INTERCOMPARAÇÃO DE AMOSTRADORES PASSIVOS DE NO_2 COM O MÉTODO DE REFERÊNCIA

RELATÓRIO TÉCNICO

DEMONSTRAÇÃO DE EQUIVALÊNCIA — GDE E ISO 20988

RT_QUALAR_202607_MA_NO2_EQUIV.v1.0

SONDARLAB – LABORATÓRIO DE QUALIDADE DO AR, LDA. (ESTUDO INTERNO)

FICHA TÉCNICA

TRABALHO REALIZADO POR

SondarLab – Laboratório de Qualidade do Ar, Lda.

Centro Empresarial da Gafanha da Nazaré

Rua de Goa, n.º 20, 2º Andar, Bloco C, E20

3830-702 Gafanha da Nazaré

IDENTIFICAÇÃO DA ENTIDADE CONTRATANTE

SondarLab – Laboratório de Qualidade do Ar, Lda. (estudo interno)

Centro Empresarial da Gafanha da Nazaré, Rua de Goa, n.º 20

3830-702 Gafanha da Nazaré

IDENTIFICAÇÃO DO RELATÓRIO

Título: Intercomparação de amostradores passivos de NO_2 com o método de referência

N.º Relatório: RT_QUALAR_202607_MA_NO2_EQUIV.v1.0

Tipo de Relatório: Relatório técnico — tratamento de dados de intercomparação

IDENTIFICAÇÃO DO PROJETO

N.º Projeto: PR.05_2026

Data de Elaboração: 2026/07/14

N.º Proposta: —

TRATAMENTO DE DADOS: SONDARLAB – LABORATÓRIO DE QUALIDADE DO AR

O conteúdo deste relatório é confidencial, devendo a SondarLab, Lda. respeitar esse direito.
Este Relatório só pode ser reproduzido na íntegra, excepto quando seja autorizado pela SondarLab, Lda.

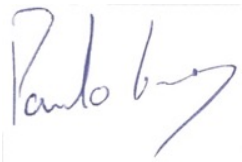
VALIDAÇÃO DE DADOS

Sandra Trindade



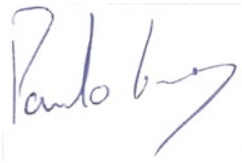
ELABORAÇÃO DO RELATÓRIO

Paulo Gomes



VALIDAÇÃO DO RELATÓRIO

Paulo Vieira Gomes (Diretor Técnico)



O conteúdo deste relatório é confidencial, devendo a SondarLab, Lda. respeitar esse direito.
Este Relatório só pode ser reproduzido na íntegra, excepto quando seja autorizado pela SondarLab, Lda.

ÍNDICE

1 OBJETIVO E ÂMBITO 5
2 DADOS E ESTATÍSTICA DESCRITIVA 5
3 METODOLOGIA 7
3.1 INCERTEZA ENTRE AMOSTRADORES (GDE, EQ. 9.4) 7
3.2 REGRESSÃO ORTOGONAL E EQUIVALÊNCIA (GDE §9.5.3–9.6, ANEXO B) 7
3.3 ISO 20988:2007, DESENHO A5, CASO 2 8
3.4 PRESSUPOSTOS ADOTADOS 8
4 RESULTADOS 9
4.1 INCERTEZA ENTRE AMOSTRADORES 9
4.2 REGRESSÃO ORTOGONAL 9
4.3 INCERTEZA COMBINADA E EXPANDIDA (GDE) 11
4.4 INCERTEZA SEGUNDO A ISO 20988, A5, CASO 2 11
4.5 SÍNTESE COMPARATIVA 13
5 LIMITAÇÕES 13
6 CONCLUSÕES 14
7 REFERÊNCIAS 14

O conteúdo deste relatório é confidencial, devendo a SondarLab, Lda. respeitar esse direito.
Este Relatório só pode ser reproduzido na íntegra, excepto quando seja autorizado pela SondarLab, Lda.

1 OBJETIVO E ÂMBITO

A SondarLab, Lda. procedeu ao tratamento estatístico dos resultados de sete intercomparações em campo (campanhas quinzenais Q2 a Q8) entre amostradores passivos de NO_2 do tipo tubo de difusão (Gradko) — método candidato — e o método de referência por quimiluminescência (EN 14211), com três réplicas de amostradores passivos por campanha (21 pares de valores individuais).

