filtros de branco devem ser analisados quanto ao conteúdo de Pb. Para lotes de filtros grandes (>500 filtros), selecione aleatoriamente 20 a 30 filtros do lote e analise o filtro ou as tiras de filtro para Pb. Para lotes de filtros menores, um número menor de filtros pode ser analisado. Os filtros de vidro e quartzo não devem ter níveis de Pb acima dos critérios especificados na Seção 7.7.4 e, portanto, a correção em branco não deve ser executada. Se o teste de aceitação mostrar níveis de Pb acima dos critérios da Seção 7.7.4, ações corretivas devem ser tomadas para reduzir os níveis antes de prosseguir.

7.8 As soluções de Verificação Inicial de Calibração (VIC), Verificação do Limite Inferior de Calibração (VLIC) e Verificação Contínua de Calibração (VCC) são preparadas a partir de uma fonte de Pb diferente dos padrões de curva de calibração e em uma concentração igual ou inferior ao ponto médio curva de calibração, mas dentro da faixa de calibração. Ambos são preparados na mesma matriz de ácido que os padrões de calibração. Observe que a mesma solução pode ser usada para o VIC e o VCC. As soluções VCI/VCC e VLIC devem ser preparadas diariamente.

7.9 Solução de Ajuste. Prepare uma solução de ajuste de acordo com as recomendações do fabricante do instrumento. Esta solução será usada para verificar a calibração em massa e a resolução do instrumento.

8. Controle de Qualidade (CQ)

8.1 Práticas padrão de CQ devem ser empregadas para avaliar a validade dos dados gerados, incluindo: LDM, BR, amostras duplicadas, amostras fortificadas, diluições seriadas, VIC, VCC, VLIC, CIB, CCB e CRMs.

8.2 Os LDMs devem ser calculados de acordo com o método 40 CFR parte 136, Apêndice B. As BRs com picos padrão de baixo nível são usadas para estimar o LDM. O pico padrão de baixo nível é adicionado a pelo menos 7 tiras de filtro individuais e, em seguida, realizado todo o procedimento de extração. Isso resultará em pelo menos 7 amostras individuais a serem usadas para o LDM. O intervalo recomendado para cravar as tiras é de 1 a 5 vezes o LDM estimado.

8.3 Para cada lote de amostras, um BR e um pico em branco de reagente (PBR) que tenham sido adicionados ao mesmo nível que o pico da amostra (consulte a Seção 8.6) devem ser preparados e transportados durante todo o processo. Os resultados do BR devem estar abaixo de 0,001 µg/mL. A recuperação para o PBR deve estar dentro de ±20% do valor esperado. Se o BR produzir um resultado acima de 0,001 µg/mL, a fonte de contaminação deve ser identificada e a extração e análise devem ser repetidas. Reagentes e material de laboratório devem ser suspeitos como fontes de contaminação. A triagem de reagentes e material de laboratório é abordada na Seção 4.1.

8.4 Quaisquer amostras que excedam o padrão de calibração mais alto devem ser diluídas e executadas novamente para que a concentração caia dentro da curva. A diluição mínima será de 1 a 5 com solução ácida matricial.

8.5 A resposta do padrão interno deve ser monitorada durante a análise. Se a resposta padrão interna cair abaixo de 70% ou subir acima de 120% do esperado devido a possíveis efeitos de matriz, a amostra deve ser diluída e reanalisada. A diluição mínima será de 1 a 5 com solução ácida matricial. Se a primeira diluição não corrigir o problema, as diluições adicionais devem ser executadas até que o padrão interno encaixe no intervalo especificado.

8.6 Para cada lote de amostras preparadas, deve haver uma amostra duplicada e uma amostra fortificada. O pico adicionado deve estar em um nível que esteja dentro da curva de calibração, normalmente o ponto médio da curva. A amostra inicial e a duplicada devem produzir uma diferença percentual relativa ≤20%. O pico deve estar dentro de ± 20% do valor esperado.

8.7 Para cada lote de amostras, um dos extratos deve ser diluído cinco vezes e analisado. O resultado da diluição corrigida deve estar dentro de ±10% do resultado não diluído. A amostra escolhida para a diluição em série deve ter uma concentração igual ou superior a 10 vezes o padrão mais baixo da curva, para garantir que o valor diluído se enquadre na curva. Se a diluição em série falhar, deve-se suspeitar de interferência química ou física.

8.8 As amostras de CIB, VIC, VLIC, CCB e VCC devem ser executadas conforme mostrado no Quadro 1 a seguir.

Quadro 1 - Diagrama esquemático de um sistema típico de calibração TFG*.

Amostra	Frequência	Especificação de performance
CIB	Antes da primeira amostra	Menor que 0,001 µg/mL
VIC	Antes da primeira amostra	Entre 90 a 110% do valor esperado
VLIC	Diariamente, antes da primeira amostra e após a última amostra	± 10% do valor esperado
CCB	Após cada 10 amostras extraídas	Menor que 0,001 µg/mL
VCC	Após cada 10 amostras extraídas	Entre 90-110% do valor esperado

*Se qualquer uma dessas amostras do CQ falhar em atender às especificações, a fonte do desempenho inaceitável deve ser determinada, o problema corrigido e quaisquer amostras que não atingiram as especificações de performance devem ser analisadas novamente.

Fonte: Adaptado de CFR Title 40, Appendix G to Part 50, USA

8.9 Para cada lote de amostras, um material de referência certificado (MRC) deve ser combinado com uma tira de filtro de branco e realizado todo o procedimento de extração. O resultado deve estar dentro de $\pm 10\%$ do valor esperado.

8.10 Para cada execução, uma VLIC deve ser analisada. A VLIC deve ser preparada em uma concentração não superior a três vezes o padrão de calibração mais baixo e em uma concentração não utilizada na curva de calibração. A VLIC é usada para avaliar o desempenho na extremidade inferior da curva. Se a VLIC falhar ($\pm 10\%$ do valor esperado), a execução deve ser finalizada, o problema corrigido, o instrumento recalibrado e a análise repetida.

8.11 As pipetas usadas para transferência volumétrica devem ter a calibração verificada pelo menos uma vez a cada 6 meses e passar $\pm 1\%$ de exatidão e $\leq 1\%$ DPR (precisão) com base em cinco leituras replicadas. As pipetas devem ser verificadas semanalmente quanto à precisão com uma única réplica. Qualquer pipeta que não atenda à precisão de $\pm 1\%$ na verificação semanal deve ser removida do serviço, consertada e passar por uma verificação completa de calibração antes do uso.

8.12 Amostras com deformidades físicas não são quantitativamente analisáveis. O analista deve verificar visualmente os filtros antes de prosseguir com a preparação para furos, rasgos ou depósito não uniforme, o que impediria a amostragem representativa. Documente quaisquer deformidades e qualifique os dados com bandeiras adequadamente. É preciso ter cuidado para proteger os filtros contra contaminação. Os filtros devem ser mantidos cobertos antes da preparação da amostra.

9. Calibração do ICP-MS

9.1 Siga as instruções do fabricante do instrumento para os procedimentos de manutenção de rotina, limpeza e ignição para o instrumento ICP-MS específico que está sendo usado.

9.2 Ligue o plasma e aguarde pelo menos meia hora para que o instrumento aqueça antes de iniciar qualquer etapa de pré-análise.

9.3 Aspirar uma solução de 5 ng/mL contendo Co, In e Bi para realizar uma verificação diária de estabilidade do instrumento. Execute 10 replicatas da solução. A porcentagem de DPR para as réplicas deve ser menor que 3% em todas as massas. Se o percentual de DPR for maior que 3%, o sistema de introdução de amostras, a tubulação da bomba e a afinação devem ser examinados e a análise deve ser repetida. Coloque a sonda de aspiração de amostra numa solução de enxague de HNO_3 a 2% durante pelo menos 5 minutos para lavar o sistema.

9.4 Carregue os padrões de calibração no amostrador automático e analise usando os mesmos parâmetros de método que serão usados para analisar amostras. A curva deve incluir um padrão de calibração em branco e pelo menos 5 de Pb. O coeficiente de correlação deve ser pelo menos 0,998 para que a curva seja aceita. O padrão mais baixo deve recuperar $\pm 15\%$ do valor esperado e os demais padrões devem recuperar $\pm 10\%$ do valor esperado para serem aceitos.

9.5 Imediatamente após a conclusão da curva de calibração, analise uma VIC e uma CIB. A VIC deve ser preparada a partir de uma fonte diferente de Pb do que os padrões de calibração. A VIC deve recuperar 90-110% do valor esperado para a execução continuar. A CIB deve ser inferior a 0,001 $\mu\text{g/mL}$. Se a VIC ou a CIB falhar, a execução deve ser finalizada, o problema identificado e corrigido e a análise reiniciada.

9.6 Uma VLIC, VCC e um CCB devem ser executados após a VIC e a CIB. Uma VCC e uma CCB devem ser executadas com uma frequência não inferior a 10 amostras extraídas. Uma sequência de execução analítica típica seria: calibração em branco, padrões de calibração, VIC, CIB, VLIC, VCC, CCB, extratos 1-10, VCC, CCB, extratos 11-20, VCC, CCB, extratos 21-30, VCC, CCB, VLIC, VCC, CCB. Extratos são qualquer amostra de campo ou amostras de CQ que foram realizadas por meio do processo de extração. A solução de VCC é preparada a partir de

uma fonte diferente dos padrões de calibração e pode ser a mesma que a solução de VCI. A VLIC deve estar dentro de $\pm 10\%$ do valor esperado. O valor da VCC deve estar dentro de $\pm 10\%$ do esperado para a execução continuar. A CCB deve ser inferior a $0,001 \mu\text{g/mL}$. Se a VCC, a VLIC ou a CCB falharem, a execução deve ser finalizada, o problema identificado e corrigido e a análise reiniciada a partir do último conjunto de VCC/VLIC/CCB.

9.7 Um conjunto de VLIC, VCC e CCB deve ser executado no final da análise. A VLIC deve estar dentro de $\pm 30\%$ do valor esperado. Se a VCC, a VLIC ou a CCB falharem, a execução deve ser finalizada, o problema identificado e corrigido e a análise reiniciada a partir do último conjunto de VCC/VLIC/CCB.

10. Extração ultrassônica aquecida da tira de filtro

Todo o material de plástico (por exemplo, Nalgene) e o material de vidro utilizado nos procedimentos de extração devem ser embebidos em solução de 1% de HNO_3 (v/v) durante pelo menos 24 horas e lavados com água reagente antes da utilização. Todas as pipetas mecânicas usadas devem ser calibradas com $\pm 1\%$ de precisão e $\leq 1\%$ de DPR pelo menos uma vez a cada 6 meses.

10.1 Preparação da Amostra - Banho Ultrassônico Aquecido.

10.1.1 Solução de extração ($1,03\text{M HNO}_3 + 2,23\text{M HCl}$). Prepare adicionando 500 mL de água deionizada a um frasco de 1000 mL, adicionando 64,4 mL de HNO_3 concentrado e 182 mL de HCl concentrado, agitando para misturar, deixando a solução esfriar, diluindo em volume com água reagente e invertendo várias vezes para misturar. A solução de extração deve ser preparada pelo menos semanalmente.

10.1.2 Use uma faca de cerâmica e régua não metálica, ou outro dispositivo de corte que não contamine o filtro com Pb. Corte uma tira de $1,9 \text{ cm} \times 20,3 \text{ cm}$ do filtro de fibra de vidro ou quartzo. Corte uma tira da borda do filtro onde ela foi dobrada ao longo do lado de $25,4 \text{ cm}$ pelo menos $2,54 \text{ cm}$ do lado direito ou esquerdo para evitar a área não amostrada coberta pelo suporte do filtro. Os filtros devem ser cuidadosamente manuseados para evitar a remoção de depósitos.

10.1.3 Usando uma pinça de plástico, enrole a tira do filtro em uma bobina e coloque a tira laminada no fundo de um tubo de extração de 50 mL. Em um exaustor, adicione $15,00 \pm 0,15 \text{ mL}$ da solução de extração (consulte a Seção 10.1.1) usando uma pipeta mecânica calibrada. Certifique-se de que a solução de extração cubra completamente a tira do filtro.

10.1.4 Rosqueie levemente o tubo de extração de 50 mL e coloque-o na posição vertical em um suporte plástico. Quando todas as amostras tiverem sido preparadas, coloque as prateleiras em um banho de água ultrassônica aquecido descoberto que tenha sido pré-aquecido a $80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ e assegure que o nível de água no ultrassom esteja acima do nível da solução de extração nos tubos, mas bem abaixo do nível das tampas do tubo de extração para evitar a contaminação. Inicie o banho ultrassônico e deixe a unidade funcionar por 1 hora ± 5 minutos a $80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$.

10.1.5 Remova o(s) suporte(s) do banho de ultrassom e deixe os esfriar.

10.1.6 Adicione $25,00 \pm 0,25 \text{ mL}$ de A.D. com uma pipeta mecânica calibrada para levar a amostra a um volume final de $40,0 \pm 0,4 \text{ mL}$. Feche bem os tubos e agite no vórtice ou agite vigorosamente. Coloque os tubos de extração em um suporte apropriado e centrifugue por 20 minutos a 2500 rotações por minuto (RPM).

CUIDADO - Certifique-se de que o suporte da centrífuga tenha um fundo plano para suportar os tubos de extração de fundo plano.

10.1.7 Despeje uma fração da solução em um frasco com amostrador automático para análise de ICP-MS para evitar o potencial de contaminação. Não pipete uma alíquota de solução para o frasco do amostrador automático.

10.1.8 Decante o extrato para um tubo limpo, tampar bem e armazenar o extrato da amostra à temperatura ambiente do laboratório. Os extratos podem ser armazenados por até 6 meses a partir da data de extração.

10.2. Extração de filtro de PTFE banho ultrassônico aquecido.

10.2.1 Solução de extração - (1,03 M HNO₃ + 2,23M HCl). Prepare adicionando 500 mL de A.D. para um frasco de 1.000 mL, adicionando 64,4 mL de HNO₃ concentrado e 182 mL de HCl concentrado, agitando para misturar, deixando a solução arrefecer, diluindo o volume com água reagente e invertendo várias vezes para misturar. A solução de extração deve ser preparada pelo menos semanalmente.

10.2.2 Usando uma pinça de plástico, dobre o filtro de PTFE em forma de U e insira o filtro em um tubo de extração de 50 mL rotulado com o lado carregado de partículas voltado para o centro do tubo. Empurre delicadamente o filtro para o fundo do tubo de extração. Em um exaustor, adicione 25,00 ±0,15 mL da solução de extração (consulte a Seção 10.2.1) usando uma pipeta mecânica calibrada. Certifique-se de que a solução de extração cubra completamente o filtro.

10.2.3 Rosqueie levemente o tubo de extração de 50 mL e coloque-o na posição vertical em um suporte plástico. Quando todas as amostras tiverem sido preparadas, coloque as prateleiras em um banho de água ultrassônico aquecido descoberto que tenha sido pré-aquecido a 80 ±5 °C e assegure que o nível de água no ultrassom esteja acima do nível da solução de extração nos tubos, mas bem abaixo do nível das tampas do tubo de extração para evitar a contaminação. Inicie o banho ultrassônico e deixe a unidade funcionar por 1 hora ±5 minutos a 80 ±5 °C.

10.2.4 Remova o(s) suportes(s) do banho ultrassônico e deixe os esfriar.

10.2.5 Adicionar 25,00 ±0,25 mL de A.D. com uma pipeta mecânica calibrada para levar a amostra a um volume final de 50,0 ±0,4 mL. Feche bem os tubos e agite no vórtice ou agite vigorosamente. Deixe as amostras em repouso por uma hora para permitir a difusão completa do Pb extraído. A amostra está agora pronta para análise.

11. Extração da tira de filtro do Bloco Digestor Termostatizado

Todo o material de plástico (por exemplo, Nalgene) e o material de vidro utilizado nos procedimentos de extração devem ser embebidos em solução de 1% de HNO₃ (v/v) durante pelo menos 24 horas e lavados com água reagente antes da utilização. Todas as pipetas mecânicas usadas devem ser calibradas com ±1% de precisão e ≤1% de DPR pelo menos uma vez a cada 6 meses.

