

INSO
19232
1st. Edition
2015



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۱۹۲۳۲

چاپ اول

۱۳۹۴

هوای پیرامون - اندازه‌گیری پیوسته اکسیدهای نیتروژن
به وسیله لومینسانس شیمیایی - روش آزمون

**Ambient air - Continuous Measurement of
Oxides of Nitrogen by the
Chemiluminescence
- Test Method**

13.040.30

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

سازمان ملی استاندارد ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب‌نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف‌کنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیردولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی‌نفع و اعضای کمیسیون‌های مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح، بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شود که بر اساس مقررات استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که در سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌شود به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست‌محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری کند. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری کند. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده‌کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز واسنجی (کالیبراسیون) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد این‌گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاها، واسنجی وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2- International Electrotechnical Commission

3- International Organization for Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legals)

4- Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

"هوای پیرامون - اندازه‌گیری پیوسته اکسیدهای نیتروژن به وسیله لومینسانس شیمیایی - روش آزمون"

رئیس:

خالقی مقدم - ماهر و
(فوق لیسانس شیمی آلی)

سمت و / یا نمایندگی

پژوهشگاه استاندارد

دبیر:

یاقوت - ملیحه
(فوق لیسانس شیمی آلی)

اداره کل استاندارد البرز

اعضا: (به ترتیب حروف الفبا)

بنازاده، علیرضا
(دکترای شیمی تجزیه)

پژوهشگاه استاندارد

سعادت، پیام
(فوق لیسانس مهندسی شیمی پلیمر)

کارشناس استاندارد

سلیمی، سمیه
(فوق لیسانس ارزیابی محیط زیست)

اداره کل محیط زیست استان اصفهان

صفی قلی، حمیرا
(فوق لیسانس زمین شناسی زیست محیطی)

اداره کل محیط زیست استان اصفهان

کارگر بهبهانی، فرحناز
(دکترای شیمی)

دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج

میرزا ابوطالبی، هانیه
(لیسانس شیمی)

اداره کل استاندارد البرز

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
ه	پیش گفتار
۱	هدف و دامنه کاربرد
۱	مراجع الزامی
۲	اصول
۳	وسایل
۷	نمونه برداری
۸	روش انجام آزمون
۸	بیان نتایج
۸	دقت
۱۰	پیوست الف

پیش گفتار

استاندارد " هوای پیرامون - اندازه‌گیری پیوسته اکسیدهای نیتروژن به وسیله لومینسانس شیمیایی - روش آزمون " که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط توسط سازمان ملی استاندارد ایران تهیه و تدوین شده و در شصت و هفتمین اجلاس کمیته ملی استاندارد محیط زیست مورخ ۱۳۹۴/۰۱/۲۹ مورد تصویب قرار گرفته است ، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات سازمان ملی استاندارد ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدید نظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

منبع و ماخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ASTMD 3824: 2012, Standard Test Methods for Continuous Measurement of Oxides of Nitrogen in the Ambient or Workplace Atmosphere by the Chemi luminescent Method

مقدمه:

از میان هفت اکسید نیتروژن شناخته شده موجود در هوای پیرامون، نیتریک اکسید (NO) و نیتروژن دی اکسید (NO₂) از آلوده کننده های مهم هوا به شمار می روند. نیتروژن دی اکسید گازی است مرئی با رنگ قهوه ای مایل به زرد یا قهوه ای مایل به قرمز که طی فرایندهای پیچیده اتمسفر به ذرات معلق نیترات (NO₃) تبدیل می شود. به علاوه نیتروژن دی اکسید نیز مانند نیتریک اکسید یکی از آلاینده های اصلی مه دود است. این گاز در شهرها به علت فعالیت های انسانی از غلظت بالایی برخوردار است. احتراق سوخت ها در دمای بالا سبب تولید این آلاینده می شود.

این دو گاز اثر مستقیم بر آلودگی هوا ندارند و در صورتی که با هوای مرطوب ترکیب شوند، تولید سیتریک اسید می نمایند که در این حالت موجب پوسیدگی شدید فلزات می شوند. از طرفی چنانچه غلظت NO₂ به حدود ۰/۲۵ قسمت در میلیون برسد قابلیت دید را به میزان قابل توجهی کاهش خواهد داد. اگر گیاهان به مدت ۱۰ الی ۱۲ روز در معرض هوای محتوی ۰/۵ قسمت در میلیون NO₂ قرار بگیرند، رشد آنها بسیار کاهش می یابد. از میان هفت اکسید نیتروژن شناخته شده موجود در هوای محیط، نیتریک اکسید (NO) و نیتروژن دی اکسید (NO₂) از آلوده کننده های مهم هوا به شمار می روند.

آژانس حفاظت از محیط زیست (EPA) به منظور حفاظت از بهداشت عمومی و رفاه و آسایش عمومی، برای کیفیت هوا حاوی NO₂ استانداردهای اولیه و ثانویه طراحی کرده است (CFR ۴۰، قسمت ۵۰). اکسیدهای نیتروژن توسط صنایع بسیاری و در جریان فرایندهای مختلفی تولید می شود که منجر به آسیب رسانی به سلامت کارکنانی می شود که در مواجهه با این گازها قرار می گیرند. حدود مجاز برای انتشار این گازها در محیط کار صنعتی، توسط مدیریت سلامت و ایمنی (OSHA) و در (CFR ۲۹، قسمت ۱۹۱۰) ارایه شده است.

هوای پیرامون - اندازه گیری پیوسته اکسیدهای نیتروژن به وسیله لومینسانس

شیمیایی - روش آزمون

هشدار: در این استاندارد تمام موارد ایمنی و بهداشتی نوشته نشده است. در صورت وجود چنین مواردی، مسئولیت برقراری شرایط ایمنی و سلامتی مناسب و اجرای آن بر عهده کاربر این استاندارد است.