O tratamento segue duas abordagens complementares: (i) o Guide to the Demonstration of Equivalence of Ambient Air Monitoring Methods (GDE, CEN/TC 264 / grupo de trabalho da CE, revisão de janeiro de 2010), com regressão ortogonal e avaliação da incerteza expandida relativa face ao objetivo de qualidade de dados (DQO) da Diretiva 2008/50/CE; e (ii) a norma EN ISO 20988:2007, desenho experimental A5, Caso 2 (comparação com um método de referência sem correção do viés), na formulação aplicada a amostradores passivos de NO_2 pelo LANUV (Fachbericht 108).

2 DADOS E ESTATÍSTICA DESCRITIVA

Tabela 1 – Resultados obtidos nas sete campanhas de Intercomparação do método passivo de NO_2 com o método de referência.

Campanha	Réplica	ID amostrador	x(j) método passivo (µg/m³)	yR(j) referência (µg/m³)
Q2	1	2916164	16.87	16.65
Q2	2	2916163	17.88	
Q2	3	2916162	17.79	
Q3	1	2926620	16.33	16.46
Q3	2	2926621	17.18	
Q3	3	2926622	17.64	
Q4	1	2958492	18.23	18.39
Q4	2	2958493	17.02	
Q4	3	2958494	19.94	
Q5	1	2958506	18.01	17.94
Q5	2	2958507	18.14	
Q5	3	2958508	18.32	
Q6	1	2958502	16.09	14.76
Q6	2	2958503	15.95	

O conteúdo deste relatório é confidencial, devendo a SondarLab, Lda. respeitar esse direito.
Este Relatório só pode ser reproduzido na íntegra, excepto quando seja autorizado pela SondarLab, Lda.

Campanha	Réplica	ID amostrador	x(j) método passivo (µg/m³)	yR(j) referência (µg/m³)
Q6	3	2958509	15.04	
Q7	1	2978764	11.17	10.63
Q7	2	2978763	11.35	
Q7	3	2978762	11.66	
Q8	1	2978753	18.25	18.19
Q8	2	2978752	17.57	
Q8	3	2978751	18.88	

Cada campanha quinzenal forneceu três réplicas do método passivo, x(j), e o valor médio do método de referência no mesmo período, yR(j). A gama de concentrações do método de referência foi de 10,63 a 18,39 µg/m³.

Tabela 2 – Estatística descritiva por campanha (n = 3 réplicas por campanha).

Campanha	Média passivo (µg/m³)	s réplicas (µg/m³)	CV (%)	Referência (µg/m³)	Dif. média−ref (µg/m³)	Dif. rel. (%)
Q2	17,513	0,559	3,19	16,652	+0,861	+5,2
Q3	17,050	0,665	3,90	16,456	+0,594	+3,6
Q4	18,397	1,467	7,97	18,388	+0,009	+0,05
Q5	18,157	0,156	0,86	17,940	+0,217	+1,2
Q6	15,693	0,570	3,63	14,759	+0,934	+6,3
Q7	11,393	0,248	2,18	10,632	+0,761	+7,2
Q8	18,233	0,655	3,59	18,193	+0,040	+0,2

Globalmente (n = 21): média do método passivo 16,63 µg/m³; média do método de referência 16,15 µg/m³; desvio médio +0,488 µg/m³ (+3,0%); coeficiente de correlação r = 0,9615 (R^2 = 0,925 nos valores individuais; R^2 = 0,987 nas médias de campanha); coeficiente de variação médio das réplicas 3,6%.

O conteúdo deste relatório é confidencial, devendo a SondarLab, Lda. respeitar esse direito.
Este Relatório só pode ser reproduzido na íntegra, excepto quando seja autorizado pela SondarLab, Lda.