11.1 Preparação da Amostra - Bloco Digestor.

11.1.1 Solução de extração (1:19, v/v HNO₃). Prepare adicionando 500 mL de A.D. para um frasco de 1.000 mL, adicionando 50 mL de HNO₃ concentrado, agitando para misturar, deixando a solução esfriar, diluindo o volume com água reagente e invertendo várias vezes para misturar. A solução de extração deve ser preparada pelo menos semanalmente.

11.1.2 Use uma faca de cerâmica e régua não metálica, ou outro dispositivo de corte que não contamine o filtro com Pb. Corte uma tira de 1,9 cm × 20,3 cm do filtro de fibra de vidro ou quartzo. Corte uma tira da borda do filtro onde ela foi dobrada ao longo do lado de 25,4 cm pelo menos 2,54 cm do lado direito ou esquerdo para evitar a área não amostrada coberta pelo suporte do filtro. Os filtros devem ser cuidadosamente manuseados para evitar a remoção de depósitos.

11.1.3 Usando uma pinça de plástico, enrole a tira de filtro em uma bobina e coloque a tira laminada no fundo de um tubo de extração de 50 mL. Em um exaustor, adicione 20,0 ±0,15 mL da solução de extração (consulte a Seção 11.1.1) usando uma pipeta mecânica cali-

brada. Certifique-se de que a solução de extração cubra completamente a tira do filtro.

11.1.4 Coloque o tubo de extração no bloco digestor e cubra com um vidro de relógio de polietileno descartável. Aqueça a 95 ± 5 °C durante 1 hora e assegure-se de que a amostra não evapore até a secura. Para um aquecimento adequado, ajuste o controle de temperatura do bloco quente de modo que um vaso descoberto contendo 50 mL de água colocado no centro do bloco quente possa ser mantido a uma temperatura aproximada, mas não superior a 85 °C. Quando o recipiente estiver coberto com um vidro de relógio, a temperatura da água aumentará para aproximadamente 95 °C.

11.1.5 Remova o(s) suporte(s) do digestor de bloco aquecido e deixe as amostras esfriarem.

11.1.6 Traga as amostras para um volume final de 50 mL com A.D. Feche bem os tubos e agite no vórtice ou agite vigorosamente por pelo menos 5 segundos. Separe (com a tira de filtro no tubo) por pelo menos 30 minutos para permitir que o HNO₃ preso no filtro se difunda na solução de extração.

11.1.7 Agite bem (com a tira do filtro no tubo de digestão) e deixe assentar por pelo menos uma hora. A amostra está agora pronta para análise.

12. Procedimento de Medição

12.1 Siga os procedimentos de inicialização do fabricante do instrumento para o ICP-MS.

12.2 Ajuste os parâmetros do instrumento para as condições de operação apropriadas, conforme apresentado no manual de operação do fabricante do instrumento, e deixe o instrumento aquecer por pelo menos 30 minutos.

12.3 Calibre o instrumento de acordo com a Seção 9 deste método.

12.4 Verifique se o instrumento é adequado para análise, conforme definido na Seção 9.3.

12.5 Conforme indicado na Seção 8 deste método, analise uma VIC e CIB imediatamente após a curva de calibração seguida de uma VLIC, depois VCC e CCB. Os requisitos de aceitação para esses parâmetros são apresentados na Seção 8.8.

12.6 Analise uma VCC e uma CCB após cada 10 amostras extraídas.

12.7 Analise uma VLIC, VCC e CCB ao final da análise.

12.8 Uma amostra típica de execução incluirá amostras de campo, amostras de campo duplicadas, extratos de amostras de campo enriquecidos, amostras diluídas em série, o conjunto de amostras de CQ listado na Seção 8.8 e um ou mais MRCs.

12.9 Quaisquer amostras que excedam o padrão mais alto na curva de calibração devem ser diluídas e reanalisadas para que a concentração diluída caia dentro da curva de calibração.

13. Resultados

13.1 Os resultados do filtro devem ser inicialmente reportados em µg/mL, conforme analisados. Quaisquer diluições adicionais devem ser contabilizadas. As recuperações do padrão interno devem ser incluídas no cálculo do resultado; isso é feito pelo *software* ICP-MS para a maioria dos instrumentos disponíveis comercialmente. Os resultados finais devem ser relatados em µg Pb/m³ para três números significativos, como segue:

$$C = \frac{(\mu\text{g Pb/mL} * V_f * A) * D}{V_r}$$

Equação 1

Onde:

C = concentração, $\mu\text{g Pb}/\text{m}^3$;

$\mu\text{g Pb}/\text{mL}$ = concentração de chumbo em solução;

Vf = volume total da solução de extração;

A = correção de área; tira analisada de $1,90 \text{ cm} \times 20,32 \text{ cm} = 38,61 \text{ cm}^2$, A = 12,0; ou tira analisada de $2,54 \text{ cm} \times 20,32 \text{ cm}$ faixa = $51,61 \text{ cm}^2$, A = 9,0;

D = fator de diluição (se necessário);

Vr = volume real de ar amostrado.

O cálculo pressupõe o uso de um filtro TSP padrão de $20,32 \text{ cm} \times 25,4 \text{ cm}$ que possui uma área amostrada de $22,86 \text{ cm} \times 17,78 \text{ cm}$ ($406,45 \text{ cm}^2$) devido à borda do suporte do filtro de $1,27 \text{ cm}$ ao redor da borda externa. A faixa de $1,90 \text{ cm} \times 20,32 \text{ cm}$ tem uma área amostrada de $1,90 \text{ cm} \times 17,78 \text{ cm}$ ($33,78 \text{ cm}^2$). A faixa de $2,54 \text{ cm} \times 20,32 \text{ cm}$ tem uma área amostrada de $2,54 \text{ cm} \times 17,78 \text{ cm}$ ($45,16 \text{ cm}^2$). Se lotes de filtros de branco forem fornecidos para análise, consulte a Seção 7.7.5 deste método para orientação sobre o teste.

14. Desempenho do Método

As informações nesta Seção são um exemplo de resultados de desempenho típicos obtidos por esse método. O desempenho real deve ser demonstrado por laboratório e instrumento individual.

14.1 Dados de desempenho foram coletados para estimar LDMs para este método. As LDMs foram determinadas de acordo com o método 40 CFR 136, Apêndice B. Os LDMs foram estimados para filtros de fibra de vidro e quartzo, usando sete soluções de branco de reagente/filtro fortificadas com níveis baixos de Pb de três vezes o LDM estimado de $0,001 \mu\text{g}/\text{mL}$. Os Quadros 2 e 4 mostram as LDMs estimadas usando os métodos de extração de ultrassom e bloco digestor para filtros de fibra de vidro e quartzo. Os LDMs estão bem abaixo do requisito de $0,0075 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Esses LDMs são fornecidos para demonstrar a adequação do desempenho do método para Pb no PTS. Cada laboratório que usa este método deve determinar os LDMs em seus laboratórios e verificá-los anualmente.

14.2 Testes de recuperação do método de extração com tiras de filtro de fibra de vidro e quartzo enriquecidos com materiais de referência certificados foram realizados utilizando os métodos de extração do filtro ultrassônico/ HNO_3 e HCl e medição do Pb dissolvido com ICP-MS. Os Quadros 3 e 5 mostram as recuperações obtidas com estes MRC. As recuperações para todos os MRCs foram $\geq 90\%$ no nível de confiança de 95%.

Quadro 2 - Limites de detecção de método determinados pela análise de branco de reagente/filtro de fibra de vidro fortificados com solução de Pb de baixo nível.

	Método de extração ultrassônica	Método de extração de bloco quente
	$\mu\text{g}/\text{m}^3^*$	$\mu\text{g}/\text{m}^3^*$
n=1	0,0000702	0,000533
n=2	0,0000715	0,000482
n=3	0,0000611	0,000509
n=4	0,0000587	0,000427
n=5	0,0000608	0,000449
n=6	0,0000607	0,000539
n=7	0,0000616	0,000481
Média	0,0000635	0,000489
Desvio Padrão	0,0000051	0,000042
LDM**	0,0000161	0,000131

* Assume 2.000 m³ de amostragem de ar.

** LDM é 3,143 vezes o desvio padrão dos resultados para sete amostras replicadas.

Fonte: Adaptado de CFR Title 40, Appendix G to Part 50, USA

Quadro 3 - Recuperações de chumbo fortificado nos filtros de fibra de vidro.

Método de extração	Recuperação, ICP-MS, (por cento)			
	Planta NIST 1547	Solo NIST 2709	Poeira NIST 2583	Pintura NIST 2582
Banho ultrassônico	100 ±4	98 ±1	103 ±8	101 ±0
Bloco de digestão	92 ±7	98 ±3	103 ±4	94 ±4

Fonte: Adaptado de CFR Title 40, Appendix G to Part 50, USA

Quadro 4 - Limites de detecção de método determinados pela análise de branco de reagente/filtro de quartzo fortificados com solução de Pb de baixo nível.

	Método de extração ultrassônica	Método de extração de bloco quente
	$\mu\text{g}/\text{m}^3^*$	$\mu\text{g}/\text{m}^3^*$
n=1	0,000533	0,000274
n=2	0,000552	0,000271
n=3	0,000534	0,000281
n=4	0,000684	0,000269
n=5	0,000532	0,000278
n=6	0,000532	0,000272
n=7	0,000552	0,000261
Média	0,000560	0,000272
Desvio Padrão	0,000055	0,000007
LDM**	0,000174	0,000021

* Assume 2.000 m³ de amostragem de ar.

** LDM é 3,143 vezes o desvio padrão dos resultados para sete amostras replicadas.

Fonte: Adaptado de CFR Title 40, Appendix G to Part 50, USA

Quadro 5 - Recuperações de chumbo fortificado nos filtros de quartzo.

Método de extração	Recuperação, ICP-MS, (por cento)			
	Planta NIST 1547	Solo NIST 2709	Poeira NIST 2583	Pintura NIST 2582
Banho ultrassônico	100 ±6	95 ±1	91 ±5	93 ±1
Bloco de digestão	106 ±3	104 ±3	92 ±6	95 ±2

Fonte: Adaptado de CFR Title 40, Appendix G to Part 50, USA

15. Prevenção de Poluição

15.1 A prevenção da poluição abrange qualquer técnica que reduza ou elimine a quantidade e/ou a toxicidade dos resíduos no ponto de geração. Existem inúmeras oportunidades para a prevenção da poluição nas operações de laboratório. Sempre que possível, o pessoal do laboratório deve usar técnicas de prevenção da poluição para lidar com a geração de resíduos. As fontes de poluição geradas com este procedimento são os extratos de ácido residual e as soluções contendo Pb.

16. Gestão de Resíduos

16.1 As práticas de gerenciamento de resíduos de laboratório devem ser conduzidas de acordo com todas as regras e regulamentos aplicáveis. Os laboratórios são encorajados a proteger o ar, a água e a terra, minimizando todas as liberações das operações de exaustão e bancada, cumprindo com todas as licenças e regulamentações de esgoto e lançamento de efluentes, e cumprindo toda a regulamentação de resíduos sólidos e perigosos.

16.2 Resíduos de HNO₃, HCl e soluções contendo esses reagentes e/ou Pb devem ser colocados em frascos rotulados e devem ser dispostos adequadamente, de acordo com a legislação vigente.

17. Referências

17.1 Title 40, Appendix G to Part 50– Reference Method for the Determination of Lead in Suspended Particulate Matter – Code of Federal Regulations, USA.

ANEXO G - Método de Referência Manual para a Determinação de Material Particulado como MP₁₀ na Atmosfera

1. Aplicabilidade

1.1. Este método prevê a medição da concentração em massa de partículas com um diâmetro aerodinâmico inferior ou igual a 10 micrômetros (MP₁₀) nominais no ar ambiente durante um período de 24 horas. O processo de medição não é destrutivo e a amostra de MP₁₀ pode ser submetida a análises físicas ou químicas subsequentes.

2. Princípio de medição

2.1 Um amostrador aspira o ar ambiente a uma vazão constante por uma entrada especialmente construída, onde o material particulado suspenso é inercialmente separado em uma ou mais frações de tamanho dentro da faixa de tamanho MP₁₀. Cada fração de tamanho na faixa de tamanho MP₁₀ é então coletada em um filtro separado durante o período de amostragem especificado.

2.2 Cada filtro é pesado (após o equilíbrio de umidade) antes e depois do uso para determinar o ganho de peso líquido (massa) devido ao MP₁₀ coletado. O volume total de amostragem de ar, corrigido para as condições padrão (25 °C e 760 mmHg), é determinado a partir da vazão medida e do tempo de amostragem. A concentração de massa de MP₁₀ no ar ambiente é calculada como a massa total de partículas coletadas na faixa de tamanho MP₁₀ dividida pelo volume de ar amostrado, e é expressa em microgramas por metro cúbico padrão ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Para as amostras de MP₁₀ coletadas a temperaturas e pressões significativamente diferentes das condições padrão essas concentrações corrigidas às vezes diferem substancialmente das concentrações reais (em microgramas por metro cúbico real), particularmente em altas altitudes. Embora não seja necessário, a concentração real de MP₁₀ pode ser calculada a partir da concentração corrigida, utilizando a temperatura ambiente média e a pressão barométrica durante o período de amostragem.

3. Intervalo de medição

3.1 O limite inferior do intervalo de concentração de massa é determinado pela repetitividade dos pesos de tara do filtro, assumindo o volume de amostra de ar nominal para o amostrador. Para os amostradores que possuem um mecanismo de troca de filtro automático, pode não haver limite superior. Para amostradores que não possuem um mecanismo de troca de filtro automático, o limite superior é determinado pelo carregamento da massa do filtro, além do qual o amostrador não mantém mais o fluxo de operação dentro dos limites especificados devido ao aumento da queda de pressão no filtro carregado. Este limite superior não pode ser especificado precisamente porque é uma função complexa da distribuição e tipo de tamanho de partícula ambiente, umidade, tipo de filtro e talvez outros fatores. No entanto, todos os amostradores devem ser capazes de medir concentrações de massa MP₁₀ de 24 horas de pelo menos 300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, mantendo o fluxo de operação dentro dos limites especificados.

4. Precisão

4.1 A precisão dos amostradores MP₁₀ deve ser 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para concentrações abaixo de 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 7% para concentrações acima de 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

5. Exatidão

5.1 Como o tamanho das partículas que compõem o material particulado do ambiente varia em uma ampla faixa e a concentração de partículas varia com o tamanho da partícula, é

difícil definir a precisão absoluta dos amostradores de MP₁₀. A concentração de massa esperada, calculada para um amostrador MP₁₀ candidato ao amostrar uma distribuição de tamanho de partícula especificada, deve estar dentro de $\pm 10\%$ da calculada para um amostrador ideal cuja efetividade de amostragem seja explicitamente especificada. Além disso, o tamanho de partícula para eficácia de amostragem de 50% deve ser de $10 \pm 0,5$ micrômetros. Outras especificações relacionadas à precisão se aplicam à medição e calibração de vazão, meios filtrantes, procedimentos analíticos (de pesagem) e artefatos.

6. Fontes Potenciais de Erro

6.1 Partículas Voláteis. As partículas voláteis recolhidas nos filtros são frequentemente perdidas durante o transporte e/ou armazenamento dos filtros antes da pesagem pós-amostragem. Embora o envio ou o armazenamento de filtros carregados seja, às vezes, inevitável, os filtros devem ser pesados logo que possível para minimizar essas perdas.