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد تعیین روش آزمون اندازه گیری مقدار پیوسته کل نیتروژن دی اکسید (NO_2) و نیتریک اکسید (NO) با فرمول کلی NO_x در هوای پیرامون (فضای آزاد و بسته) است. این روش آزمون برای اندازه گیری مقادیر نیتریک اکسید (NO) یا نیتروژن دی اکسید (NO_2) به تنهایی نیز در محدوده های نشان داده شده در زیر و تحت شرایط مرجع دمای ۲۵ درجه سلسیوس و فشار ۱۰۱/۳ کیلوپاسکال (یک اتمسفر) کاربرد دارد.

محدوده غلظت در هوای پیرامون				نوع گاز
فضای بسته		فضای آزاد		
mg/m^3	(ppm)	$\mu\text{g/m}^3$	(ppm)	
۰/۶-۳۰	(۰/۵-۲۵)	۱۰-۶۰۰	(۰/۰۱-۰/۵)	نیتریک اکسید NO
۱-۵۰	(۰/۵-۲۵)	۲۰-۱۰۰۰	(۰/۰۱-۰/۵)	اکسید های نیتروژن کل (NO + NO ₂) = NO _x
۱-۵۰	(۰/۵-۲۵)	۲۰-۱۰۰۰	(۰/۰۱-۰/۵)	نیتروژن دی اکسید NO ₂

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می شود. در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه ها و تجدید نظرهای بعدی آن مورد نظر این استاندارد ملی ایران نیست. در مورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدید نظر و اصلاحیه های بعدی آن ها مورد نظر است. استفاده از مراجع زیر برای این استاندارد الزامی است:

- 2-1 ASTM D1356, Terminology Relating to Sampling and Analysis of Atmospheres
- 2-2 ASTM D1357, Practice for Planning the Sampling of the Ambient Atmospheres
- 2-3 ASTM D1914, Practice for Conversion Units and Factors Relating to Sampling and Analysis of Atmospheres

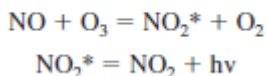
- 2-4 ASTMD3195, Practice for Rotameter Calibration
- 2-5 ASTMD3249, Practice for General Ambient Air Analyzer Procedures
- 2-6 ASTMD3609, Practice for Calibration Techniques Using Permeation Tubes
- 2-7 ASTMD3631, Test Methods for Measuring Surface Atmospheric Pressure
- 2-8 CFR, Part 1910, Occupational Safety and Health Standards
- 2-9 40 CFR, Parts 50 and 53, Environmental Protection Agency Regulations on Ambient Air Monitoring Reference and Equivalent Methods

۳ تعاریف و اصطلاحات

در این استاندارد، تعاریف و اصطلاحات مطابق با استاندارد ASTM D1356 و ASTM D3249 به کار برده شده است.

۴ اصول آزمون

روش آزمون بر اساس واکنش لومینسانس شیمیایی یا نشر نور ناشی از فاز گازی یکنواخت تولید شده از واکنش بین نیتریک اکسید و ازون بر طبق معادله (۱) می‌باشد.



(۱)

در حضور مقادیر اضافی ازون، شدت نور نشرشده، نسبت مستقیمی با غلظت نیتریک اکسید دارد.

۲-۴ برای اندازه‌گیری غلظت نیتریک اکسید، در یک محفظه واکنش دارای جریان، نمونه گازی مخلوط شده با ازون آزمون می‌شود. نورهای نشر شده با یک لوله تکثیر کننده نوری^۱ پایش می‌شوند.

۳-۴ برای اندازه‌گیری اکسیدهای نیتروژن کل ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$)، نمونه گازی قبل از وارد شدن به محفظه واکنش از یک مبدل NO_2 به NO عبور می‌کند.

۴-۴ برای اندازه‌گیری نیتروژن دی اکسید (NO_2)، نمونه گازی به صورت متناوب از درون مبدل عبور می‌کند و مقدار سیگنال NO از مقدار سیگنال NO_x کسر می‌شود. برخی تجزیه‌گرها مجهز به یک منبع اصلی دو جریانی و دو محفظه واکنش هستند.

۵ مزاحمت‌ها

1- Photomultiplier tube

۱-۵ واکنش لومینسانس شیمیایی برای تعیین میزان NO به وسیله ازون در معرض مزاحمت (تداخل) با هیچ یک از آلاینده‌های معمول هوا مانند O_3 ، NO_2 ، CO ، NH_3 و SO_x نیست. حضور احتمالی هیدروکربن‌ها به وسیله یک صافی نور قرمز تقاطعی^۱ حذف می‌شود.

۲-۵ واکنش لومینسانس شیمیایی برای تعیین میزان NO بوسیله ازون در معرض مزاحمت (تداخل) مثبت با اولفین‌ها (مثلا ۲-بوتن) و مواد آلی گوگرددار (نظیر متان تیول) می‌باشد. مزاحمت (تداخل) منفی در حدود ۱۰ درصد ممکن است در شرایط هوایی با رطوبت بالا برای دستگاه‌هایی که تحت جریان گاز خشک کالیبره شده اند، دیده شود.

۳-۵ هنگامی که تجزیه‌گرها در وضعیت اندازه‌گیری NO_2 یا NO_x هستند، هر ماده نیتروژن‌داری که در اثر تخریب در مبدل تولید NO کند و یا محصولاتی که در مولد ازون، هیدروژن یا کلر اتمی به وجود آورند، به عنوان یک تداخل مثبت در نظر گرفته می‌شود.

یادآوری ۱ - برخی مزاحمت‌ها در بند الف-۸ آمده است.