3 METODOLOGIA

3.1 INCERTEZA ENTRE AMOSTRADORES (GDE, EQ. 9.4)

A incerteza entre amostradores u_bs quantifica a repetibilidade dos amostradores passivos operados em paralelo. A equação (9.4) do GDE, definida para duplicados, foi generalizada para triplicados usando a média das variâncias intra-campanha (formulação equivalente para p = 2):

$$u^2bs = (1/m) \cdot \Sigma\, s^2i\ ,\quad i = 1\ldots m \text{ campanhas}$$

3.2 REGRESSÃO ORTOGONAL E EQUIVALÊNCIA (GDE §9.5.3–9.6, ANEXO B)

A comparabilidade entre métodos assume a relação linear yi = a + b·xi, em que xi é o método de referência e yi o método candidato. Os coeficientes são estimados por regressão ortogonal (tratamento simétrico das duas variáveis, GDE Anexo B):

$$b = [Syy - Sxx + \sqrt{((Syy - Sxx)^2 + 4 \cdot S^2xy)}] / (2 \cdot Sxy)\ ;\quad a = \bar{y} - b \cdot \bar{x}$$

$$u^2(b) = (Syy - S^2xy/Sxx) / ((n-2) \cdot Sxx)\ ;\quad u^2(a) = u^2(b) \cdot \Sigma x^2i / n$$

O declive e a ordenada na origem consideram-se estatisticamente não significativos se $|b-1| \le 2 \cdot u(b)$ e $|a| \le 2 \cdot u(a)$ (§9.5.3.2). A incerteza devida à falta de comparabilidade em função do nível yi é dada pela eq. (9.6):

$$u^2CR(yi) = RSS/(n-2) - u^2(xi) + [a + (b-1) \cdot yi]^2\ ,\quad RSS = \Sigma(yi - a - b \cdot xi)^2$$

A incerteza combinada relativa é $w^2c,CM = u^2CR(yi)/y^2i$ (eq. 9.8) e a incerteza expandida relativa W_CM = k·wc,CM com k = 2 (eq. 9.9), avaliada ao valor-limite anual do NO_2 (VL = 40 µg/m³). O método candidato é aceite como equivalente se W_CM ≤ W_dqo (§9.6). Para medições indicativas de NO_2 — caso dos amostradores passivos — a DQO da Diretiva 2008/50/CE (Anexo I) é de 25%; para medições fixas é de 15%.

O conteúdo deste relatório é confidencial, devendo a SondarLab, Lda. respeitar esse direito.
Este Relatório só pode ser reproduzido na íntegra, excepto quando seja autorizado pela SondarLab, Lda.

3.3 ISO 20988:2007, DESENHO A5, CASO 2

O desenho A5 avalia a incerteza por comparação emparelhada com um método de referência. No Caso 2 não é aplicada qualquer calibração/correção aos resultados do método candidato, pelo que o desvio sistemático (viés) permanece incluído na incerteza. Com D(j) = y(j) − yR(j) e o modelo y(j) = yR(j) + ey(j) (formulação LANUV FB108, eqs. 12–16):

$uB = (1/N)\cdot\Sigma D(j)$ (viés)

$u(ey) = \sqrt{[(1/N)\cdot\Sigma D(j)^2]}$ (desvio quadrático médio, inclui o viés)

$u(y) = \sqrt{[(1/N)\cdot\Sigma D(j)^2 - u^2(yR)]}$; $Wc,y = t0,95;N \cdot u(y) / yVL$, $t \approx 2$, $yVL = 40\ \mu g/m^3$

3.4 PRESSUPOSTOS ADOTADOS

• Valor-limite anual do NO_2: VL = 40 µg/m³ (Diretiva 2008/50/CE, Anexo XI); nível de avaliação da incerteza em ambas as abordagens.

• DQO: 25% (medições indicativas); comparação adicional com 15% (medições fixas). Fator de expansão k = 2.

• Incerteza aleatória do método de referência u(xi) = u(yR) = 0 µg/m³ (opção conservadora: toda a dispersão é atribuída ao candidato). Não existindo duplicados do método de referência nesta intercomparação, a alternativa LANUV de 2 µg/m³ excederia a própria dispersão observada (u(ey) = 0,85 µg/m³), anulando artificialmente o termo aleatório; o valor é parametrizável na folha «Parâmetros» do ficheiro Excel.

• Todos os cálculos estão implementados com fórmulas ativas no ficheiro Tratamento_NO2_GDE_ISO20988.xlsx (folhas: Dados, Parâmetros, GDE, ISO20988_A5_Caso2).

O conteúdo deste relatório é confidencial, devendo a SondarLab, Lda. respeitar esse direito.
Este Relatório só pode ser reproduzido na íntegra, excepto quando seja autorizado pela SondarLab, Lda.