6.2 Artefatos. Erros positivos nas medições da concentração de MP₁₀ podem resultar da retenção de espécies gasosas nos filtros. Tais erros incluem a retenção de dióxido de enxofre e ácido nítrico. A retenção de dióxido de enxofre nos filtros, seguida pela oxidação ao sulfato, é denominada formação de artefato de sulfato, um fenômeno que aumenta com o aumento da alcalinidade do filtro. Pouca ou nenhuma formação de artefato de sulfato deve ocorrer usando filtros que atendem à especificação de alcalinidade da Seção 7.2.4. A formação de artefato de nitrato, resultante principalmente da retenção de ácido nítrico, ocorre em graus variados em muitos tipos de filtro, incluindo fibra de vidro, éster de celulose e muitos filtros de fibra de quartzo. Perda de partículas atmosféricas de nitrato reais durante ou após a amostragem podem também ocorrer devido à dissociação ou reação química. Esse fenômeno foi observado nos filtros de Teflon® e inferido para filtros de fibra de quartzo. A magnitude dos erros de artefato de nitrato nas medições da concentração de massa de MP₁₀ irá variar com a localização e a temperatura ambiente; no entanto, para a maioria dos locais de amostragem, espera-se que esses erros sejam pequenos.

6.3 Umidade. Os efeitos da umidade ambiente na amostra são inevitáveis. O procedimento de equilíbrio do filtro na Seção 9 foi projetado para minimizar os efeitos da umidade no meio filtrante.

6.4 Manipulação de Filtro. O manuseio cuidadoso dos filtros entre as medições de pré-amostragem e pós-amostragem é necessário para evitar erros devido a filtros danificados ou perda de partículas coletadas dos filtros. O uso de um cartucho de filtro ou cassete pode reduzir a magnitude desses erros. Os filtros também devem atender à especificação de integridade na Seção 7.2.3.

6.5 Variação da vazão. Variações na vazão operacional do amostrador podem alterar as características de discriminação do tamanho de partículas da entrada do amostrador. A magnitude deste erro dependerá da sensibilidade da entrada às variações na vazão e na distribuição de partículas na atmosfera durante o período de amostragem. O uso de um dispositivo de controle de vazão (Seção 7.1.3) é necessário para minimizar esse erro.

6.6 Determinação do volume de ar. Erros na determinação do volume de ar podem resultar de erros na vazão e/ou medições de tempo de amostragem. O dispositivo de controle de vazão tem como função minimizar os erros na determinação da vazão, e um medidor de tempo decorrido (Seção 7.1.5) é necessário para minimizar o erro na medição do tempo de amostragem.

7. Dispositivo

7.1 Amostrador de MP₁₀.

7.1.1 O amostrador deve ser projetado para:

- a) Coletar a amostra de ar na entrada do amostrador e através do filtro de coleta de partículas a uma velocidade nominal uniforme.
- b) Segurar e selar o filtro em uma posição horizontal de forma que o ar da amostra seja puxado para baixo através do filtro.
- c) Permitir que o filtro seja instalado e removido convenientemente.
- d) Proteger o filtro e o amostrador da precipitação e evitar que os insetos e outros detritos sejam amostrados.
- e) Minimizar os vazamentos de ar que causariam erros na medição do volume de ar que passa pelo filtro.
- f) Descarregar o ar de exaustão a uma distância suficiente da entrada do amostrador para minimizar a amostragem do ar de exaustão.
- g) Minimizar a coleta de poeira da superfície de apoio.

7.1.2 O amostrador deve ter um sistema de entrada de ar de amostra que, quando operado dentro de uma faixa específica de vazão, forneça características de discriminação de tamanho de partículas que atendam a todas as especificações de desempenho aplicáveis. A entrada do amostrador não deve mostrar dependência significativa da direção do vento. Este último requisito pode geralmente ser satisfeito por uma forma de entrada circularmente simétrica em torno de um eixo vertical.

7.1.3 O amostrador deve ter um dispositivo de controle de vazão capaz de manter a vazão de operação do amostrador dentro dos limites de vazão especificados para a entrada do amostrador em relação às variações normais de tensão de linha e queda de pressão do filtro.

7.1.4 O amostrador deve fornecer um meio para medir a vazão total durante o período de amostragem. Um registrador de vazão contínuo é recomendado, mas não é obrigatório. O dispositivo de medição de vazão deve ter precisão de $\pm 2\%$.

7.1.5 Um dispositivo de temporização/controle capaz de iniciar e parar o amostrador deve ser usado para obter um período de coleta de amostra de $24 \text{ h} \pm 15 \text{ min}$ ($1.440 \pm 15 \text{ min}$). Um medidor de tempo decorrido, com precisão de ± 15 minutos, deve ser usado para medir o tempo de amostragem. Este medidor é opcional para amostradores com registradores de vazão contínuos, se a medição do tempo de amostragem obtida por meio do registrador atender à especificação de precisão de ± 15 minutos.

7.1.6 O amostrador deve ter associado um manual de operação ou de instruções, incluindo instruções detalhadas sobre a calibração, operação e manutenção do equipamento.

7.2 Filtros.

7.2.1 Meio filtrante. Nenhum meio filtrante disponível comercialmente é ideal em todos os aspectos para todos os amostradores. Os objetivos do usuário na amostragem determinam a importância relativa de várias características de filtro (por exemplo, custo, facilidade de manuseio, características físicas e químicas etc.) e, conseqüentemente, determinam a escolha entre filtros aceitáveis. Além disso, certos tipos de filtros podem não ser adequados para uso com alguns amostradores, particularmente sob condições de carga pesada (altas concentrações de massa), devido ao alto ou rápido aumento na resistência à vazão do filtro, que excederia a capacidade do dispositivo de controle de vazão do amostrador. No entanto, os amostradores equipados com mecanismos automáticos de troca de filtros podem permitir o uso desses tipos de filtros. As especificações fornecidas abaixo são requisitos mínimos para assegurar a aceitabilidade do meio filtrante para medição das concentrações de massa de MP_{10} . Outros critérios de avaliação do filtro devem ser considerados para atender aos objetivos individuais de amostragem e análise.

7.2.2 Eficiência de Coleta. $\geq 99\%$ com partículas de $0,3 \mu\text{m}$ na velocidade nominal de operação do amostrador.

7.2.3 Integridade. $\pm 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (assumindo o volume nominal de amostragem de ar de 24 horas do amostrador). A integridade é medida como o equivalente da concentração de MP_{10} correspondente à diferença média entre os pesos inicial e final de uma amostra aleatória de filtros de teste que são pesados e manipulados sob condições de amostragem reais ou simuladas, mas não possuem nenhuma amostra de ar (“filtro de branco”). No mínimo, o procedimento de teste deve incluir equilíbrio inicial e pesagem, instalação em um amostrador inoperante, remoção do amostrador e equilíbrio final e pesagem.

7.2.4 Alcalinidade. < 25 microequivalentes/grama de filtro, após pelo menos dois meses de armazenamento em um ambiente limpo (livre de contaminação por gases ácidos) à temperatura e umidade ambientes.

7.3 Calibrador Padrão de Vazão (CPV). O CPV deve ser adequado para a vazão operacional do amostrador e deve ser calibrado em relação a uma vazão primária ou padrão de volume rastreável. O CPV deve ser capaz de medir a taxa de vazão operacional do amostrador com uma precisão de $\pm 2\%$.

7.4 Ambiente de condicionamento do filtro.

7.4.1 Faixa de temperatura: 15 a 30 °C.

7.4.2 Controle de temperatura: ± 3 °C.

7.4.3 Faixa de umidade: 20% a 45% de umidade relativa.

7.4.4 Controle de umidade: $\pm 5\%$ de umidade relativa.

7.5 Balança Analítica. A balança analítica deve ser adequada para pesar o tipo e o tamanho dos filtros exigidos pelo amostrador. O alcance e a sensibilidade exigidos dependerão dos pesos de tara do filtro e das cargas de massa. Normalmente, uma balança analítica com uma sensibilidade de 0,1 mg é necessária para amostradores de alto volume (vazões $> 0,5 \text{ m}^3/\text{min}$). Amostradores de menor volume (vazões $< 0,5 \text{ m}^3/\text{min}$) exigirão um equilíbrio mais sensível.

8. Calibração

8.1 Requisitos Gerais.

8.1.1 A calibração do dispositivo de medição de vazão do amostrador é necessária para estabelecer a rastreabilidade de medições de vazão subsequentes a um padrão conhecido. Um calibrador padrão de vazão calibrado de acordo com uma vazão primária ou padrão de volume deve ser usado para calibrar ou verificar a precisão do dispositivo de medição de vazão do amostrador.

8.1.2 A discriminação do tamanho de partículas por separação inercial requer que velocidades de ar específicas sejam mantidas no sistema de entrada de ar do amostrador. Portanto, a vazão através da entrada do amostrador deve ser mantida durante todo o período de amostragem dentro da faixa de vazão de projeto especificada pelo fabricante. As vazões projetadas são especificadas como vazões volumétricas reais, medidas em condições existentes de temperatura e pressão (Q_a). Em contraste, as concentrações de massa de MP_{10} são calculadas usando vazões corrigidas para as condições de temperatura e pressão de referência (Q_{pad}).

8.2 Procedimento de Calibração da Vazão.

8.2.1 Os amostradores MP_{10} empregam vários tipos de dispositivos de controle e medição de vazão. O procedimento específico usado para calibração ou verificação da vazão irá variar dependendo do tipo de controlador de fluxo e indicador de fluxo empregados. A calibração em termos de vazões volumétricas reais (Q_a) é geralmente recomendada, mas podem ser utilizadas outras medidas de vazão (por exemplo, Q_{pad}), desde que os requisitos da Seção 8.1 sejam cumpridos. O procedimento geral dado aqui é baseado em unidades de vazão volumétrica real (Q_a) e serve para ilustrar as etapas envolvidas na calibração de um amostrador de MP_{10} . Consulte o manual de instruções do fabricante do amostrador para obter orientações específicas sobre calibração.

8.2.2 Calibre o CPV em relação a uma vazão primária ou padrão de volume rastreável. Estabelecer uma relação de calibração (por exemplo, uma equação ou família de curvas) de tal modo que a rastreabilidade para o padrão primário se mantenha dentro de uma precisão de 2% ao longo da gama esperada de condições ambientes (isto é, temperaturas e pressões) sob a qual o calibrador padrão irá ser utilizado. Recalibre o CPV periodicamente.

8.2.3 Seguindo o manual de instruções do fabricante do amostrador, remova a entrada do amostrador e conecte o CPV ao amostrador, de tal forma que o calibrador meça com precisão a vazão do amostrador. Certifique-se de que não haja vazamentos entre o CPV e o amostrador.

8.2.4 Escolha um mínimo de três vazões (m^3/min real), espaçadas na faixa de vazão aceitável especificada para a entrada (ver 7.1.2) que pode ser obtida pelo ajuste adequado da vazão do amostrador. De acordo com o manual de instruções do fabricante do amostrador, obtenha ou verifique a relação de calibração entre a vazão (m^3/min real), conforme indicado pelo CPV e a resposta do indicador de vazão do amostrador. Registre a temperatura ambiente e a pressão barométrica. Correções de temperatura e pressão nas leituras subsequentes do indicador de vazão podem ser necessárias para certos tipos de dispositivos de medição de vazão. Quando tais correções são necessárias, a correção em uma base individual ou diária é preferível. No entanto, para evitar correções diárias a temperatura média sazonal e a pressão barométrica média para o local de amostragem podem ser incorporadas na calibração do amostrador. Consulte o manual de instruções do fabricante do amostrador para orientações adicionais.

8.2.5 Após a calibração, verifique se o amostrador está operando na vazão projetada (m^3/min real) com um filtro limpo no lugar.

8.2.6 Substitua a entrada do amostrador.

9. Procedimento

9.1 O amostrador deve ser operado de acordo com a orientação específica fornecida no manual de instruções do fabricante do amostrador. O procedimento geral dado aqui assume que a calibração do amostrador é baseada nas vazões em condições ambientais (Q_a) e serve para ilustrar as etapas envolvidas na operação de um amostrador de MP_{10} .

9.2 Inspeccione cada filtro quanto a orifícios, partículas e outras imperfeições. Estabeleça um registro de informações de filtro e atribua um número de identificação a cada filtro.

9.3 Equilibre cada filtro no ambiente de condicionamento (ver 7.4) por pelo menos 48 horas.

9.4 Após o equilíbrio, pese cada filtro e registre o peso de pré-amostragem com o número de identificação do filtro.

9.5 Instale um filtro pré-pesado no amostrador seguindo as instruções fornecidas no manual de instruções do fabricante do amostrador.

9.6 Ligue o amostrador e permita que ele estabeleça condições de temperatura de operação. Registre a leitura do indicador de vazão e, se necessário, a temperatura ambiente e a pressão barométrica. Determine a vazão do amostrador (m^3/min real) de acordo com as instruções fornecidas no manual de instruções do fabricante do amostrador. **OBSERVAÇÃO:** Não são necessárias medições de temperatura ou pressão no local se o indicador de fluxo do amostrador não exigir correções de temperatura ou pressão ou se a temperatura média sazonal e a pressão barométrica média do local de amostragem forem incorporadas na calibração do amostrador (consulte a etapa 8.2.4). Se forem necessárias correções individuais ou diárias de temperatura e pressão, a temperatura ambiente e a pressão barométrica podem ser obtidas por medições no local ou a partir de uma estação meteorológica nas proximidades. As leituras de pressão barométrica obtidas dos aeroportos devem ser de pressão de estação, não corrigidas ao nível do mar, e podem ter que ser corrigidas por diferenças de elevação entre o local de amostragem e o aeroporto.

9.7 Se a vazão estiver fora da faixa aceitável especificada pelo fabricante, verifique se há vazamentos e, se necessário, ajuste a taxa de vazão para o ponto de ajuste especificado. Pare o amostrador.

9.8 Defina o temporizador para iniciar e parar o amostrador nos momentos apropriados. Defina o medidor de tempo decorrido para zero ou registre a leitura inicial do medidor.

9.9 Registre as informações da amostra (localização do local ou número de identificação, data da amostra, número de identificação do filtro e modelo do amostrador e número de série).

9.10 Amostre por 24 h \pm 15 min.

9.11 Determine e registre a vazão média (Q_a) em m^3/min real para o período de amostragem de acordo com as instruções fornecidas no manual de instruções do fabricante do amostrador. Registre a leitura final do medidor de tempo decorrido e, se necessário, a temperatura ambiente média e a pressão barométrica para o período de amostragem (consulte a observação na etapa 9.6).

9.12 Remova cuidadosamente o filtro do amostrador, seguindo o manual de instruções do fabricante. Toque apenas nas bordas externas do filtro.

9.13 Coloque o filtro em um suporte ou recipiente de proteção (por exemplo, placa de Petri, envelope glassine ou pasta de papel pardo).

9.14 Registre quaisquer fatores como condições meteorológicas, atividade de construção, incêndios ou tempestades de poeira etc., que possam ser pertinentes à medição no registro de informações do filtro.

9.15 Transporte o filtro de amostra exposto para o ambiente de condicionamento do filtro assim que possível para equilíbrio e subsequente pesagem.

9.16 Equilibre o filtro exposto no ambiente de condicionamento por pelo menos 48 horas sob as mesmas condições de temperatura e umidade usadas para pré-amostragem do equilíbrio do filtro (ver 9.3).

9.17 Imediatamente após o equilíbrio, pese novamente o filtro e registre o peso da pós-amostragem com o número de identificação do filtro.

10. Manutenção do Amostrador

10.1 O amostrador de MP_{10} deve ser mantido em estrita conformidade com os procedimentos de manutenção especificados no manual de instruções do fabricante do amostrador.