یادآوری ۲ - برخی نمونه‌های آلی سولفوردار در وضعیت اندازه‌گیری NO تداخل مثبت و در وضعیت اندازه‌گیری NO_2 تداخل منفی دارند.

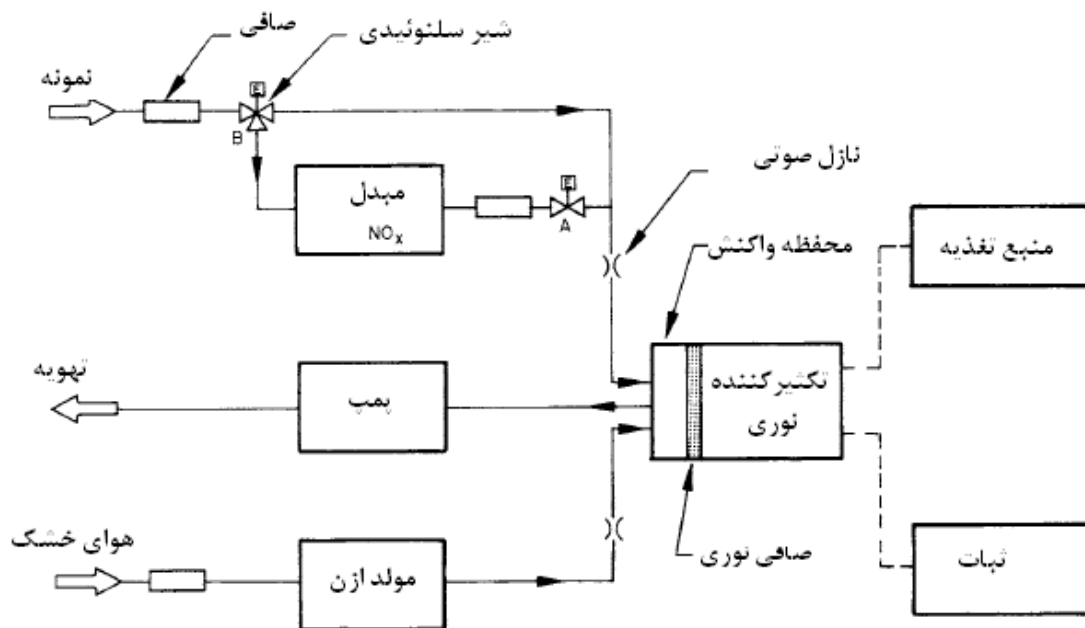
۶ وسایل

۱-۶ تجزیه‌گر لومینسانس شیمیایی

این دستگاه شامل قسمت‌های زیر می‌باشد. حداقل مشخصات عملکردی مورد نیاز در پیوست الف-۱ ارائه شده است.

شمایی از سیستم تجزیه‌گر به کار رفته برای این روش، در شکل یک نشان داده شده است.

1 - Red sharp-cut optical filter



شکل ۱- نمایی از یک تجزیه گر لومینسانس شیمیایی $\text{NO}-\text{NO}_x$

- ۱-۱-۶ مبدل NO_x ، دستگاهی برای کاهش (احیاء) NO_2 به NO است. این دستگاه معمولاً از یک سیم پیچ از جنس فولاد زنگ نزن، مولیبدن یا فولاد زنگ نزن پوشیده از مولیبدن در دماهای بالا می باشد. بازده تبدیل باید حداقل ۹۶ درصد باشد.
- ۲-۱-۶ مولد ازن، دستگاهی که برای واکنش لومینسانس شیمیایی، ازن تولید می کند.
- ۳-۱-۶ محفظه واکنش، محفظه ای که در آن نیتریک اکسید و ازن در فاز گازی واکنش لومینسانس شیمیایی را انجام می دهد.
- ۴-۱-۶ تکثیر کننده نوری، دستگاهی که همراه با یک صافی تقاطعی نور قرمز (۶۰۰ نانومتر)، که برای اندازه گیری نور خروجی از واکنش بین نیتریک اکسید و ازن به کار می رود. هشدار: اگر لوله تکثیر کننده هنگامی که به ولتاژ بالا متصل است، در معرض نور محیط قرار گیرد، آسیب جدی خواهد دید.
- ۵-۱-۶ پمپ، دستگاهی که جریان گاز (نمونه و ازن) را به داخل محفظه واکنش هدایت می کند و فشار عملیاتی محفظه را به ازای یک شدت جریان معین تنظیم می کند.
- ۶-۱-۶ رگلاتور فشار برای سیلندر استاندارد NO ، یک رگلاتور دو مرحله ای برای اتصال به سیلندر NO دارای سطوح داخلی از جنس فولاد زنگ نزن و یک واشر از جنس پلیمر فلئوئورکربن یا پلی کلروتری فلئوئور اتیلن با فشار

خروجی ۲۰۰ کیلوپاسکال است. این رگلاتور باید دارای یک دریچه خروج گاز باشد تا گاز داخل رگلاتور و سیستم‌های انتقال گاز را بعد از اتصال رگلاتور به سیلندر NO و البته قبل از باز کردن شیر سیلندر به یکباره خالی کند.

۶-۲ کالیبره‌کننده صفر و محدوده اندازه‌گیری، شامل یک دستگاه نفوذ مطابق با استاندارد ASTM D3609، یک وسیله کنترل دمای دستگاه نفوذ با دقت ± 0.1 درجه سلسیوس، کنترل‌کننده جریان، جریان‌سنج و یک پمپ هوا است. این مجموعه باید بتواند به طور پیوسته دستگاه نفوذ را با گاز خالص نیتروژنی که از یک لوله خشک‌کن حاوی مخلوط الک مولکولی و نشانگر کلسیم سولفات می‌گذرد؛ شستشو دهد.