4 RESULTADOS

4.1 INCERTEZA ENTRE AMOSTRADORES

u_bs = 0,732 µg/m³, correspondente a 4,40% da média do método candidato. O valor cumpre folgadamente o critério de referência do GDE (≤ 2,5 µg/m³, programa de PM) e é inferior a 5% em termos relativos, evidenciando boa repetibilidade entre réplicas.

4.2 REGRESSÃO ORTOGONAL

Tabela 3 – Parâmetros da regressão ortogonal (GDE Anexo B) e testes de significância.

Parâmetro	Valores individuais (n = 21)	Médias de campanha (n = 7)
Declive b	0,9366	0,9084
u(b)	0,0592	0,0472
Ordenada a (µg/m³)	1,5114	1,9665
u(a) (µg/m³)	0,9669	0,7714
|b−1| vs 2·u(b)	0,063 ≤ 0,118 → não signif.	0,092 ≤ 0,094 → não signif.
|a| vs 2·u(a)	1,511 ≤ 1,934 → não signif.	1,966 > 1,543 → SIGNIFICATIVO
r	0,9615	0,9932
R^2	0,9246	0,9865
RSS (µg²/m⁶)	9,155	0,504
RSS/(n−2) (µg²/m⁶)	0,4818	0,1008
Declive OLS (comparação)	0,9029	—
Ordenada OLS (comparação)	2,056	—

No conjunto completo de valores individuais — a base da avaliação principal do GDE — nem o declive difere significativamente de 1 nem a ordenada difere significativamente de 0, pelo que os resultados do método candidato são utilizados sem calibração (§9.7 não aplicável). Na análise complementar com as médias de campanha, a menor dispersão torna a ordenada estatisticamente significativa (a = 1,97 ± 0,77 µg/m³), indicando uma ligeira sobrestimação do método passivo nas concentrações baixas da gama (visível também nas diferenças por campanha: Q6 +0,93 e Q7 +0,76 µg/m³).

O conteúdo deste relatório é confidencial, devendo a SondarLab, Lda. respeitar esse direito.
Este Relatório só pode ser reproduzido na íntegra, excepto quando seja autorizado pela SondarLab, Lda.

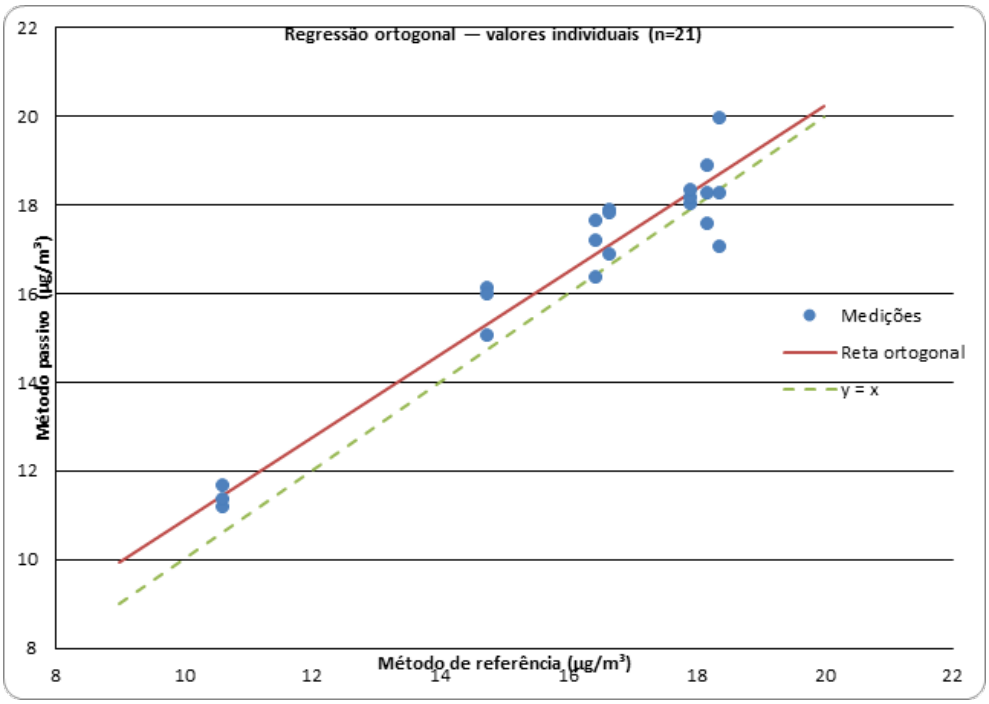


Figura 1 – Regressão ortogonal, valores individuais (n = 21): y = 1,511 + 0,9366·x.