11. Cálculos

11.1 Calcule a vazão média ao longo do período de amostragem corrigida para as condições de referência da EPA como Q_{pad} . Quando o indicador de fluxo do amostrador é calibrado em unidades volumétricas reais (\bar{Q}_a), \bar{Q}_{pad} é calculado como:

$$\bar{Q}_{pad} = \bar{Q}_a \times (P_m/T_m)(T_{pad}/P_{pad})$$

Equação 1

Onde:

\bar{Q}_{pad} = vazão média nas condições de referência, m^3/min ;

\bar{Q}_a = vazão média em condições ambientais, m^3/min ;

P_m = pressão barométrica média durante o período de amostragem ou pressão barométrica média para o local de amostragem, kPa (ou mmHg);

T_m = temperatura ambiente média durante o período de amostragem ou temperatura ambiente média sazonal para o local de amostragem, K;

T_{pad} = temperatura padrão, definida como 298 K;

P_{pad} = pressão padrão, definida como 760 mmHg;

11.2 Calcule o volume total de ar amostrado como:

$$V_{pad} = \bar{Q}_{pad} \times t$$

Equação 2

Onde:

V_{pad} = ar total amostrado em unidades de volume padrão, m^3 ;

\bar{Q}_{pad} = vazão média nas condições de referência, m^3/min ;

t = tempo de amostragem, min. Considerar 16 h como tempo mínimo para validação da amostragem.

11.3 Calcule a concentração de MP_{10} como:

$$MP_{10} = (P_f - P_i) \times 10^6 / V_{pad}$$

Equação 3

Onde:

MP_{10} = concentração em massa de MP_{10} , $\mu g/m^3$;

P_f , P_i = pesos final e inicial do filtro utilizado para coleta de partículas MP_{10} , g;

10^6 = conversão de g para μg ;

V_{pad} = ar total amostrado em unidades de volume padrão, m^3 ;

Nota: Se mais de uma fração de tamanho na faixa de tamanho MP_{10} for coletada pelo amostrador, a soma do ganho de peso líquido de cada filtro de coleta [$\Sigma(P_f - P_i)$] é usada para calcular a concentração de massa de MP_{10} .

12. Referências

12.1 Title 40, Appendix J to Part 50 - Reference Method for the Determination of Particulate Matter as PM_{10} in the Atmosphere - Code of Federal Regulations, USA.

ANEXO H - Método de Referência Manual para a Determinação de Material Particulado Fino como MP_{2,5} na Atmosfera

1. Aplicabilidade

1.1 Este método prevê a medição da concentração em massa de partículas finas com um diâmetro aerodinâmico inferior ou igual a 2,5 micrômetros (MP_{2,5}) no ar ambiente, durante um período de 24 horas. O processo de medição é considerado não destrutivo e a amostra MP_{2,5} obtida pode ser submetida a análises físicas ou químicas subsequentes.

2. Princípio de medição

2.1 Um amostrador de ar acionado eletricamente coleta o ar ambiente a uma vazão volumétrica constante em uma entrada especialmente construída e através de um separador inercial de tamanho de partícula (impactador) onde o material particulado suspenso na faixa de tamanho MP_{2,5} é separado para coleta em um filtro de politetrafluoretileno (PTFE) durante o período de amostragem especificado.

2.2 Cada filtro é pesado (após condicionamento de umidade e temperatura) antes e depois da coleta da amostra para determinar a massa devido ao MP_{2,5} coletado. O volume total de amostragem de ar é determinado pelo amostrador a partir da vazão medida à temperatura e pressão ambiente reais e do tempo de amostragem. A concentração em massa de MP_{2,5} no ar ambiente é calculada como a massa total de partículas coletadas na faixa de tamanho MP_{2,5} dividida pelo volume nas condições padrão (25 °C e 760 mmHg) de ar amostrado e é expressa em microgramas por metro cúbico de ar ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

3. Intervalo de medição de MP_{2,5}

3.1 Limite de concentração inferior. O limite inferior de detecção da faixa de medição de concentração de massa é estimado em aproximadamente $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, com base nas variações de massa observadas em brancos de campo, considerando o volume total de ar amostrado de 24 m^3 especificado para a amostra de 24 horas.

3.2 Limite de concentração superior. O limite superior da faixa de concentração de massa é determinado pelo carregamento da massa do filtro, além do qual o amostrador não pode mais manter a vazão de operação dentro dos limites especificados devido ao aumento da queda de pressão através do filtro carregado. Este limite superior não pode ser especificado precisamente porque é uma função complexa da distribuição e tipo de tamanho de partícula ambiente, umidade, o filtro individual usado, a capacidade do sistema de controle de vazão do amostrador e talvez outros fatores. No entanto todos os amostradores são estimados para ter capacidade de medir concentrações de massa MP_{2,5} de 24 horas de pelo menos $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mantendo o fluxo de operação dentro dos limites especificados.

3.3 Período da amostragem. O período de amostragem necessário para as medições de concentração de MP_{2,5} por este método deve ser de $1.440 \pm 15 \text{ min}$. No entanto, amostra coletada em tempo igual ou superior a 16 horas é considerada válida.

4. Exatidão

4.1 Como o tamanho e a volatilidade das partículas que compõem o material particulado no ambiente variam em uma ampla faixa e a concentração de massa da partícula varia com o tamanho da partícula, é difícil definir a exatidão das medidas de MP_{2,5} em um sentido absoluto. A exatidão das medições de MP_{2,5} é, portanto, definida em um sentido relativo, referenciado às medidas fornecidas por este método de referência. Conseqüentemente, a exatidão deve ser definida como o grau de concordância entre um amostrador de MP_{2,5} de campo e um amostrador de MP_{2,5} de referência de auditoria colocado operando simultaneamente no local do

monitoramento do amostrador sujeito e inclui tanto erros aleatórios (precisão) quanto sistemáticos (viés ou vício).

4.2 Viés do sistema de medição. Os resultados das medições paralelas, em que o amostrador duplicado é um amostrador do método de referência, são utilizados para avaliar uma parte do viés do sistema de medição.

4.3 Devem ser feitas auditorias com amostradores de métodos de referência para determinar a precisão e o viés do sistema, utilizando amostradores duplicados. Os resultados do amostrador primário e do amostrador do método de referência duplicado são usados para calcular a precisão do amostrador primário em uma base trimestral, o viés do amostrador primário em uma base anual e o viés de uma única organização relatora em uma base anual.

4.4 Exatidão e viés de vazão. A precisão da taxa de vazão e o viés de amostradores individuais de MP_{2,5} usados nas redes de monitoramento devem ser avaliados periodicamente por meio de auditorias da vazão operacional de cada amostrador. O viés da taxa de vazão para cada referência e método equivalente operado por cada organização relatora deve ser avaliado trimestralmente e anualmente.

5. Precisão

Um objetivo de qualidade de dados de 10% de coeficiente de variação ou melhor foi estabelecido para a precisão operacional dos dados de monitoramento de MP_{2,5}.

5.1 Testes para estabelecer a precisão operacional inicial para cada amostrador de método de referência são especificados como parte dos requisitos para designação como um método de referência.

5.2 Precisão do Sistema de Medição. Os resultados do amostrador colocado, em que o amostrador duplicado não é um amostrador de método de referência, mas sim um amostrador com o mesmo método designado do amostrador primário, são usados para avaliar a precisão do sistema de medição. Essas medidas de amostrador colocadas devem ser usadas para calcular estimativas de precisão trimestrais e anuais para cada amostrador primário e para cada método designado empregado por cada organização relatora.

6. Filtro para coleta de amostra de MP_{2,5}

Qualquer fabricante ou fornecedor de filtros que venda ou ofereça a venda de filtros especificamente identificados para uso com este método de referência MP_{2,5} deve certificar que o número necessário de filtros de cada lote oferecido para venda foi testado conforme especificado nesta Seção. e atendem a todas as especificações de projeto e desempenho a seguir.

6.1 Tamanho. Circular, 46,2 mm de diâmetro \pm 0,25 mm.

6.2 Meio Filtrante. Politetrafluoroetileno (PTFE Teflon), com anel de suporte integral.

6.3 Anel de Suporte. Polimetilpenteno (PMP) ou material inerte equivalente, 0,38 \pm 0,04 mm de espessura, diâmetro exterior de 46,2 mm \pm 0,25 mm e largura de 3,68 mm (\pm 0,00, -0,51 mm).

6.4 Tamanho do poro. 2 μ m conforme medido pela norma ASTM F 316-94.

6.5 Espessura do filtro. 30 a 50 μ m.

6.6 Requisitos suplementares. Embora não seja necessário para a determinação da concentração de massa de MP_{2,5} sob este método de referência, especificações adicionais para o filtro devem ser desenvolvidas por usuários que pretendem submeter amostras de filtro MP_{2,5} a análises químicas subsequentes. Estas especificações suplementares incluem a contaminação química de fundo no filtro e quaisquer outros parâmetros de filtro que possam ser requeridos pelo método de análise química. Todas essas especificações suplementares de filtro devem ser compatíveis e secundárias às especificações de filtro primário fornecidas nesta Seção 6 deste anexo.

7. Amostrador MP_{2,5}

7.1 Configuração. O amostrador deve consistir de uma entrada de ar de amostra, tubo descendente, separador de tamanho de partículas (impactador), sistema de controle da bomba de ar e vazão, dispositivo de medição de vazão, sistema de monitoramento de temperatura ambiente e de filtro, sistema de medição de pressão barométrica, temporizador, invólucro ambiental externo e capacidade adequada de controle mecânico, elétrico ou eletrônico para atender ou exceder o projeto e o desempenho funcional, conforme especificado nessa Seção. As especificações de desempenho exigem que o amostrador:

- a) Forneça controle automático da vazão volumétrica da amostra e outros parâmetros operacionais.
- b) Monitore estes parâmetros operacionais, bem como a temperatura e pressão ambiente.
- c) Forneça esta informação ao operador do amostrador no final de cada período de amostragem em formato digital, conforme especificado no Quadro 1 da Seção 7.4.19 deste anexo.

7.2 Natureza das especificações. O amostrador de MP_{2,5} é especificado por uma combinação de requisitos de *design* e desempenho. A entrada de amostra, tubo descendente, discriminador de tamanho de partícula, filtro cassete e a configuração interna do conjunto do suporte do filtro são especificados explicitamente por figuras de projeto e dimensões mecânicas associadas, tolerâncias, materiais, acabamentos de superfície, instruções de montagem e outras especificações necessárias. Todos os outros aspectos do amostrador são especificados pela função operacional e desempenho necessários, e o *design* desses outros aspectos (incluindo o *design* da parte inferior do conjunto do suporte do filtro) é opcional, sujeito a desempenho operacional aceitável.

7.3 Especificações de *design*. Exceto conforme indicado nessa Seção, esses componentes devem ser fabricados ou reproduzidos exatamente como especificado, em uma instalação registrada na ISO 9001, com registro inicialmente aprovado e subsequentemente mantido durante o período de fabricação. Modificações ou variações menores em um ou mais componentes que claramente não afetariam o desempenho aerodinâmico do cassete de entrada, descendente, impactador ou filtro serão consideradas para aprovação específica.

7.3.1 Montagem de entrada de amostra. O conjunto de entrada da amostra, que consiste na entrada, no tubo inferior e no impactador, deve ser configurado e montado conforme indicado na Figura L-1 da Referência 13.1 deste anexo e deve atender a todos os requisitos associados. Uma parte deste conjunto também deve estar sujeita à especificação máxima de taxa de vazamento total do amostrador sob a Seção 7.4.6 deste anexo.

7.3.2 Entrada. A entrada da amostra deve ser fabricada conforme indicado nas Figuras L-2 a L-18 da Referência 13.1 deste anexo e deve atender a todos os requisitos associados.

7.3.3 Tubo interno. O tubo interno deve ser fabricado conforme indicado na Figura L-19 da Referência 13.1 deste anexo e deve atender a todos os requisitos associados.

7.3.4 Separador de tamanho de partícula. O amostrador deve ser configurado com um dos dois separadores de tamanho de partícula alternativos descritos nesta Seção 7.3.4. Um separador do tipo pêndulo (impactador WINS) descrito nas seções 7.3.4.1, 7.3.4.2 e 7.3.4.3 deste anexo. O separador alternativo é um separador tipo ciclone (VSCCTM) descrito na Seção 7.3.4.4 deste anexo.

7.3.4.1 O impactador (separador de tamanho de partícula) deve ser fabricado conforme indicado nas Figuras L-20 até L-24 da Referência 13.1 deste anexo e deve atender a todos os requisitos associados. Após a fabricação e o acabamento de cada alojamento do impactador superior (Figura L-21 da Referência 13.1 deste anexo), a dimensão do jato de compactação deve ser verificada pelo fabricante usando medidores go/no-go de classe ZZ rastreáveis.

7.3.4.2 Especificações do filtro do impactador:

- a) Tamanho. Circular, de 35 a 37 mm de diâmetro.
- b) Meio. Fibra de vidro borossilicato, sem aglutinante.
- c) Tamanho do poro. 1 a 1,5 micrômetro, conforme medido pela norma ASTM F 316-80.
- d) Espessura. 300 a 500 micrômetros.

7.3.4.3 Especificações do óleo do impactador:

- a) Composição. Sebacato de dioctila (DOS), óleo de difusão de composto único.
- b) Pressão de vapor. Máximo 2×10^{-8} mmHg a 25 °C.
- c) Viscosidade. 36 a 40 centistokes a 25 °C.
- d) Densidade. 1,06 a 1,07 g / cm³ a 25 °C.
- e) Quantidade. 1 mL \pm 0,1 mL.

7.3.4.4 O separador tipo ciclone é identificado como um separador de tamanho de partícula BGI VSCC™ Very Sharp Cut Cyclone especificado como parte do método equivalente designado pela EPA EQPM-0202-142 designado (67 FR 15567, 2 de abril de 2002) e conforme fabricado pela BGI Incorporated.

7.3.5 Conjunto do suporte do filtro. O amostrador deve ter um conjunto de porta-filtro de amostra para adaptar e selar o tubo inferior e manter e vedar o filtro especificado, sob a Seção 6 deste anexo, na corrente de ar da amostra em uma posição horizontal abaixo do tubo inferior, de modo que a amostra de ar passa para baixo através do filtro a uma velocidade nominal uniforme. A parte superior deste conjunto deverá ser fabricada conforme indicado nas Figuras L-25 e L-26 da Referência 13.1 deste anexo e deverá ser aceita e vedada com o cartucho do filtro, o qual deverá ser fabricado conforme indicado nas Figuras L-27 a L-29 da Referência 13.1 deste anexo.

- a) A parte inferior do conjunto do suporte do filtro deve ser de um projeto e construção que:
 - 1) Encaixe com a parte superior do conjunto para completar o conjunto do suporte do filtro;
 - 2) Completa a vedação de ar externa e a vedação do cartucho de filtro interno, de modo que todas as vedações sejam confiáveis ao longo de repetidas trocas de filtro;
 - 3) Facilita a troca repetida do cartucho do filtro pelo operador do amostrador.

b) Os requisitos de desempenho do teste de vazamento para o conjunto do suporte do filtro estão incluídos na Seção 7.4.6 deste anexo;

c) Se filtros adicionais ou múltiplos forem armazenados no amostrador como parte de uma capacidade de amostragem sequencial automática, todos esses filtros, a menos que estejam instalados atualmente e diretamente em um canal de amostragem ou configuração de amostragem (ativo ou inativo), devem ser cobertos, ou preferencialmente selados de modo a:

- 1) Impedir a exposição significativa do filtro a uma possível contaminação ou acúmulo de poeira, insetos ou outro material que possa estar presente no ar ambiente, no amostrador ou no ar de ventilação do amostrador durante períodos de armazenamento antes ou depois da amostragem; e

- 2) Para minimizar a perda de componentes de amostra de MP voláteis ou semivoláteis durante o armazenamento do filtro após o período de amostragem.

7.3.6 Adaptador para medição de vazão. Um adaptador para medição de vazão, conforme especificado na Figura L-30 da Referência 13.1 deste anexo, deve ser fornecido com cada amostrador.

7.3.7 Acabamento superficial. Todas as superfícies internas expostas ao ar da amos-

tra antes do filtro devem ser tratadas eletroliticamente em um banho de ácido sulfúrico para produzir um acabamento de superfície anodizado claro e uniforme não inferior a 1.08 mg/cm². Este revestimento de superfície anódica não deve ser tingido ou pigmentado. Após a anodização, as superfícies devem ser seladas por imersão em água deionizada durante pelo menos 15 minutos.