۶-۳ دستگاه تیتراسیون فاز گازی^۱ (GPT)

این دستگاه شامل کنترل‌کننده‌های جریان، جریان‌سنج‌ها، مولد ازون، محفظه واکنش و محفظه اختلاط می‌باشد (شکل ۲ را ببینید).

۶-۳-۱ جریان‌سنج‌های هوا، که توانایی اندازه‌گیری جریان هوای بین صفر تا ۱۰ لیتر بر دقیقه را با دقت ± 2 درصد دارد.

۶-۳-۲ جریان‌سنج‌های نیتریک‌اکسید، که توانایی اندازه‌گیری جریان نیتریک‌اکسید بین صفر تا ۱۰۰ میلی-لیتر بر دقیقه را دارد.

۶-۳-۳ جریان‌سنج حباب صابون، برای کالیبره کردن جریان‌سنج NO با دقت ± 2 درصد.

۶-۴-۴ مولد ازون، یک لوله از جنس کوارتز نصب شده در کنار یک لامپ بخار جیوه کم فشار که می‌تواند نور ماورای بنفش ۱۸۵ نانومتری نشر کند. غلظت ازون با تنظیم مولد ازون مطابق با دستورالعمل تولیدکننده دستگاه کنترل می‌شود.

۶-۳-۵ محفظه واکنش، یک حباب شیشه‌ای بوروسیلیکاتی (یا یک حباب کج‌دال) (پیوست الف - ۲ را برای انتخاب اندازه ببینید).

۶-۳-۶ همه اتصالات داخلی دستگاه تیتراسیون فاز گازی باید از جنس شیشه و پلیمرفلوئورکربن باشند.

۶-۴ تصفیه‌کننده هوا، که توانایی تصفیه هوای پیرامون به منظور استفاده در کالیبره-کننده صفر و محدوده اندازه‌گیری و دستگاه تیتراسیون فاز گازی را دارد. این وسیله شامل یک تله حاوی نشانگر سیلیکاژل برای رطوبت‌زدایی، یک مولد ازون برای تبدیل نیتریک‌اکسید به نیتروژن‌دی‌اکسید و یک تله شامل ذغال فعال شده^۲ و الک مولکولی^۳ می‌باشد. تصفیه‌کننده باید هوایی حاوی مقادیر کمتر از ۲/۵ میکروگرم بر متر مکعب NO

1 - Gas Phase Titration
1- Activated Coconut Charcoal
3- Molecular sieve

۰/۰۰۲ قسمت در میلیون)، ۴ میکروگرم بر مترمکعب NO₂ (۰/۰۰۲ قسمت در میلیون) و ۴ میکروگرم بر مترمکعب ازون (۰/۰۰۲ قسمت در میلیون) را ایجاد کند.

۵-۶ حسگر دما برای اندازه‌گیری دمای محیط

تجهیزات اندازه‌گیری دما مانند RTD_s (تجهیزات مقاوم به دما)، ترمیستورها و دماسنج مایعات آلی در شیشه^۱ که الزامات عملکردی را برآورده می‌کنند.

۶-۶ فشار سنج

مطابق با استاندارد ASTM D3631 که توانایی اندازه‌گیری فشار هوا را با دقت ± 0.5 کیلوپاسکال را دارد.

۶-۷ تجزیه‌گرازون

لومینسانس شیمیایی یا ماورای بنفش که الزامات عملکردی را برآورده سازد.

۶-۸ ثبت کننده نمودار نواری^۲

سه عدد برای استفاده در حین کالیبراسیون.

۷ مواد و/یا واکنشگرها

۷-۱ استاندارد اولیه، مطابق با استانداردهای بند ۸-۱-۱ یا ۸-۱-۲

۷-۱-۱ استاندارد مرجع قابل ردیابی (NIST^۳) نیتریک اکسید، ماده مرجع که سیلندری شامل ۶۰ میلی‌گرم بر مترمکعب (۵۰ قسمت در میلیون) NO در (SRM-1683)N₂ یا سیلندری شامل ۱۲۰ میلی‌گرم بر مترمکعب (۱۰۰ قسمت در میلیون) NO در (SRM-1684a) N₂ است.

۷-۱-۲ دستگاه نفوذ استاندارد مرجع قابل ردیابی (NIST) نیتروژن دی‌اکسید، ماده مرجع گواهی شده (SRM-1629) است.

هشدار - مواد مرجع گواهی شده NO و NO₂ در طول زمان کاملاً پایدار نیستند و غلظت تنظیم شده تغییر خواهد کرد. این مواد را نباید در زمان‌های بیش از زمان پیشنهادی در گواهی آنها مورد استفاده قرار داد.

۷-۲ سیلندر کاری نیتریک اکسید، حاوی (۶۰-۱۲۰) میلی‌گرم بر متر مکعب (۵۰-۱۰۰ قسمت در میلیون) NO در نیتروژن عاری از اکسیژن و کمتر از ۲ میلی‌گرم بر متر مکعب (۱ قسمت در میلیون) NO₂ است.

۷-۳ دستگاه نفوذ نیتروژن دی‌اکسید، برای استفاده در کالیبراسیون صفر و محدوده اندازه‌گیری می‌باشد.

۷-۴ نیتروژن، نیتروژن صفر عاری از اکسیژن، حاوی مقادیر کمتر از ۱۰ میکروگرم بر متر مکعب NO یا ۲۰ میکروگرم بر متر مکعب NO₂ (۰/۰۱ قسمت در میلیون) است.

۷-۵ الک مولکولی، نوع 4E، با دانه‌بندی ۶ تا ۱۴.