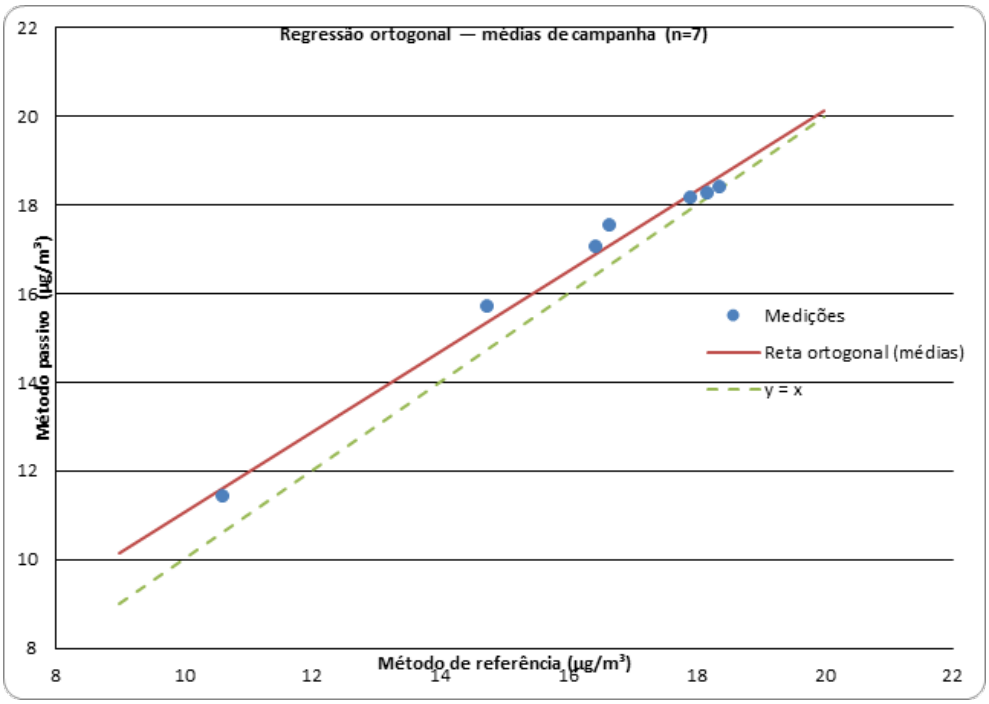


Figura 2 – Regressão ortogonal, médias de campanha (n = 7): y = 1,966 + 0,9084·x.

O conteúdo deste relatório é confidencial, devendo a SondarLab, Lda. respeitar esse direito.
Este Relatório só pode ser reproduzido na íntegra, excepto quando seja autorizado pela SondarLab, Lda.

4.3 INCERTEZA COMBINADA E EXPANDIDA (GDE)

Tabela 4 – Incerteza do método candidato segundo o GDE (valores individuais, n = 21; u(xi) = 0; k = 2). A comparação com a DQO é efetuada ao VL.

Nível de avaliação yi	yi (µg/m³)	Viés a+(b−1)·yi (µg/m³)	u_CR (µg/m³)	w_c,CM (%)	W_CM (%)	DQO 25% / 15%
Valor-limite anual (VL)	40,00	−1,024	1,237	3,09	6,19	Cumpre / Cumpre
Média das medições	16,63	+0,457	0,831	5,00	9,99	Cumpre / Cumpre
Máximo da referência	18,39	+0,346	0,776	4,22	8,44	Cumpre / Cumpre

A incerteza expandida relativa ao valor-limite é W_CM = 6,2%, muito inferior à DQO de 25% aplicável a medições indicativas — e inferior mesmo à DQO de 15% das medições fixas. Na análise complementar com médias de campanha obtém-se W_CM = 8,6% ao VL, conclusão idêntica. O método candidato cumpre, portanto, o critério de equivalência do GDE neste conjunto de dados.

4.4 INCERTEZA SEGUNDO A ISO 20988, A5, CASO 2

Tabela 5 – Estimativa da incerteza segundo a ISO 20988:2007, desenho A5, Caso 2.