7.3.8 Altura de amostragem. O amostrador deve estar equipado com pernas, um suporte ou outros meios para manter o amostrador numa posição vertical estável, de modo a que o centro da entrada de ar da amostra para a entrada, durante a recolha de amostras, seja mantido num plano horizontal e $2,0 \pm 0,2$ metros acima do piso ou outra superfície de apoio horizontal. Furos adequados para parafusos, suportes, amarrações ou outros meios devem ser fornecidos para facilitar a fixação mecânica da amostra na superfície de apoio, a fim de evitar a queda do amostrador devido ao vento.

7.4 Especificações de desempenho.

7.4.1 Vazão de amostra. A operação adequada do impactador requer que velocidades de ar específicas sejam mantidas através do dispositivo. Portanto, a vazão de ar da amostra projetada através da entrada deve ser de 16,67 L/min, medida como vazão volumétrica real à temperatura e pressão do ar da amostra que entra na abertura.

7.4.2 Sistema de controle de vazão de ar da amostra. O amostrador deve dispor de um sistema de controle de vazão de ar da amostra capaz de fornecer uma vazão volumétrica de ar da amostra dentro do intervalo especificado, na Seção 7.4.1 do presente anexo, para o filtro especificado, na Seção 6 do presente anexo, quaisquer condições atmosféricas especificadas, na Seção 7.4.7 deste anexo, a uma queda de pressão do filtro igual à de um filtro limpo mais 75 cm de coluna de água (55 mmHg), e acima da faixa especificada de tensão da linha de suprimento, sob Seção 7.4.15.1 deste anexo. Este sistema de controle de vazão deve permitir o ajuste pelo operador da vazão operacional do amostrador em uma faixa de pelo menos $\pm 15\%$ da vazão especificada na Seção 7.4.1 deste anexo.

7.4.3 Regulação da vazão de amostra. A vazão da amostragem deve ser regulada de modo a que, para o filtro especificado, na Seção 6 deste anexo, em quaisquer condições atmosféricas especificadas, na Seção 7.4.7 deste anexo, a uma queda de pressão do filtro igual à de um filtro limpo mais a uma coluna de água de 75 cm (55 mmHg), e acima da faixa especificada de tensão da linha de alimentação, conforme estabelecido na Seção 7.4.15.1 deste anexo, a vazão é regulada da seguinte forma:

7.4.3.1 A vazão volumétrica, medida ou calculada em intervalos não superiores a 5 minutos em um período de 24 horas, não deve variar mais do que $\pm 5\%$ da vazão de 16,67 L/min especificada durante todo o período de amostragem.

7.4.3.2 O coeficiente de variação (desvio padrão amostral dividido pela média) da vazão, medida ao longo de um período de 24 horas, não deve ser superior a 2%.

7.4.3.3 A amplitude das pulsações de vazão de curto prazo, como a que pode ter origem em alguns tipos de bombas de vácuo, deve ser atenuada de tal forma que não cause erros significativos de medição de vazão ou afete a coleta de partículas no filtro de coleta de partículas.

7.4.4 Interrupção da vazão. O sistema de controle de vazão de ar da amostra do amostrador deve terminar a coleta de amostra e parar toda a vazão pelo restante do período de amostragem no caso de a vazão da amostra se desviar em mais de 10% da vazão de amostragem especificada na Seção 7.4.1 deste anexo por mais de 60 segundos. No entanto, este dispositivo de corte de amostragem não se aplicará durante períodos em que o amostrador estiver inoperante devido a uma interrupção temporária de energia, e o tempo decorrido do período inoperante não deve ser incluído no tempo total da amostra medido e relatado pelo amostrador, sob Seção 7.4.13 deste anexo.

7.4.5 Medição da vazão.

7.4.5.1 O amostrador deve fornecer um meio para medir e indicar o fluxo de ar da amostra instantânea, que deve ser medido como vazão volumétrica à temperatura e pressão do ar da amostra que entra, com uma precisão de $\pm 2\%$. A vazão medida deve estar disponível para exibição ao operador do amostrador a qualquer momento, nos modos de amostragem ou de espera, e a medição deve ser atualizada pelo menos de 30 em 30 segundos. O amostrador deve também fornecer um meio simples pelo qual o operador do amostrador pode iniciar manualmente o fluxo da amostra temporariamente durante os modos de operação sem amostragem, com a finalidade de verificar a vazão da amostra ou o sistema de medição da vazão.

7.4.5.2 Durante cada período de amostragem, o sistema de medição de vazão do amostrador deve monitorar automaticamente a vazão volumétrica da amostra, obtendo medições da vazão em intervalos não superiores a 30 segundos.

a) Usando essas medições de vazão intervaladas, o amostrador deve determinar ou calcular os seguintes parâmetros relacionados ao fluxo, escalonados nas unidades de engenharia especificadas:

- 1) A vazão instantânea ou média-intervalo, em L/min.
- 2) O valor da vazão média da amostra para o período da amostra, em L/min.
- 3) O valor do coeficiente de variação (desvio padrão da amostra dividido pela média) da vazão da amostra para o período da amostra, em porcentagem.

4) A ocorrência de qualquer intervalo de tempo durante o período de amostragem em que a vazão da amostra medida exceda a faixa de $\pm 5\%$ da vazão média para o período de amostragem por mais de 5 minutos, caso em que um indicador de alerta ser definido.

5) O valor do volume total da amostra integrada para o período de amostragem, em m^3 .

b) A determinação ou o cálculo desses valores deve excluir adequadamente os períodos em que o amostrador é inoperante devido à interrupção temporária da energia elétrica, sob a Seção 7.4.13 deste anexo, ou corte da vazão, sob a Seção 7.4.4 deste anexo.

c) Estes parâmetros devem ser acessíveis ao operador do amostrador, conforme especificado no Quadro 1 do item 7.4.19. Além disso, é fortemente encorajado que a vazão para cada intervalo de 5 minutos durante o período de amostragem esteja disponível para o operador após o final do período de amostragem.

7.4.6 Teste de vazamento.

7.4.6.1 Vazamento externo. O amostrador deve incluir capacidade de realizar teste de vazamento de ar externo que consiste em componentes, acessórios, controles de interface do operador, procedimento escrito no Manual de Operação/Instruções associado, sob a Seção 7.4.18 deste anexo, e todas as outras capacidades funcionais necessárias para permitir e facilitar o operador do amostrador a realizar convenientemente um teste de vazamento do amostrador em um local de monitoramento de campo sem equipamento adicional. Os componentes do amostrador a serem submetidos a este teste de vazamento incluem todos os componentes e suas interconexões em que o vazamento de ar externo causaria ou poderia causar um erro na medição do amostrador do volume total de ar da amostra que passa pelo filtro de amostra.

a) A técnica sugerida para o operador usar para este teste de vazamento é a seguinte:

1) Remova a entrada do amostrador e instale o adaptador de medição de vazão fornecido com o amostrador, conforme Seção 7.3.6 deste anexo.

2) Feche a válvula no adaptador de medição de vazão e use a bomba de ar do amostrador para estabelecer um vácuo parcial no amostrador, incluindo (pelo menos) o impactador, o conjunto do suporte do filtro (filtro no lugar), dispositivo de medição de vazão e interco-

nexões entre estes dispositivos, de pelo menos 55 mmHg (coluna de água de 75 cm), medidos num local a jusante do conjunto do suporte do filtro.

3) Ligue o sistema de fluxo a jusante destes componentes para isolar os componentes sob vácuo da bomba, como por exemplo com uma válvula incorporada.

4) Pare a bomba.

5) Meça o vácuo preso no amostrador com um dispositivo de medição de pressão integrado.

6) (i) Meça o vácuo no amostrador com o dispositivo de medição de pressão embutido novamente em um momento posterior, pelo menos 10 minutos após a primeira medição de pressão.

(ii) Atenção: Após a conclusão do teste, a válvula adaptadora deve ser aberta lentamente para limitar a vazão de ar no amostrador. A vazão excessiva de ar pode soprar o óleo para fora do impactador.

7) Ao concluir o teste, abra a válvula do adaptador, remova o adaptador e os plugues e restaure o amostrador para a configuração operacional normal.

(b) O procedimento de teste de vazamento associado exigirá que, para a passagem bem-sucedida deste teste, a diferença entre as duas medições de pressão não seja maior do que o número em mm de Hg especificado para o amostrador pelo fabricante, com base no volume interno real do amostrador, que indica um vazamento menor que 80 mL/min.

(c) Variações da técnica sugerida ou uma técnica alternativa de teste de vazamento externo podem ser necessárias para os amostradores cujo projeto ou configuração tornaria a técnica sugerida impossível ou impraticável. O procedimento de teste de vazamento externo específico proposto, ou particularmente uma técnica de teste de vazamento alternativa, proposto para um determinado amostrador candidato pode ser descrito e submetido para aceitabilidade individual específica, como parte de uma aplicação de referência ou método equivalente.

7.4.6.2 Vazamento interno de bypass do filtro. O amostrador deve incluir capacidade de verificação de vazamento interno do bypass do filtro, composto de componentes, acessórios, controles da interface do operador, procedimento escrito no Manual de Operação/Instruções e todas as outras capacidades funcionais necessárias para permitir e facilitar o operador do amostrador. Teste de vazamento de bypass do filtro interno no amostrador em um local de monitoramento de campo sem equipamento adicional. O objetivo do teste é determinar se qualquer parte da vazão de amostra que vazar pelo filtro de amostra sem passar pelo filtro é insignificante em relação à vazão de projeto do amostrador.

a) A técnica sugerida para o operador usar para este teste de vazamento é a seguinte:

1) Realize um teste de vazamento externo conforme previsto na Seção 7.4.6.1 deste anexo, que indica a aprovação do teste de vazamento externo prescrito.

2) Instale um material de membrana impermeável ao fluxo na gaveta do filtro, com ou sem filtro, conforme apropriado, o que efetivamente impede o fluxo de ar através do filtro.

3) Use a bomba de ar do amostrador para aspirar um vácuo parcial no amostrador, a jusante do conjunto do suporte do filtro, de pelo menos 55 mmHg (coluna de água de 75 cm).

4) Ligue o sistema de fluxo a jusante do suporte do filtro para isolar os componentes sob vácuo da bomba, por exemplo, com uma válvula incorporada.

5) Pare a bomba.

6) Meça o vácuo preso no amostrador com o dispositivo de medição de pressão integrado.

7) Meça o vácuo no amostrador com o dispositivo de medição de pressão embutido

novamente em um momento posterior pelo menos 10 minutos após a primeira medição de pressão.

8) Remova o plugue de fluxo e a membrana e restaure o amostrador para a configuração normal de operação.

b) O procedimento de teste de vazamento associado exigirá que, para a passagem bem-sucedida deste teste, a diferença entre as duas medições de pressão não seja maior do que o número em mm de Hg especificado pelo fabricante do amostrador, com base no volume interno real da porção do amostrador sob vácuo, que indica um vazamento menor que 80 mL/min.

c) Variações da técnica sugerida ou uma alternativa interna, técnica de teste de vazamento de bypass do filtro pode ser necessária para amostradores cujo desenho ou configuração tornaria a técnica sugerida impossível ou impraticável. O procedimento específico de teste de vazamento interno proposto, ou particularmente uma técnica de teste de vazamento interna alternativa proposta para um amostrador candidato em particular, pode ser descrito e submetido para aceitabilidade individual específica como parte de uma aplicação de referência ou método equivalente.

7.4.7 Faixa de condições operacionais. O amostrador é necessário para operar adequadamente e atender a todos os requisitos especificados neste anexo nas seguintes faixas operacionais.

7.4.7.1 Temperatura ambiente. -30 a 45 °C.

7.4.7.2 Umidade relativa ambiente. 0 a 100%.

7.4.7.3 Faixa de pressão barométrica. 600 a 800 mmHg.

7.4.8 Sensor de temperatura ambiente. O amostrador deve ter capacidade de medir a temperatura do ar ambiente ao redor do amostrador na faixa de -30 a 45 °C, com uma resolução de 0,1 °C e exatidão de $\pm 2,0$ °C, com e sem insolação solar máxima.

7.4.8.1 O sensor de temperatura ambiente deve ser montado externamente ao invólucro do amostrador e deve ter uma proteção solar passiva, naturalmente ventilada. O sensor deve estar localizado de forma a que todo o protetor solar esteja pelo menos 5 cm acima do plano horizontal do abrigo (excluindo o tubo de entrada e o tubo descendente) e externo ao plano vertical do lado mais próximo ou da protuberância da capa ou abrigo do amostrador. O erro máximo de medição da temperatura do sistema de medição da temperatura ambiente deve ser inferior a 1,6 °C a 1 m/s de velocidade do vento e 1000 W/m² de intensidade da radiação solar.

7.4.8.2 O sensor de temperatura ambiente deve ser de tal desenho e montado de modo a facilitar sua conveniente desmontagem e imersão em um líquido para calibração e comparação com o sensor de temperatura do filtro, sob a Seção 7.4.11 deste anexo.

7.4.8.3 A medição de temperatura ambiente deve ser atualizada pelo menos a cada 30 segundos durante os modos de operação de amostragem e de espera (não amostragem). Uma indicação visual do valor atual (mais recente) da medição da temperatura ambiente, atualizada pelo menos a cada 30 segundos, deve estar disponível para o operador do amostrador durante os modos de operação de amostragem e de espera (não amostragem), conforme especificado no Quadro 1 da Seção 7.4.19 deste anexo.

7.4.8.4 A medição da temperatura ambiente deve ser usada com a finalidade de monitorar o desvio da temperatura do filtro da temperatura ambiente, conforme exigido pela Seção 7.4.11 deste anexo, e pode ser usada para efetuar o controle da temperatura do filtro, sob a Seção 7.4.10 deste anexo, ou cálculo da vazão volumétrica, sob as seções 7.4.1 a 7.4.5 deste anexo, se apropriado.

7.4.8.5 Após o final de cada período de amostragem, o amostrador deve reportar a temperatura máxima, mínima e média para o período de amostragem, conforme especi-

ficado no Quadro 1 da Seção 7.4.19 deste anexo.

7.4.9 Sensor barométrico ambiente. O amostrador deve ter capacidade para medir a pressão barométrica do ar ao redor do amostrador em uma faixa de 600 a 800 mmHg. Esta medição da pressão barométrica deve ter uma resolução de 5 mmHg e uma precisão de ± 10 mmHg e deve ser atualizada pelo menos a cada 30 segundos. Uma indicação visual do valor da medição da pressão barométrica atual (mais recente), atualizada pelo menos a cada 30 segundos, deve estar disponível para o operador do amostrador durante os modos de operação de amostragem e de espera (não amostragem), conforme especificado no Quadro 1 da Seção 7.4.19 deste anexo. Esta medida de pressão barométrica pode ser usada para fins de cálculo da vazão volumétrica, sob as seções 7.4.1 a 7.4.5 deste anexo, se apropriado. Após o final de um período de amostragem, o amostrador deve reportar as pressões barométricas máximas, mínimas e médias para o período de amostragem, conforme especificado no Quadro 1 da Seção 7.4.19 deste anexo.

7.4.10 Controle de temperatura do filtro (amostragem e pós-amostragem). O amostrador deve fornecer um meio para limitar a elevação da temperatura do filtro de amostra (todos os filtros de amostra para amostradores sequenciais), da insolação e outras fontes, até não mais de 5 °C acima da temperatura do ar ambiente ao redor do amostrador, durante a amostragem e períodos pós-amostragem de operação. O período pós-amostragem é o período de não amostragem entre o final do período de amostragem ativo e o tempo de recuperação do filtro de amostragem pelo operador do amostrador.