1- Organic liquid-in-glass

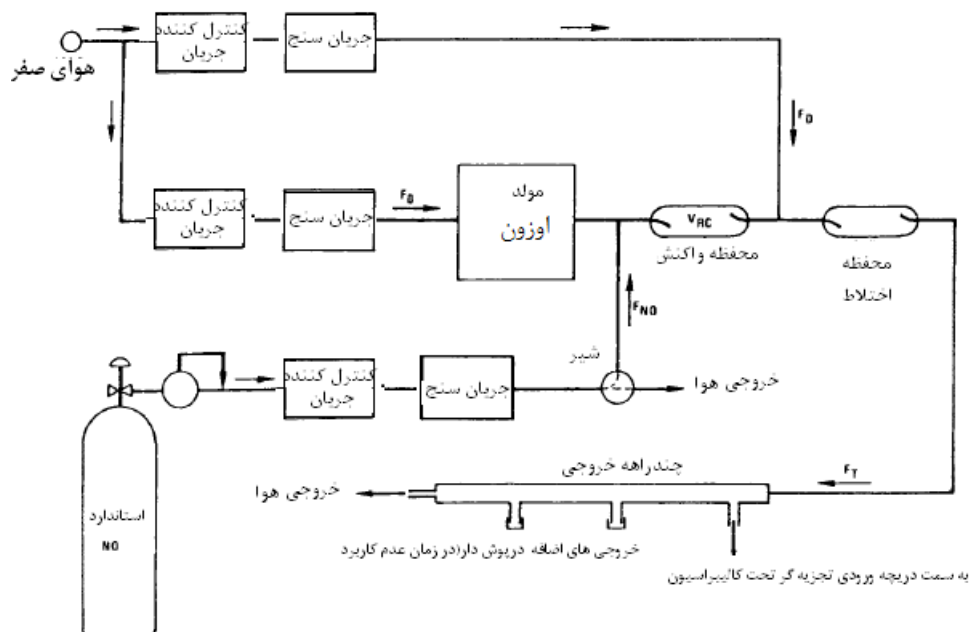
2- Strip Chart Recorders

3-National Institute of Standards and Technology (NIST)

۶-۷ نشانگر کلسیم سولفات.

۷-۷ ذغال فعال شده ، با دانه بندی ۶ تا ۱۴.

۸-۷ نشانگر سیلیکاژل، با دانه بندی ۶ تا ۱۴.



شکل ۲ - نمودار شماتیک یک سیستم کالیبراسیون متداول

هشدار ۱- جابجایی و انبارش مخازن گاز فشرده و نصب و کاربرد تجزیه گر باید مطابق با استاندارد ASTM D3249 باشد. همچنین نباید در معرض نور خورشید باشند.

هشدار ۲- اگر اسکرابر داخل تجزیه گر خوب عمل نکند یا محتویاتش خارج شوند، خروجی تجزیه گر ممکن است حاوی غلظت بالای ازن باشد. در این حالت گازهای اضافی و خروجی را از مجاورت دستگاه به هوای آزاد تهویه کنید.

هشدار ۳- قبل از باز کردن شیر سیلندر NO ، با گذردهی نیتروژن، رگلاتور سیلندرهای NO را تمیز کنید.

۸ نمونه برداری

نمونه برداری را مطابق با استاندارد ASTM D1357 و ASTM D3249 انجام دهید.

وقتی پایش محیطی از طریق نمونه برداری از هوای پیرامون در یک فضای بسته انجام می شود، از یک نمونه گیر پلیمری فلئوئورکربنی یا بوریسیلیکاتی یا خط نمونه برداری^۱ استفاده کنید. نمونه گیر را برای جلوگیری از ورود ناخالصی به آن، حداقل یک متر از ساختمان خارج کنید و یک صافی درون خطی فلئوئورکربنی با قطر سوراخ ۰٫۵

۱- خط نمونه برداری باید از موادی مثل شیشه یا پلیمر فلئوئورکربن که نسبت به ازن بی اثر هستند ساخته شده باشد و باید تا حد امکان کوتاه باشد تا مدت زمان ماندن نمونه هوا در آن در یک حداقل نگه داشته شود.

میلی متر را برای حذف ذرات موجود در هوا به کار ببرید. بخشی از نمونه‌گیر را که درون ساختمان است حرارت دهید تا از تغلیظ جلوگیری شود.

۹ کالیبراسیون و استاندارد کردن

۱-۹ تجزیه‌گر

۱-۱-۹ روش کالیبراسیون مطابق با پیوست الف-۲ و الف-۳ است.

۲-۱-۹ دوره کالیبراسیون- هر ماه یک بار کالیبراسیون کامل انجام دهید.

۲-۹ جریان‌سنج‌ها

۱-۲-۹ جریان‌سنج‌های تنظیم‌کننده‌های صفر و محدوده اندازه‌گیری و دستگاه‌های تیتراسیون فاز گازی را مطابق با استاندارد ASTM D3195 کالیبره کنید.

یادآوری- این کالیبراسیون قبل از اولین کاربرد یا بعد از هر بار تمیز شدن و هنگامی که رفتار نامنظمی از خود نشان می‌دهند، لازم است.

۲-۲-۹ هر نازل جریان را با یک جریان سنج کالیبره شده مطابق با استاندارد ASTM D3195 کالیبره کنید.

یادآوری- این کالیبراسیون را قبل از اولین کاربرد یا بعد از هر بار تمیز شدن نازل و هنگامی که تعویض می‌شود، لازم است.

۳-۹ کالیبره کننده صفر و محدوده اندازه‌گیری

۱-۳-۹ کالیبره کننده صفر و محدوده اندازه‌گیری را مطابق با پیوست الف-۴ کالیبره کنید.

یادآوری- این کالیبراسیون، قبل از اولین کاربرد دستگاه نفوذ نیتروژن دی اکسید و در هر بار جابجایی انجام دهید.

۴-۹ صحنه‌گذاری سیلندر NO- روش صحنه‌گذاری سیلندرهای کاری NO در برابر یک سیلندر مرجع قابل ردیابی NIST در پیوست الف - ۷ شرح داده شده است.