Parâmetro	Valores individuais (N = 21)	Médias de campanha (N = 7)
Viés uB (µg/m³) (eq. 13)	+0,488	+0,488
Viés relativo (%)	+3,0	+3,0
s(D) (µg/m³)	0,717	0,393
u(ey) (µg/m³) (eq. 14)	0,853	0,609
u(y) (µg/m³) (eq. 15, u(yR)=0)	0,853	0,609
U(y) = t·u(y) (µg/m³)	1,71	1,22
Wc,y ao VL (eq. 16)	4,3%	3,0%
t observado do viés	3,12	3,28
t crítico (95%; N−1)	2,09	2,45
Viés significativo?	Sim — mantido na incerteza	Sim — mantido na incerteza

O conteúdo deste relatório é confidencial, devendo a SondarLab, Lda. respeitar esse direito.
Este Relatório só pode ser reproduzido na íntegra, excepto quando seja autorizado pela SondarLab, Lda.

O viés médio de +0,49 µg/m³ (+3,0%) é estatisticamente significativo (t = 3,12 > 2,09), o que é coerente com o enquadramento do Caso 2: o desvio sistemático não é corrigido e fica incorporado na incerteza através do desvio quadrático médio u(ey). A incerteza expandida relativa ao VL resulta em Wc,y = 4,3% (valores individuais), consistente com o valor GDE de 6,2% — a diferença reflete a extrapolação do termo de viés da reta de regressão até 40 µg/m³ na abordagem GDE, contra o viés médio constante da abordagem ISO.

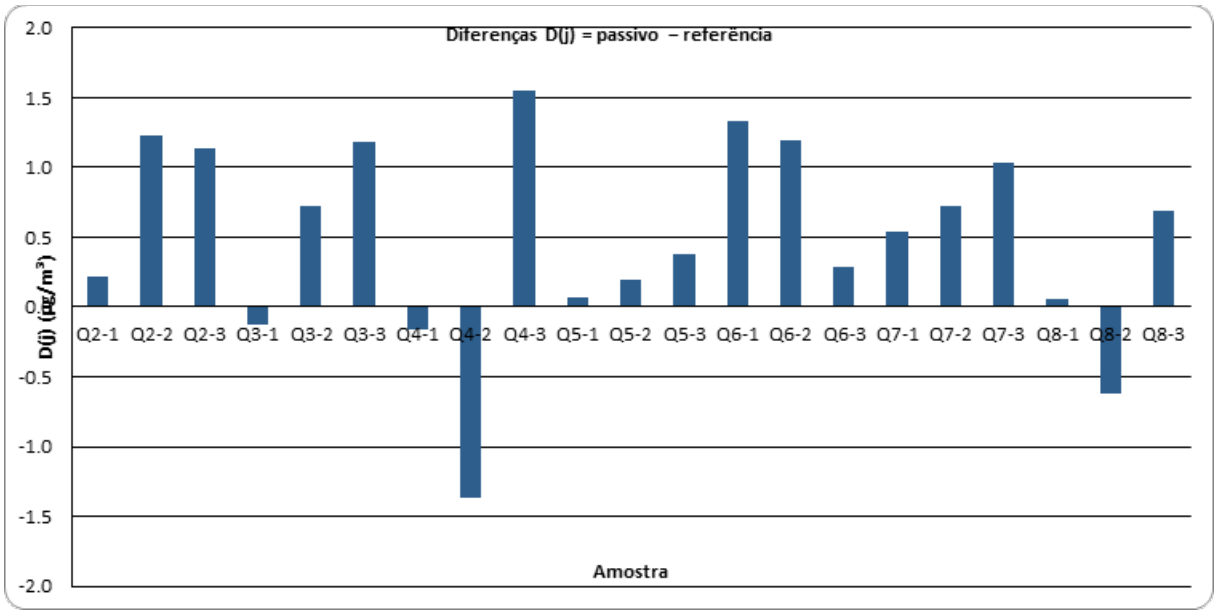


Figura 3 – Diferenças individuais D(j) = passivo − referência, por campanha e réplica.

O conteúdo deste relatório é confidencial, devendo a SondarLab, Lda. respeitar esse direito.
Este Relatório só pode ser reproduzido na íntegra, excepto quando seja autorizado pela SondarLab, Lda.