7.4.11 Sensor(es) de temperatura do filtro.

7.4.11.1 O amostrador deve ter a capacidade de monitorar a temperatura do filtro de amostra (todos os filtros de amostra para amostradores sequenciais) na faixa de -30 a 45 °C durante os períodos de amostragem e não amostragem. Embora a localização exata deste sensor de temperatura não seja explicitamente especificada, o sistema de medição de temperatura do filtro deve demonstrar concordância, dentro de 1 °C, com um sensor de temperatura de teste localizado a 1 cm do centro do filtro a jusante do filtro durante os modos de amostragem não amostragem. Esta medição de temperatura do filtro deve ter uma resolução de 0,1 °C e precisão de $\pm 1,0$ °C. Este sensor de temperatura deve ser de tal desenho e montado de tal maneira que facilite sua desmontagem e imersão razoavelmente conveniente em um líquido para calibração e comparação com o sensor de temperatura ambiente sob a Seção 7.4.8 deste anexo.

7.4.11.2 A medição de temperatura do filtro deve ser atualizada pelo menos a cada 30 segundos durante os modos de operação de amostragem e de espera (não amostragem). Uma indicação visual do valor atual (mais recente) da medição de temperatura do filtro, atualizada pelo menos a cada 30 segundos, deve estar disponível para o operador do amostrador durante os modos de operação de amostragem e de espera (não amostragem), conforme especificado no Quadro 1 da Seção 7.4.19 deste anexo.

7.4.11.3 Para amostradores sequenciais, a temperatura de cada filtro deve ser medida individualmente, a menos que possa ser mostrado, que a temperatura de cada filtro pode ser representada por uma quantidade menor de sensores de temperatura.

7.4.11.4 O amostrador também deve fornecer um indicador de bandeira de advertência após qualquer ocorrência na qual a temperatura do filtro (qualquer temperatura do filtro para amostradores sequenciais) exceder a temperatura ambiente em mais de 5 °C por mais de 30 minutos consecutivos durante a amostragem ou pós-amostragem, conforme especificado no Quadro 1 do item 7.4.19 deste anexo, sob a Seção 10.12 deste anexo, com relação à validade da amostra quando ocorre um sinalizador de advertência. Recomenda-se ainda (não obrigatório) que o amostrador seja capaz de registrar o diferencial máximo entre a temperatura medida do filtro e a temperatura ambiente e sua hora e data de ocorrência durante os modos de operação de amostragem e pós-amostragem (não amostragem) e prevendo que esses dados sejam acessíveis ao operador do amostrador após o final do período de amostra-

gem, como sugerido no Quadro 1 da Seção 7.4.19 deste anexo.

7.4.12 Sistema de relógio/temporizador.

a) O amostrador deve ter um sistema programável de controle/temporização de relógio em tempo real que:

1) Seja capaz de manter a hora e data locais, incluindo ano, mês, dia do mês, hora, minuto e segundo, com uma precisão de $\pm 1,0$ minuto por mês.

2) Forneça uma indicação visual da hora atual do sistema, incluindo ano, mês, dia do mês, hora e minuto, atualizada pelo menos a cada minuto, para verificação da operadora.

3) Forneça controles apropriados ao operador para definir a hora e a data locais corretas.

4) Seja capaz de iniciar o período de coleta de amostra e fluxo de ar da amostra em um horário e data específicos, definidos pelo operador, e interromper o fluxo de ar da amostra e encerrar o período de coleta do amostrador 24 horas (1440 minutos) mais tarde ou em data e hora configuráveis pelo operador.

b) Os tempos de início e parada devem poder ser facilmente ajustados pelo operador do amostrador em $\pm 1,0$ minuto. O sistema deve fornecer uma indicação visual das configurações atuais de tempo de partida e parada, legíveis para $\pm 1,0$ minuto, para verificação pelo operador, e os tempos de início e parada também devem estar disponíveis via porta de saída de dados, conforme especificado no Quadro 1 da Seção 7.4.19 deste anexo. Após a execução de um início de período de amostragem programado, o amostrador deve redefinir automaticamente todas as informações do período de amostragem e as indicações do sinalizador de advertência referentes a um período de amostragem anterior. Consulte também a Seção 7.4.15.4 deste anexo a respeito da retenção da data e hora atuais e os horários programados de início e parada durante uma interrupção temporária de energia elétrica.

7.4.13 Determinação do tempo da amostra. O amostrador deve ser capaz de determinar o tempo de coleta para cada amostra de MP_{2,5}, com precisão de $\pm 1,0$ minuto, medido como o tempo entre o início do período de amostragem, sob a Seção 7.4.12 deste anexo e o término da amostragem. Este tempo de amostra decorrido não deve incluir períodos em que o amostrador é inoperante devido a uma interrupção temporária da energia elétrica, sob a Seção 7.4.15.4 deste anexo. Caso o tempo de amostragem decorrido determinado para o período de amostragem não esteja dentro do intervalo especificado para o período de amostragem requerido na Seção 3.3 deste anexo, o amostrador deve definir um indicador de advertência. A data e a hora do início do período de amostragem, o valor do tempo de amostragem decorrido para o período de amostragem e o estado do indicador devem estar disponíveis para o operador do amostrador após o final do período de amostragem, conforme especificado no Quadro 1 da Seção 7.4.19 deste anexo.

7.4.14 Gabinete externo. O amostrador deve ter um gabinete externo (ou gabinetes) adequado para proteger o filtro e outros componentes que não sejam à prova de intempéries do amostrador de precipitação, vento, poeira, extremos de temperatura e umidade; para ajudar a manter o controle de temperatura do filtro (ou filtros, para amostradores sequenciais); e fornecer segurança razoável para os componentes e configurações do amostrador.

7.4.15 Fornecimento de energia elétrica.

7.4.15.1 O amostrador deve ser operável e funcionar como especificado aqui quando operado em uma tensão de alimentação elétrica de 105 a 125 volts AC (RMS) a uma frequência de 59 a 61 Hz. A operação opcional, conforme especificado em tensões e/ou frequências adicionais de fonte de alimentação, não deve ser impedida por este requisito.

7.4.15.2 O projeto e construção do amostrador deve atender a todos os requisitos de segurança elétrica aplicáveis no Brasil.

7.4.15.3 O projeto de todos os controles elétricos e eletrônicos deve ser tal

que forneça resistência razoável a interferências ou mau funcionamento de níveis comuns ou típicos de campos eletromagnéticos dispersos (EMF), como pode ser encontrado em vários locais de monitoramento e de níveis típicos de transientes elétricos ou ruído eletrônico, que muitas vezes ou ocasionalmente, pode estar presente em várias linhas de energia elétrica.

7.4.15.4 No caso de perda temporária de energia elétrica, o amostrador não será obrigado a indicar ou fornecer outras funções especificadas durante tal perda de energia, exceto que o sistema interno de relógio/temporizador deve manter sua hora local e ajuste de data dentro de ± 1 minuto por semana, e o amostrador deve reter todo o tempo restante e configurações programáveis e todos os dados necessários para estar disponível ao operador do amostrador após cada período de amostragem por pelo menos 7 dias sem energia elétrica. Quando a energia elétrica estiver ausente no tempo definido pelo operador para iniciar um período de amostragem ou for interrompida durante um período de amostragem, o amostrador iniciará automaticamente ou retomará a amostragem quando a energia elétrica for restaurada, se tal restauração de energia ocorrer antes da parada definida pelo operador tempo.

7.4.15.5 O amostrador deve ter a capacidade de registrar e manter um registro do ano, mês, dia do mês, hora e minuto do início de cada interrupção de energia de mais de 1 minuto de duração, até 10 interrupções por período de amostragem (mais de 10 interrupções de energia devem invalidar a amostra, exceto quando uma exceção for medida, de acordo com a Seção 3.3 deste anexo). O amostrador deve providenciar para que esses dados de interrupção de energia estejam disponíveis ao operador do amostrador após o final do período de amostragem, conforme especificado no Quadro 1 da Seção 7.4.19 deste anexo.

7.4.16 Dispositivos de controle e interface do operador. O amostrador deve ter controles mecânicos, elétricos ou eletrônicos, dispositivos de controle, circuitos elétricos ou eletrônicos, conforme necessário para fornecer o tempo, medição e controle de vazão, controle de temperatura, armazenamento e computação de dados, interface do operador e outras funções especificadas. Controles, exibições de dados e dispositivos de interface acessíveis pelo operador devem ser projetados para serem simples, diretos, confiáveis e fáceis de aprender, ler e operar em condições de campo. O amostrador deve ter provisão para entrada do operador e armazenamento de até 64 caracteres de dados numéricos (ou alfanuméricos) para fins de identificação do local, do amostrador e da amostra. Esta informação deve estar disponível ao operador do amostrador para verificação e alteração e para saída através da porta de saída de dados, juntamente com outros dados após o final de um período de amostragem, conforme especificado no Quadro 1 da Seção 7.4.19 deste anexo. Todos os dados que devem estar disponíveis ao operador após um período de coleta de amostras ou obtidos durante o modo de espera em um período pós-amostragem devem ser retidos pelo amostrador até serem redefinidos, manualmente pelo operador ou automaticamente pelo amostrador no início de uma nova amostra.

7.4.17 Requisito da porta de saída de dados. O amostrador deve ter uma conexão de saída de dados padrão RS-232C através da qual os dados digitais podem ser exportados para um dispositivo de armazenamento ou transmissão de dados externo. Todas as informações que devem estar disponíveis no final de cada período de amostragem devem ser acessíveis por meio desta conexão de saída de dados. A informação que deve ser acessível por meio desta porta de saída é resumida no Quadro 1 da Seção 7.4.19 deste anexo. Como não é fornecido nenhum formato específico para os dados de saída, o fabricante ou fornecedor do amostrador deve disponibilizar aos compradores do amostrador *software* de computador apropriado capaz de receber dados de amostrador exportados e traduzir corretamente os dados em formato de planilha padrão e, opcionalmente, quaisquer outros formatos que possam ser úteis para os usuários do amostrador. Este requisito não impedirá que o amostrador ofereça outros tipos de conexões de saída, além da porta RS-232C requerida.

7.4.18 Manual de operação/instrução. O amostrador deve incluir uma operação abrangente associada ou manual de instruções, que inclui instruções operacionais detalhadas sobre a configuração, operação, calibração e manutenção do amostrador. Este manual

deve fornecer descrições completas e detalhadas dos procedimentos operacionais e de calibração prescritos para uso em campo do amostrador e de todos os instrumentos utilizados como parte deste método de referência. O manual deve incluir uma advertência adequada de possíveis perigos de segurança que possam resultar do uso normal ou do mau funcionamento do método e uma descrição das precauções de segurança necessárias. O manual também deve incluir uma descrição clara de todos os procedimentos relativos à instalação, operação, manutenção periódica e corretiva e solução de problemas, e deve incluir diagramas de identificação de peças.

7.4.19 Requisitos de relatório de dados. As várias informações que o amostrador deve fornecer e como deve ser fornecido estão resumidas no Quadro 1 a seguir.

Quadro 1 - Resumo das informações a serem fornecidas pelo amostrador .

Informações a serem fornecidas	Referência de Seção do Anexo 8	Método de extração ultrassônica			Método de extração de bloco quente		
		A qualquer momento ¹	Fim do período ²	Exibição visual ³	Saída de dados ⁴	Leitura digital ⁵	Unidades
Vazão, intervalo máximo de 30 segundos	7.4.5.1	✓		✓	*	XX.X	L/min
Vazão, média para o período de amostragem	7.4.5.2	*	✓	*	✓	XX.X	L/min
Vazão, CV, por período de amostragem	7.4.5.2	*	✓	*	✓	XX.X	%
Vazão, média 5 min fora da especificação. (FLAG ⁶)	7.4.5.2	✓	✓	✓	✓ ■	On/Off	
Volume de amostra, total	7.4.5.2	*	✓	✓	✓	XX.X	m ³ -
Temperatura ambiente, intervalo de 30 segundos	7.4.8	✓		✓		XX.X	°C
Temperatura, ambiente, min., máx., média para o período de amostragem	7.4.8	*	✓	✓	✓ ■	XX.X	°C
Pressão barométrica, ambiente, intervalo de 30 segundos	7.4.9	✓		✓		XX.X	mmHg
Pressão barométrica, ambiente, min., máx., média para o período de amostragem	7.4.9	*	✓	✓	✓ ■	XX.X	mmHg
Temperatura do filtro, intervalo de 30 segundos	7.4.11	✓		✓		XX.X	°C
Diferencial de temperatura do filtro, intervalo de 30 segundos, fora das especificações. (FLAG ⁶)	7.4.11	*	✓	✓	✓ ■	On/Off	
Diferencial máximo da temperatura do filtro do ambiente, data, hora de ocorrência	7.4.11	*	*	*	*	X.X, DD/MM/YY HH.mm	°C - Dia/Mês/Ano Hrs. Min
Data e hora	7.4.12	✓		✓		X.X, DD/MM/YY HH.mm	Dia/Mês/Ano Hrs. Min

Configurações de início e parada de amostragem	7.4.12	✓	✓	✓	✓	X.X, DD/MM/YY HH.mm	Dia/Mês/Ano Hrs. Min
Hora de início do período de amostragem	7.4.12		✓	✓	✓	X.X, DD/MM/YY HH.mm	Dia/Mês/Ano Hrs. Min
Tempo da amostra decorrido	7.4.13	*	✓	✓	✓	HH.mm	Hrs. Min
Tempo de amostra decorrido, fora da especificação. (FLAG ⁶)	7.4.13		✓	✓	✓ [■]	On/Off	-
Interrupções de energia ≤1 min. Hora de início dos primeiros 10 registros	7.4.15.5	*	✓	*	✓	1 HH.mm 2 HH.mm, etc.	Hrs. Min
Informações inseridas pelo usuário, como amostrador e identificação do local	7.4.16	✓	✓	✓	✓ [■]	Como inserido	-

Fonte: Adaptado de CFR Title 40, Appendix L to Part 50, USA

O fornecimento dessas informações é obrigatório.

* O fornecimento dessas informações é opcional. Se as informações relacionadas ao período inteiro de amostragem forem fornecidas opcionalmente antes do final do período de amostra, o valor fornecido deverá ser o valor calculado para a parte do período de amostragem concluída até o momento em que as informações são fornecidas.

✓ Indica que essas informações também devem ser fornecidas ao banco de dados do Sistema de Qualidade do Ar (AQS). Para temperatura ambiente e pressão barométrica, apenas a média do período de amostragem deve ser relatada.

1. É necessário que as informações estejam disponíveis ao operador a qualquer momento em que o amostrador estiver operando, seja amostragem ou não.

2. As informações referem-se a todo o período do amostrador e devem ser fornecidas após o término do período de amostragem até que sejam reinicializadas manualmente pelo operador ou automaticamente pelo amostrador no início de um novo período de amostragem.

3. As informações devem estar disponíveis ao operador visualmente.

4. As informações devem estar disponíveis como dados digitais na porta de saída de dados do amostrador especificada na Seção 7.4.12 deste anexo, após o término do período de amostragem, até serem reinicializadas manualmente pelo operador ou automaticamente pelo amostrador no início de uma nova amostra, período.

5. As leituras digitais, tanto visuais quanto de saída de dados, não devem ter menos que o número de dígitos significativos e a resolução especificada.

6. As bandeiras de aviso do amostrador (*Flags*) podem ser exibidas ao operador por um único indicador de bandeira ou cada bandeira pode ser exibida individualmente. Apenas um aviso de *flag set* (on) deve ser indicado; um sinalizador de desativado (não definido) pode ser indicado pela ausência de um aviso de sinalização. Os usuários do amostrador devem consultar a Seção 10.12 deste anexo a respeito da validade das amostras para as quais o amostrador forneceu uma advertência de bandeira associada.

8. Pesagem do Filtro

8.1 Balança analítica. A balança analítica usada para pesar os filtros deve ser adequada para a pesagem do tipo e tamanho dos filtros especificados, sob a Seção 6 deste anexo, e ter uma legibilidade de $\pm 1 \mu\text{g}$. A balança deve ser calibrada conforme especificado pelo fabricante na instalação e recalibrada imediatamente antes de cada sessão de pesagem.

8.2 Condicionamento do filtro. Todos os filtros de amostras utilizados devem ser condicionados imediatamente antes das pesagens pré e pós-amostragem, conforme especificado abaixo.