۱۰ روش انجام آزمون

۱-۱۰ بعد از انجام کالیبراسیون مناسب، اجازه دهید تا نمونه هوای پیرامون به وسیله سیستم تجزیه‌گر آزمون شود.

۲-۱۰ از روی خروجی ثبت شده، غلظت NO، NO_x یا NO₂ را به طور مستقیم و از روی منحنی‌های کالیبراسیون بر حسب قسمت در میلیون محاسبه کنید.

۳-۱۰ بازده مبدل NO₂ را در هر ماه مطابق با پیوست الف - ۵ بررسی کنید.

۴-۱۰ کالیبره کننده صفر و محدوده اندازه‌گیری را روزانه، مطابق با پیوست الف - ۶ بررسی کنید.

۱۰-۵ شدت جریان گاز کالیبره‌کننده‌ها را روزانه به وسیله جریان‌سنج بررسی کنید و اگر نیاز بود، آن‌ها را تنظیم نمایید.

۱۰-۶ لوله‌های نشانگر خشک‌کن را به صورت هفتگی بررسی کنید و هنگامی که با تغییر رنگ مشخص شد که بیش از ۷۵ درصد ظرفیت مواد خشک‌کن پر شده است آن‌ها را تعویض کنید.

۱۰-۷ تمام لوله‌های خشک‌کن غیر نشانگر را هر سه ماه یک‌بار را تعویض کنید.

۱۰-۸ صافی مربوط به جداسازی ذرات گرد و غبار (آئروسول) خط نمونه‌برداری را هر هفته تعویض کنید.

۱۰-۹ کاغذ و مرکب ثبت‌کننده را هر روز بررسی کنید.

۱۱ بیان نتایج

۱۱-۱ به طور معمول، خروجی سیگنال تجزیه‌گر بر روی یک ثبت‌کننده پتانسیومتری نمایش داده می‌شود و نتایج بر حسب قسمت در میلیون بیان می‌شوند.

۱۱-۲ روش تبدیل واحد قسمت در میلیون به میکروگرم بر مترمکعب یا میلی‌گرم بر مترمکعب مطابق با ASTM D1914 است.

۱۲ دقت و اریبی

۱-۱۲ دقت

۱-۱۲-۱ بر اساس انحراف معیار نسبی درون آزمایشگاهی با میانگین یک ساعته، ۶ درصد از غلظت NO_2 بالاتر از محدوده (۳۰۰-۷۵) میکروگرم بر مترمکعب ((۰/۱۶-۰/۰۴) قسمت در میلیون) NO_2 است.

۱-۱۲-۲ بر اساس انحراف معیار نسبی بین دو آزمایشگاه با میانگین یک ساعته حدود ۱۴ درصد از غلظت NO_2 بالاتر از محدوده (۳۰۰-۷۵) میکروگرم بر مترمکعب NO_2 است.

یادآوری - داده‌های دقت برای نتایج NO_2 ارائه شده است. هیچ داده دقتی برای نتایج NO و NO_x وجود ندارد.

۱-۱۲-۲ اریبی؛ اریبی با جمع خطاهایی که حین کالیبراسیون تجهیزات و جمع‌آوری داده اتفاق افتاده بودند به دست می‌آید. عدم قطعیت‌های اصلی حین کالیبراسیون ایجاد می‌شوند و در مرحله اول با دقت و کالیبراسیون جریان‌سنج‌های مورد استفاده و دقت گواهی سیلندر مرجع قابل ردیابی NIST یا لوله نفوذ تعیین می‌شوند.

پیوست الف

(الزامی)

کالیبراسیون و اصول محاسبات

الف-۱ حداقل مشخصات عملیاتی برای هوای پیرامون

جدول الف-۱- حداقل مشخصات عملیاتی برای هوای پیرامون

ویژگی‌ها	واحد	هوای پیرامون	محیط کار
گستره	ppm	۰/۵-۵۰	۰-۲۵
نویز	ppm	۰/۰۰۵	۰/۲۵
حد پایین تشخیص	ppm	۰/۰۱	۰/۵
نوسانات صفر (۱۲ و ۲۴ ساعته)	ppm	±۰/۰۲	±۱/۰
نوسانات گستره (۲۴ ساعته)	%	±۲۰	±۱۰
		±۵	±۲/۵
زمان تأخیر	min	۰/۵	۰/۵
زمان افزایش (خیز)	min	۱/۰	۱/۰
زمان کاهش (افت)	min	۱/۰	۱/۰
دقت	%	±۰/۰۲	۱/۰
		±۰/۰۳	۱/۵

الف-۲ روش کالیبراسیون تجزیه‌گرهای NO، NO₂ و NO_x هوای آزاد پیرامون با تیتراسیون فاز گازی

الف-۲-۱ اصول

این روش بر اساس واکنش سریع و یکنواخت بین نیتریک اکسید و ازون در فاز گازی و تولید یک مقدار استوکیومتریک NO₂ می‌باشد.

ماهیت واکنش کمی، به گونه‌ای است که با مشخص شدن غلظت NO واکنش دهنده، غلظت NO₂ نیز تعیین می‌شود. مجراهای ورودی NO و NO_x در تجزیه‌گر NO/NO₂/NO_x ابتدا با رقیق‌سازی جریان سیلندر استاندارد NO، کالیبره می‌شوند. سپس ازون در یک سیستم کالیبراسیون پویا به NO اضافی، افزوده می‌شود و مجرای NO برای اندازه‌گیری تغییرات در غلظت NO استفاده می‌شود. با افزودن ازون، کاهش مشاهده شده در غلظت

NO معادل با غلظت NO₂ تولید شده است. مقدار NO₂ تولید شده با تغییر غلظت ازون افزوده شده تغییر می‌کند.