4.5 SÍNTESE COMPARATIVA

Tabela 6 – Síntese das incertezas expandidas relativas ao valor-limite (k ≈ t ≈ 2).

Indicador	GDE	ISO 20988 A5 Caso 2
Incerteza expandida relativa ao VL (individuais)	6,2%	4,3%
Incerteza expandida relativa ao VL (médias)	8,6%	3,0%
DQO aplicável (indicativas)	25%	25%
Resultado	Cumpre	Cumpre

5 LIMITAÇÕES

• Dimensão do conjunto de dados: 21 pares individuais em 7 campanhas; o GDE (§9.5.2) recomenda ≥ 40 pares por comparação para uma demonstração de equivalência completa.

• Cobertura da gama: todas as concentrações (10,6–18,4 µg/m³) são inferiores ao limiar superior de avaliação (32 µg/m³); o GDE requer ≥ 20% dos resultados acima desse limiar. A avaliação ao VL de 40 µg/m³ constitui extrapolação, prática corrente na avaliação de amostradores passivos mas a interpretar com prudência.

• Incerteza do método de referência: sem duplicados da referência, adotou-se u(xi) = u(yR) = 0 (conservador). Com u(yR) = 2 µg/m³ (convenção LANUV), o termo aleatório observado (0,85 µg/m³) seria inferior à própria incerteza assumida da referência, o que confirma a excelente concordância mas impede a subtração prevista nas eqs. 9.6/15 (o Excel trunca o termo a zero nesse cenário).

• Os resultados de equivalência reportam-se às condições desta intercomparação (um local, estação com temperaturas médias de 13–22 °C); a extensão da validade a outras condições requer os testes adicionais previstos no GDE (§9.2/9.9).

O conteúdo deste relatório é confidencial, devendo a SondarLab, Lda. respeitar esse direito.
Este Relatório só pode ser reproduzido na íntegra, excepto quando seja autorizado pela SondarLab, Lda.

6 CONCLUSÕES

• Repetibilidade: u_bs = 0,73 µg/m³ (4,4%), cumprindo o critério GDE (≤ 2,5 µg/m³).

• Regressão ortogonal (n = 21): y = 1,511 + 0,9366·x, r = 0,962; declive e ordenada estatisticamente não diferentes de 1 e 0 — sem necessidade de calibração (GDE §9.7).

• GDE: W_CM = 6,2% ao valor-limite (k = 2) ≤ DQO de 25% para medições indicativas (e ≤ 15% de medições fixas) — o método passivo demonstra equivalência neste conjunto de dados.

• ISO 20988 A5 Caso 2: viés de +0,49 µg/m³ (significativo, mantido na incerteza), u(y) = 0,85 µg/m³ e Wc,y = 4,3% ao VL — plenamente coerente com o resultado GDE.

• Com as limitações de dimensão e gama assinaladas, os amostradores passivos Gradko de NO_2 cumprem com ampla margem os requisitos de incerteza aplicáveis a medições indicativas no âmbito da Diretiva 2008/50/CE.

7 REFERÊNCIAS

• European Commission Working Group on Guidance for the Demonstration of Equivalence (2010). Guide to the Demonstration of Equivalence of Ambient Air Monitoring Methods, versão de janeiro de 2010.

• EN ISO 20988:2007. Air quality — Guidelines for estimating measurement uncertainty (ISO 20988:2007).

• Diretiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de maio de 2008, relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa (Anexos I, II e XI).

• LANUV NRW (2019). Messen von Stickstoffdioxid in der Außenluft — Nachweis der Gleichwertigkeit von Passivsammlern. LANUV-Fachbericht 108 (aplicação da ISO 20988 A5 Caso 2 a passivos de NO_2, eqs. 12–16).

• EN 16339:2013. Ambient air — Method for the determination of the concentration of nitrogen dioxide by diffusive sampling.

• EN 14211:2012. Ambient air — Standard method for the measurement of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence.

• Kendall, M.G.; Stuart, A. (1969). The Advanced Theory of Statistics. Griffin, London (regressão ortogonal, GDE Anexo B, ref. B.1).

O conteúdo deste relatório é confidencial, devendo a SondarLab, Lda. respeitar esse direito.
Este Relatório só pode ser reproduzido na íntegra, excepto quando seja autorizado pela SondarLab, Lda.