8.2.1 Temperatura média: 20 a 23 °C.

8.2.2 Controle de temperatura: ± 2 °C durante 48 horas.

8.2.3 Umidade média: Geralmente, 30-40% de umidade relativa; entretanto, onde for possível demonstrar que a umidade relativa média do ambiente durante a amostragem é inferior a 30%, o condicionamento é permitido em uma umidade relativa média dentro de $\pm 5\%$ de umidade relativa do ar durante a amostragem, mas não menos que 20%.

8.2.4 Controle de umidade: $\pm 5\%$ de umidade relativa ao longo de 48 horas.

8.2.5 Tempo de condicionamento: Não menos de 48 horas.

8.3 Procedimento de pesagem.

8.3.1 Novos filtros devem ser colocados no ambiente de condicionamento imediatamente após a chegada e armazenados lá até a pesagem de pré-amostragem.

8.3.2 A balança analítica deve estar localizada no mesmo ambiente controlado em que os filtros são condicionados. Os filtros devem ser pesados imediatamente após o período de condicionamento, sem exposição intermediária ou transitória a outras condições ou ambientes.

8.3.3 Os filtros devem ser condicionados nas mesmas condições (umidade dentro de $\pm 5\%$ de umidade relativa) antes das pesagens pré e pós-amostragem.

8.3.4 As pesagens pré e pós-amostragem devem ser realizadas na mesma balança analítica, usando uma técnica eficaz para neutralizar cargas estáticas no filtro. Se possível, ambas as pesagens devem ser realizadas pelo mesmo técnico.

8.3.5 A pesagem de pré-amostragem (tara) deve ocorrer dentro de 30 dias do período de amostragem.

8.3.6 O condicionamento e pesagem pós-amostragem devem estar concluídos dentro de 240 horas (10 dias) após o término do período de amostragem, a menos que a amostra do filtro seja mantida a temperaturas abaixo da temperatura ambiente média durante a amostragem (ou $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou abaixo para temperaturas médias de amostragem inferiores a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante o período entre a retirada do amostrador e o início do condicionamento, caso em que o período não deve exceder 30 dias.

8.3.7 Filtro de branco.

8.3.7.1 Novos filtros de branco de campo devem ser pesados junto com a pesagem de pré-amostragem (tara) de cada lote de filtros MP_{2.5}. Esses filtros vazios devem ser transportados para o local de amostragem, instalados no amostrador, recuperados do amostrador sem amostragem e pesados novamente como uma verificação de controle de qualidade.

8.3.7.2 Novos filtros de branco de laboratório serão pesados junto com a pesagem de pré-amostragem (tara) de cada conjunto de filtros MP_{2.5}. Esses filtros de branco de laboratório devem permanecer no laboratório em recipientes de proteção durante a amostragem de campo e devem ser pesados novamente como uma verificação de controle de qualidade.

9. Calibração

A referência 13.2, deste anexo, contém orientações adicionais.

9.1 Requisitos gerais.

9.1.1 A calibração multiponto e a verificação de ponto único do dispositivo de medição de vazão do amostrador devem ser realizadas periodicamente para estabelecer e manter a rastreabilidade de medições de vazão subsequentes a um padrão de vazão.

9.1.2 Um calibrador padrão de vazão oficial deve ser usado para calibrar ou verificar o dispositivo de medição de vazão do amostrador com uma precisão de $\pm 2\%$. O calibrador padrão de vazão deve ser um dispositivo separado e independente projetado para ser conectado ao adaptador de medição de vazão, conforme Figura L-30 da Referência 13.1 deste anexo. Este calibrador padrão de vazão deve ter sua própria certificação e ser rastreável. Se ajustes na calibração do sistema de medição de vazão do amostrador devem ser feitos em conjunto com uma auditoria do sistema de medição de vazão do amostrador, tais ajustes devem ser feitos após a auditoria. A referência 13.2 deste anexo contém orientações adicionais.

9.1.3 O dispositivo de medição de vazão do amostrador deve ser recalibrado após

manutenção eletromecânica ou transporte do amostrador.

9.2 Calibração da vazão/procedimento de verificação.

9.2.1 Os amostradores MP_{2.5} podem empregar vários tipos de dispositivos de controle e medição de vazão. O procedimento específico usado para calibração ou verificação do dispositivo de medição de vazão variará dependendo do tipo de controlador de taxa de vazão e medição de taxa de vazão empregada. A calibração deve ser em termos de vazão volumétrica real (Q_a), medida no tubo de entrada do amostrador. O procedimento genérico dado aqui serve para ilustrar as etapas gerais envolvidas na calibração de um amostrador de MP_{2.5}. O manual de instruções/operação do amostrador exigido na Seção 7.4.18 deste anexo e o Manual de Garantia da Qualidade (referência 13.2 deste anexo) fornecem orientações mais específicas e detalhadas para a calibração.

9.2.2 O calibrador padrão de vazão usado para calibração da vazão deve ter sua própria certificação e ser rastreável. Uma relação de calibração para o padrão de vazão, por exemplo, uma equação, curva ou família de curvas relacionando vazão real (Q_a) à leitura do indicador de vazão, deve ser estabelecida com precisão de 2% acima da faixa esperada de temperatura ambiente e pressões nas quais o padrão de vazão pode ser usado. O padrão de vazão deve ser recalibrado ou verificado novamente pelo menos anualmente.

9.2.3 O dispositivo de medição de vazão do amostrador deve ser calibrado ou verificado removendo a entrada do amostrador e conectando o calibrador padrão de vazão ao tubo de fundo do amostrador de acordo com o manual de operação/instrução, de modo que o padrão de taxa de vazão meça com precisão a vazão do amostrador. O operador do amostrador deve primeiro realizar uma verificação de vazamento do amostrador e confirmar que o amostrador passa no teste de vazamento e, em seguida, verificar se não há vazamentos entre o padrão de vazão e o amostrador.

9.2.4 A relação de calibração entre a vazão (em L/min real) indicada pelo padrão de vazão e pelo dispositivo de medição de vazão do amostrador deve ser estabelecida ou verificada de acordo com o manual de operação/instrução do amostrador. Correções de temperatura e pressão para a vazão indicada pelo padrão de vazão podem ser necessárias para certos tipos de padrões de vazão. A calibração do dispositivo de medição de vazão do amostrador deve consistir de pelo menos três medições de vazão separadas (calibração multiponto) uniformemente espaçadas dentro da faixa de -10% a +10% da vazão operacional do amostrador, Seção 7.4.1 deste anexo. A verificação da vazão do amostrador deve consistir na medição de uma vazão na vazão operacional do amostrador. O manual de instruções/operação do amostrador e a referência 13.2 deste anexo fornecem orientação adicional.

9.2.5 Se, durante a verificação da vazão, a leitura do indicador de vazão ou do dispositivo de medição do amostrador diferir em $\pm 4\%$ ou mais da taxa de vazão medida pelo padrão de vazão, uma nova calibração multiponto deve ser executada e a verificação da vazão deve então ser repetida.

9.2.6 Após a calibração ou verificação, o padrão de vazão deve ser removido do amostrador e a entrada do amostrador deve ser reinstalada. Em seguida, a vazão normal de operação do amostrador (em L/min) deve ser determinada com um filtro limpo no lugar. Se a vazão indicada pelo amostrador diferir em $\pm 2\%$ ou mais da vazão necessária do amostrador, a vazão do amostrador deve ser ajustada para a vazão requerida, sob a Seção 7.4.1 deste anexo.

9.3 Calibração ou verificação periódica da calibração dos sistemas de medição da temperatura ambiente, temperatura do filtro e pressão barométrica do amostrador também são necessárias.

10. Procedimento de Medição de MP_{2.5}

O procedimento detalhado para obter medições válidas de MP_{2.5} com cada amostrador

específico designado como parte de um método de referência para MP_{2,5} sob a parte deve ser fornecido na operação específica do amostrador ou no manual de instruções exigido pela Seção 7.4.18 deste anexo. Orientações complementares são fornecidas na Seção 2.12 do Manual de Garantia de Qualidade listado na referência 13.2 deste anexo. O procedimento genérico dado aqui serve para ilustrar as etapas gerais envolvidas na coleta e medição da amostra de MP_{2,5}; usando um amostrador de método de referência MP_{2,5}.

10.1 O amostrador deve ser configurado, calibrado e operado de acordo com as orientações específicas e detalhadas fornecidas no manual de instruções ou operação do amostrador específico e de acordo com um programa específico de garantia de qualidade desenvolvido e estabelecido pelo usuário, com base nas orientações suplementares aplicáveis, conforme referência 13.2 deste anexo.

10.2 Cada novo filtro de amostra deve ser inspecionado para o tipo e tamanho corretos e para furos, partículas e outras imperfeições. Filtros inaceitáveis devem ser descartados. Um número de identificação único deve ser atribuído a cada filtro, e um registro de informações deve ser estabelecido para cada filtro. Se o número de identificação do filtro não for ou não puder ser marcado diretamente no filtro, deverão ser estabelecidos meios alternativos, como um contêiner de armazenamento identificado pelo número, para manter a identificação positiva do filtro.

10.3 Cada filtro deve ser colocado no ambiente de condicionamento de acordo com os requisitos especificados na Seção 8.2 deste anexo.

10.4 Após o condicionamento, cada filtro deverá ser pesado de acordo com os requisitos especificados na Seção 8 deste anexo e o peso pré-amostragem registrado com o número de identificação do filtro.

10.5 Um filtro numerado e pré-pesado deverá ser instalado no amostrador seguindo as instruções fornecidas no manual de instruções ou operação do amostrador.

10.6 O amostrador deve ser verificado e preparado para a coleta de amostras de acordo com as instruções fornecidas no manual de operação ou instrução do amostrador e com o programa específico de garantia de qualidade estabelecido para o amostrador pelo usuário.

10.7 O cronômetro do amostrador deve ser configurado para iniciar a coleta de amostras a zero hora (00h00) no início do período de amostragem desejado e interromper a coleta de amostras 24 horas depois.

10.8 Informações relacionadas à coleta de amostras (localização do amostrador ou número de identificação, data da amostra, número de identificação do filtro, modelo do amostrador e número de série) devem ser registradas e, se apropriado, inseridas no amostrador.

10.9 O amostrador deve poder coletar a amostra de MP_{2,5} durante o período definido de 24 horas.

10.10 No caso de amostrador com capacidade para mais de 1 filtro, verificar após o período de 24 horas, se a operação automática de mudança de filtro ocorreu sem incidentes. Esse procedimento é importante para garantir que os próximos filtros dos outros dias futuros sejam expostos normalmente. No final do período de coleta de amostras, o filtro, ainda contido no filtro cassete, deve ser cuidadosamente retirado do amostrador, seguindo o procedimento previsto na operação do amostrador ou manual de instruções e o programa de garantia de qualidade, e colocados em um recipiente de proteção. O recipiente de proteção não deve conter material solto que possa ser transferido para o filtro. O recipiente de proteção deve segurar o cassete de filtro de forma que a tampa não entre em contato com as superfícies do filtro. A referência 13.2 na Seção 13.0 deste anexo contém informações adicionais.

10.11 O volume total da amostra em m³ real para o período de amostragem e o tempo decorrido da amostra deve ser obtido do amostrador e registrado de acordo com as instruções fornecidas na operação do amostrador ou no manual de instruções. Todas as bandeiras de

aviso do amostrador (*flags*) e outras informações requeridas pelo programa local de garantia da qualidade também devem ser registradas.

10.12 Todos os fatores relacionados com a validade ou representatividade da amostra, tais como adulteração ou mau funcionamento do amostrador, condições meteorológicas não usuais, atividade de construção, incêndios ou tempestades de poeira etc. devem ser registrados conforme exigido pelo programa local de garantia da qualidade. A ocorrência de um alerta de bandeira (*flag*) durante um período de amostragem não indica necessariamente uma amostra inválida, mas deve indicar a necessidade de revisão específica dos dados de Controle de Qualidade (CQ) por um oficial de garantia de qualidade para determinar a validade da amostra.

10.13 Após a retirada do amostrador, o filtro exposto contendo a amostra de MP_{2,5} deve ser transportado para o ambiente de condicionamento do filtro o mais rápido possível, para subsequente pesagem. Durante o período entre a retirada do filtro do amostrador e o início do condicionamento, o filtro deve ser, se possível, mantido resfriado e continuamente protegido da exposição a temperaturas superiores a 25 °C para proteger a integridade da amostra e minimizar a perda de componentes voláteis durante transporte e armazenamento. Veja a Seção 8.3.6 deste anexo com relação aos prazos para completar a pesagem pós-amostragem. Consulte a referência 13.2 deste anexo para obter orientação adicional sobre o transporte de amostradores de filtro para o laboratório de condicionamento e pesagem.

10.14. O filtro exposto contendo a amostra de MP_{2,5} deve ser novamente condicionado no ambiente de condicionamento de acordo com os requisitos especificados na Seção 8.2 deste anexo.

10.15. O filtro deve ser novamente pesado após o condicionamento de acordo com os requisitos especificados na Seção 8 deste anexo, e o peso da pós-amostragem deve ser registrado com o número de identificação do filtro.

10.16 A concentração de MP_{2,5} deve ser calculada conforme especificado na Seção 12 deste anexo.

11. Manutenção do Amostrador

11.1 O amostrador deve ser submetido a manutenções conforme descrito no manual de operação ou de instrução específicos do amostrador, exigido na Seção 7.4.18 deste anexo e de acordo com o programa de garantia de qualidade específico desenvolvido e estabelecido pelo usuário com base na orientação suplementar aplicável fornecida na referência 13.2 deste anexo.

12. Cálculos

12.1 A concentração de MP_{2,5} é calculada como:

$$MP_{2,5} = (P_f - P_i) / V_{pad}$$

Onde:

MP_{2,5} = concentração em massa de MP_{2,5}, µg/m³;

P_f, P_i = pesos finais e iniciais do filtro usado para coletar partículas MP_{2,5}, µg;

V_{pad} = volume de ar total amostrado em unidades de volume padrão, m³;

Nota: O tempo total de amostragem deve estar entre 1.440 ± 15 min para uma amostra de MP_{2,5}, entretanto, veja também a Seção 3.3 deste anexo.

13. Referências

13.1 Title 40, Appendix L to Part 50 – Reference Method for the Determination of Fine Particulate Matter as PM_{2.5} in the Atmosphere – Code of Federal Regulations, USA.

13.2 Quality Assurance Guidance Document 2.12. Monitoring PM_{2.5} in Ambient Air Using Designated Reference or Class I Equivalent Methods. U.S. EPA, National Exposure Research Laboratory. Research Triangle Park, NC, November 1988 or later edition. Disponível em: <<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/pm25/qa/m212.pdf>>. Acesso em agosto, 2019.

ANEXO I – Método de Referência Manual para a Determinação da Concentração de Fumaça pelo Método da Refletância da Luz

1. Objetivo

1.1 São descritos os procedimentos para a determinação da concentração de fumaça, pela refletância da luz.

1.2 Sua aplicação é adequada quando o material particulado avaliado provém de processos de combustão, ou seja, é constituído basicamente de fuligem (material carbonáceo).

2. Aparelhagem

Na aplicação deste método é utilizada a seguinte aparelhagem:

- a) funil de vidro com boca de (40 ± 10) mm de diâmetro, ângulo de 60° e haste com diâmetro interno de 6,5 mm;
- b) tubo flexível de PVC transparente ou equivalente, de 6,5 mm de diâmetro interno;
- c) suporte para porta-filtro;
- d) porta-filtro que permita a distribuição uniforme de partículas sobre um filtro de 10 cm^2 de área de filtração;
- e) papel de filtro com 55 mm de diâmetro;
- f) orifício crítico capaz de manter a vazão com um erro menor que 2%. Uma agulha hipodérmica, que dê a vazão de 2 L/min, pode ser usada como orifício crítico. Alternativamente, a medição de vazão pode ser efetuada com rotâmetro calibrado;
- g) bomba de vácuo capaz de manter a vazão de 2 L/min e, no caso de orifício crítico, também um diferencial de pressão maior de 70 kPa (0,7 atm);
- h) dispositivo para calibração de vazão com erro menor que 1%, com as seguintes características:
 - cilindro de vidro graduado, transparente, com 2 marcações com volume aferido entre elas de 500 mL, conforme Figura 1;
 - suporte para fixação do cilindro de calibração.
- i) contador elétrico de horas (horâmetro);
- j) disjuntor elétrico para o conjunto de horâmetro e bomba de vácuo;
- k) cronômetro de precisão com sensibilidade de até décimos de segundo;
- l) refletômetro completo.