الف-۲-۲ الزامات جریان هوای کل

کمترین میزان مورد نیاز از جریان هوای کل را در چندراهه^۱ نمونه فراهم کنید. این جریان به وسیله تعداد نمونه و نرخ جریان در تجزیه‌گرهای جداگانه که همزمان به چندراهه می‌رسند، کنترل می‌شود. اجازه دهید، حداقل (۵۰-۱۰) درصد هوا، اضافه تر از مقدار مورد نیاز باشد. مشخصات عملکردی منبع ازون، بیشترین میزان جریان سیستم کالیبراسیون را محدود می‌کند. برای تعیین این جریان، منبع ازون را در نزدیکی بیشترین تابش قرار دهید و سپس ازون تولید شده در سطوح مختلف جریان هوای درون مولد ازون را با نمایشگر ازون اندازه بگیرید؛ مثلاً به ازای ۱ تا ۱۰ لیتر بر دقیقه هوا. نمودار غلظت ازون در برابر جریان رفت و برگشتی هوا باید خطی باشد. جریان هوایی که با بیشترین غلظت NO₂ مورد نیاز برای کالیبراسیون تعیین می‌شود و بیشترین غلظت ازون را فراهم می‌کند، بیشترین شدت جریان را هم، برای سیستم کالیبراسیون در مولد ازون نشان می‌دهد. با کاهش میزان تابش لامپ ماورای بنفش می‌توان جریان‌های هوای کمتری را برای تولید غلظت ازون مورد نیاز به کار گرفت. اگر مشخصات جریان هوای مولد ازون کمترین الزامات جریان کل تجزیه‌گر کالیبره شده را برآورده نکند، مولد ازون باید تعویض شود یا این که تعداد تجزیه‌گرهایی که باید همزمان کالیبره شوند کاهش یابد.

الف-۲-۳ مشخصات پارامتر پویا^۲

الف-۲-۳-۱ برای انجام یک واکنش کمی بین NO و ازون در تیتراسیون فاز گازی، یک محفظه واکنش با حجم کافی لازم است تا واکنش‌گرها بتوانند به اندازه کافی در محفظه واکنش بمانند تا واکنش تمام شود (کمتر از یک درصد ازون باقی بماند). مشخصات پارامتر پویا مطابق با معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$P_r = [NO]_{RC} \times t_R \geq (2.75 \text{ ppm} - \text{min}) \quad (\text{الف-۲-۱})$$

که در آن:

$$[NO]_{RC} = [NO]_{STD} \left(\frac{F_{NO}}{F_O + F_{NO}} \right) \quad (\text{الف-۲-۲})$$

$$t_R = \frac{V_{RC}}{F_O + F_{ND}} < 2 \text{ min} \quad (\text{الف-۲-۳})$$

مشخصه پارامتر پویا بر حسب قسمت در میلیون بر دقیقه؛ P_R

1- Manifold
2- Dynamic Parameter Specification

[NO] _{RC}	غلظت NO در محفظه واکنش بر حسب قسمت در میلیون؛
t _R	زمان ماند گازهای واکنش دهنده در محفظه واکنش بر حسب دقیقه؛
[NO] _{STD}	غلظت استاندارد کاری NO رقیق نشده بر حسب قسمت در میلیون؛
V _{RC}	حجم محفظه واکنش بر حسب میلی لیتر؛
F _O	جریان هوا در مولد ازون بر حسب میلی لیتر بر دقیقه؛
F _{NO}	جریان NO بر حسب میلی لیتر بر دقیقه؛
F _T	جریان کل در چند راهه بر حسب میلی لیتر بر دقیقه؛
F _D	جریان هوای رقیق کننده بر حسب میلی لیتر بر دقیقه است.

الف-۲-۳-۲ کاربرد مشخصه پارامتر پویا

الف-۲-۳-۲-۱ اصول

محدوده وسیع مجموعه غلظت‌های NO واکنش دهنده و زمان‌های ماند، محدوده انتخاب گسترده‌ای را در مورد طراحی یک سیستم کالیبراسیون GPT برای برآوردن الزامات خاص فراهم می‌کند. برای کالیبراسیون سریع، پیشنهاد می‌شود که زمان ماند به کمتر از دو دقیقه کاهش یابد.

از مشخصه پارامتر پویا برای راه‌اندازی یک سیستم کالیبراسیون پویای GPT به صورت زیر استفاده کنید:

الف-۲-۳-۲-۲ جریان کل، F_T، سیستم کالیبراسیون را مطابق با آنچه در چند راهه اندازه‌گیری شده است، انتخاب کنید. مقدار پیشنهادی F_T (۱۰۰-۱۰۰۰) میلی لیتر بر دقیقه است. کمترین مقدار F_T برای یک سیستم معین از روی الزامات جریان نمونه تجزیه‌گر(های) تحت کالیبراسیون با در نظر گرفتن مقدار جریان اضافی مناسب محاسبه می‌شود. (جریان اضافی (۵۰-۱۰) درصدی پیشنهاد می‌شود). بیشترین مقدار F_T از روی مشخصات عملیاتی منبع ازون مربوطه تعیین می‌شود. با در نظر گرفتن همه محدودیت‌های F_T، آزمون‌کننده باید مقدار مناسبی را برای این کمیت پیدا کند.

الف-۲-۳-۲-۳ حجم مناسبی، V_{RC}، را برای محفظه واکنش انتخاب کنید، این حجم در صورتی که یک سیستم کالیبراسیون تجاری استفاده شود، ثابت می‌ماند (و می‌توان مقدار آن را تخمین زد). محدوده پیشنهادی ۱۰۰ تا ۵۰۰ میلی لیتر می‌باشد.