3. Execução do Ensaio

3.1 Princípio do Método

O ar é aspirado através de uma bomba de vácuo, passando por um filtro de papel que retém a poeira. Determina-se a refletância da mancha formada no papel e, mediante curva padrão, avalia-se a concentração de fumaça na superfície do filtro. O resultado é expresso em μg de fumaça normalizada internacional por m^3 do ar.

3.2 Procedimento

3.2.1 Amostragem

3.2.1.1 Montar o sistema de amostragem com a disposição da Figura 2, mantendo o funil de captação de ar a uma altura de 2 m a 15 m do solo. Utilizar no máximo 6m de tubo flexível entre o funil e o filtro; raios de curvatura não devem ser inferiores a 50 mm.

3.2.1.2 Calibrar o sistema e calcular a vazão Q de amostragem em L/min.

3.2.1.3 Colocar um papel de filtro numa placa de Petri, ou outro recipiente similar e levá-lo à estação amostradora.

3.2.1.4 Colocar o papel de filtro no porta-filtro, de modo que o ar penetre pela face mais lisa.

3.2.1.5 Instalar o porta-filtro de maneira que o papel permaneça em posição horizontal.

3.2.1.6 Anotar em folha de campo o local, a data, a hora e o valor indicado no horâmetro.

3.2.1.7 Ligar o sistema de amostragem e deixa-lo operando pelo período desejado.

Nota: Na escolha do período de amostragem, considerar que a faixa ideal para medição da refletância situa-se entre 40% e 90% (índice de obscurecimento entre 60% e 10% respectivamente).

3.2.1.8 Desligar o sistema.

3.2.1.9 Anotar em folha de campo o valor final do horâmetro, data e hora final da amostragem. Calcular o tempo real (t) de amostragem por diferença entre as leituras final e inicial do horâmetro.

3.2.1.10 Abrir o porta-filtro e retirar o filtro cuidadosamente, de modo a não tocar na área exposta.

3.2.1.11 Identificar o filtro e anotar, em sua borda livre de material particulado, o local e os dias de colocação e retirada, sempre tomando cuidado para não tocar na área exposta.

3.2.1.12 Guardar o filtro no recipiente de transporte, de modo que a face que contém o material particulado permaneça voltada para cima. Transportar ao laboratório.

3.2.2 Análise

3.2.2.1 Ligar o refletômetro e deixá-lo aquecer-se, no mínimo, pelo tempo recomendado pelo fabricante.

3.2.2.2 Colocar, sobre uma superfície branca, um papel de filtro não exposto com a face mais lisa voltada para cima.

3.2.2.3 Colocar o detector do refletômetro cuidadosamente sobre o papel de filtro e ajustar o controle de sensibilidade para o valor de 100% de escala.

3.2.2.4 Retirar o detector.

3.2.2.5 Substituir o papel de filtro branco pelo exposto com a mancha de material particulado voltada para cima.

3.2.2.6 Colocar o detector cuidadosamente sobre a mancha, certificando-se de que a luz incida sobre ela.

3.2.2.7 Anotar o valor (R) de refletância.

4. Resultados

4.1 Volume de ar amostrado.

Calcula-se pela fórmula:

$$V=10^{-3}.Qt$$

Equação 1

Onde:

V = volume de ar amostrado, em m³;

Q = vazão do sistema de amostragem, em L/min;

t = tempo real de amostragem, em min;

4.2 Concentração de material particulado.

4.2.1 Calcula-se o índice de obscurecimento pela fórmula:

$$I=100 - R$$

Equação 2

Onde:

I = índice de obscurecimento;

R = valor lido da refletância (ver 3.2.2.7), em %.

4.2.2 A partir do índice de obscurecimento (I) calculado, obter na curva de calibração o valor da concentração superficial de fumaça normalizada internacional (s), em µg por cm² de superfície exposta ao filtro.

Notas:

a) A Figura 3 apresenta a curva de calibração para um refletômetro Evans Electroelenium Ltda e papel de filtro Whatman nº 1. O Quadro 1 deste anexo foi construído a partir da curva da Figura 3.

b) Este Método não restringe o uso de refletômetro e papel de filtro a qualquer marca comercial. Portanto, no uso de outro refletômetro e/ou tipo de papel de filtro, utilizar curva de calibração adequada aos mesmos. Ver referência 6.1 deste anexo, páginas 20 a 27.

4.2.3 Calcula-se a concentração de fumaça normalizada internacional pela fórmula:

$$C = \frac{s \cdot A}{V}$$

Equação 3

Onde:

C = concentração de fumaça normalizada internacional, em µg/m³;

s = concentração superficial de fumaça normalizada internacional, em µg/cm²;

A = área da mancha, em cm²;

V = volume de ar amostrado, em m³.

5. Calibração do Sistema de Amostragem

5.1 Procedimento.

5.1.1 Soltar o tubo conectado ao porta-filtro.

5.1.2 Conectá-lo ao medidor de vazão, que permanece em posição vertical.

5.1.3 Ligar a bomba e ajustar a vazão de amostragem, no caso de uso de rotâmetro.

5.1.4 Erguer o recipiente que contém a solução de água-detergente, até encostar a solução ao bocal do cilindro, fazendo com que se forme uma película. Repetir várias vezes esta operação, até que se forme uma película que percorra inteiramente o cilindro, sem se romper. A película deve manter-se plana em todo o seu trajeto.

5.1.5 Erguer o recipiente com detergente de maneira a se formar uma única película, acionando o cronômetro quando esta passar pela marca inicial de aferição. Parar o cronômetro quando a película passar pela marca final de aferição. Repetir a operação até que se obtenha por 3 vezes consecutivas, os tempos correspondentes à vazão desejada, com tolerância de ± 5 décimos de segundo.

5.1.6 Calcular a média aritmética dos tempos obtidos e, a partir desta, a vazão do amostrador (litros por minuto) por meio da fórmula:

$$Q = \frac{V}{T} \times 60$$

Equação 4

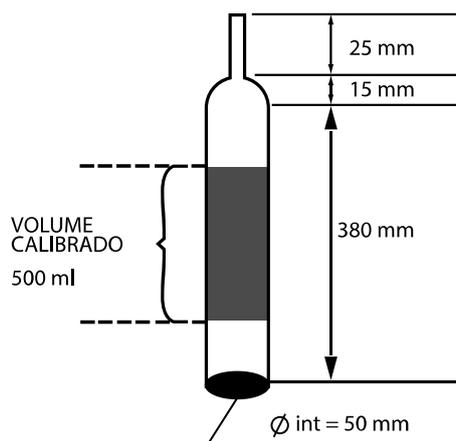
Onde:

Q = vazão, em L/min;

V = volume do cilindro, em L;

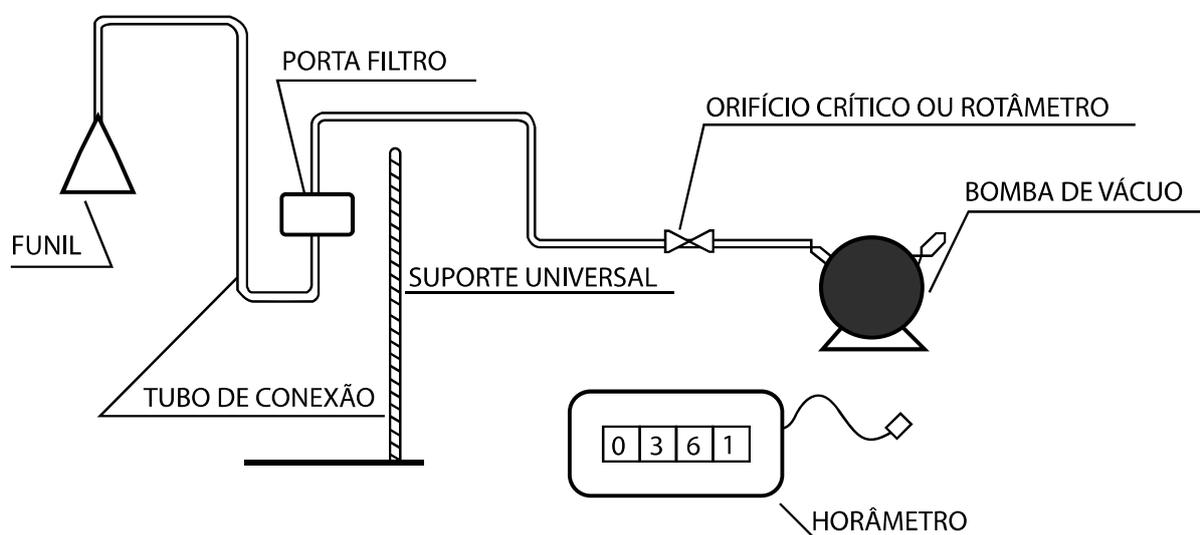
T = tempo médio, em s.

Figura 1 - Medidor de Vazão.



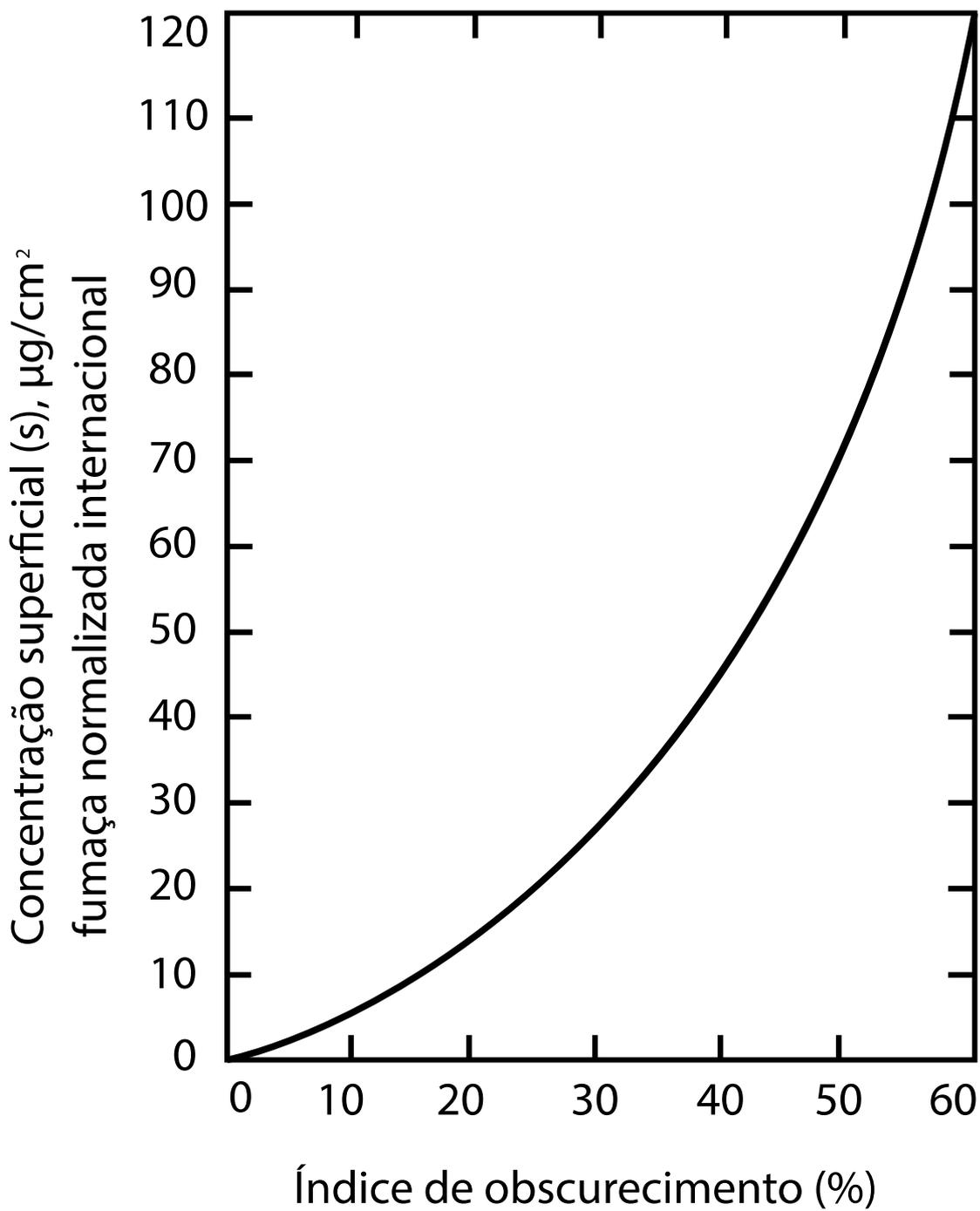
Fonte: Adaptado de WHO, 1976

Figura 2 - Esquema do sistema de amostragem.



Fonte: Adaptado de WHO, 1976

Figura 3 - Curva de calibração para um refletômetro Evans Electroselenium Ltda e papel de filtro Whatman nº 1.



Fonte: Adaptado de WHO, 1976

Quadro 1 – Concentração superficial (s), em µg/cm², em função do índice I.

I	s	I	s	I	s
1,0	0,3	21,0	15,0	41,0	46,5
1,5	0,5	21,5	15,5	41,5	47,5
2,0	0,7	22,0	16,0	42,0	48,5
2,5	1,0	22,5	16,6	42,5	50,0
3,0	1,3	23,0	17,4	43,0	51,5
3,5	1,5	23,5	18,0	43,5	52,5
4,0	1,6	24,0	18,5	44,0	54,0
4,5	1,8	24,5	19,0	44,5	55,0
5,0	2,0	25,0	19,5	45,0	56,5
5,5	2,4	25,5	20,0	45,5	57,5
6,0	2,6	26,0	20,7	46,0	59,0
6,5	3,0	26,5	21,5	46,5	60,5
7,0	3,3	27,0	22,0	47,0	62,0
7,5	3,5	27,5	22,5	47,5	63,5
8,0	3,7	28,0	23,5	48,0	65,0
8,5	4,0	28,5	24,0	48,5	66,5
9,0	4,5	29,0	25,0	49,0	68,5
9,5	4,7	29,5	25,5	49,5	70,0
10,0	5,0	30,0	26,4	50,0	71,5
10,5	5,5	30,5	27,0	50,5	73,0
11,0	6,0	31,0	27,5	51,0	74,5
11,5	6,3	31,5	28,4	51,5	76,5
12,0	6,5	32,0	29,2	52,0	78,0
12,5	7,0	32,5	30,0	52,5	80,0
13,0	7,5	33,0	30,7	53,0	82,0
13,5	7,7	33,5	31,5	53,5	83,5
14,0	8,3	34,0	32,5	54,0	85,5
14,5	8,5	34,5	33,3	54,5	87,5
15,0	9,0	35,0	34,0	55,0	89,5
15,5	9,5	35,5	35,0	55,5	91,0
16,0	10,0	36,0	36,0	56,0	93,5
16,5	10,5	36,5	37,0	56,5	95,5
17,0	11,0	37,0	38,0	57,0	97,5
17,5	11,5	37,5	38,5	57,5	100,0
18,0	12,0	38,0	39,5	58,0	102,5
18,5	12,3	38,5	40,5	58,5	105,0
19,0	13,0	39,0	41,5	59,0	108,0
19,5	13,5	39,5	43,0	59,5	111,5
20,0	14,0	40,0	44,0	60,0	115,0
20,5	14,5	40,5	45,0		

Fonte: Adaptado de WHO, 1976

6. Referências

6.1 WHO, Selected Methods of Measuring Air Pollutants Who Offset Publication number 24, 1976. Genebra, Suíça. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/37047/WHO_OFFSET_24.pdf>