الف-۲-۳-۲-۴ یک سیلندر استاندارد کاری NO که غلظت اسمی آن در محدوده (۵۰-۱۰) قسمت در میلیون باشد را برای استفاده در سیستم GPT انتخاب کنید. غلظت دقیق سیلندر، [NO]_{STD}، در مقایسه با سیلندر مرجع قابل ردیابی NIST برای NO و NO_x تعیین می‌شود (پیوست الف-۷ را ببینید).

الف-۲-۳-۲-۵ وقتی [NO]_{STD}، V_{RC}، F_T تعیین شدند، جریان NO، F_{NO}، برای تولید غلظت NO لازم در چند راهه، [NO]_{OUT}، که ۹۰ درصد بالاترین حد کانال (مجرای) NO است را محاسبه کنید. از روی این مقادیر و

معادله‌های متوالی (الف-۲) تا (الف-۶) مشخصه پارامتر پویا، P_R ، مطابق با معادله (الف-۲-۷) به دست می‌آید.

$$F_{NO} = \frac{[NO]_{OUT} \times F_T}{[NO]_{STD}} \quad (\text{الف-۲-۴})$$

$$F_O = \left[\frac{[NO]_{STD} \times F_{NO} \times V_{RC}}{2.75} \right]^{\frac{1}{2}} - F_{NO} \quad (\text{الف-۲-۵})$$

$$F_D = F_T - F_O - F_{NO} \quad (\text{الف-۲-۶})$$

$$P_R = [NO]_{RC} \times t_R = [NO]_{STD} \left[\frac{F_{NO}}{F_O + F_{NO}} \right] \left[\frac{V_{RC}}{F_O + F_{NO}} \right] \quad (\text{الف-۲-۷})$$

با تغییر هر پارامتر در سمت راست معادله (الف-۲-۷)، P_R به صورت زیر تغییر می‌کند:

(۱) کاهش F_O - افزایش P_R

(۲) افزایش V_{RC} - افزایش P_R

(۳) افزایش F_{NO} - افزایش P_R .

الف-۲-۴ تکمیل واکنش $NO-O_3$

بعد از این که دستگاه تیتراسیون فاز گازی نصب شد، کالیبراسیون‌ها را تایید کنید. برای این آزمون، تجزیه‌گر ازون به چندراهه متصل کنید. غلظت NO را نزدیک به ۹۰ درصد حد بالایی محدوده مورد نیاز^۱ URL قرار دهید؛ مثلاً به ازای محدوده (۰-۰/۵) قسمت در میلیون، غلظت NO را روی ۰/۴۵ تنظیم کنید. بعد منبع ازون را برای تولید ازون کافی جهت ایجاد غلظت NO_2 تقریباً ۸۰ درصد URL غلظت NO_2 تنظیم کنید. به ازای محدوده (۰-۰/۵) قسمت در میلیون غلظت NO_2 ، غلظت ازون و NO_2 مورد نیاز ۰/۴ قسمت در میلیون خواهد بود.

این مهمترین نکته در تیتراسیون فاز گازی است زیرا حدود ۹۰ درصد NO موجود باید واکنش دهد تا واکنش تکمیل شود. به پاسخ نمایشگر ازون دقت کنید. اگر واکنش NO_2-O_3 در مخزن واکنش تکمیل شود هیچ اثری از ازون اضافه در نمایشگر نباید دیده شود. مقدار یافته شده ازون بیش از ۱ درصد غلظت ازون موجود نشان دهنده عدم تکمیل واکنش است.

الف-۲-۵ راه‌اندازی تجزیه‌گر

الف-۲-۵-۱ محدوده عملیاتی که تجزیه‌گر $NO/NO_x/NO_2$ باید در آن کالیبره شود را انتخاب کنید. برای به دست آوردن بیشترین دقت در کالیبراسیون، هر سه کانال تجزیه‌گر باید در یک محدوده قرار گیرند.

^۱ -Upper range limit

یادآوری در برخی طراحی‌های تجزیه‌گر، ممکن است محدوده‌های مشابهی برای NO، NO_x و NO₂ حین آزمون مورد نیاز باشد.

الف-۲-۵-۲ ثبات نمودار نواری (۶-۸) را به خروجی‌های تجزیه‌گر NO/NO_x/NO₂ متصل کنید. همه تنظیمات تجزیه‌گر باید بر اساس مقادیر مناسب نمودار نواری انجام شوند.

الف-۲-۵-۳ شرایط جریانی GPT مورد نیاز برای برآوردن مشخصه پارامتر پویا را آن گونه که در بند (الف-۲-۳) اشاره شد تعیین کنید.

الف-۲-۵-۴ جریان‌های هوای رقیق‌کننده و جریان‌های هوای مولد ازون را به گونه‌ای تنظیم کنید که در بند (الف-۲-۲) اشاره شد. جریان کلی هوا باید از مقدار مورد نیاز تجزیه‌گر متصل به چندراهه خروجی بیشتر باشد تا اطمینان حاصل شود که هیچ هوای محیطی از خروجی چندراهه خارج نشده است. اجازه دهید تا تجزیه‌گر هوای صفر را نمونه‌برداری کند تا پاسخ‌های پایدار NO/NO_x/NO₂ به دست آیند. بعد از پایدار شدن پاسخ‌ها، کنترل صفر تجزیه‌گر را تنظیم کنید.

یادآوری - برخی تجزیه‌گرها ممکن است کنترل‌های صفر جداگانه‌ای برای NO/NO_x/NO₂ داشته باشند. برخی دیگر تجزیه‌گرها ممکن است کنترل صفر جداگانه‌ای برای NO, NO_x داشته باشند در حالی که بقیه تنها یک کنترل صفر برای همه کانال‌ها دارند.

الف-۲-۵-۵ پیشنهاد می‌شود که تنظیمات صفر تجزیه‌گر را به ۵ درصد بالاتر، روی مقیاس کلی ببرید تا مشاهده خطاهای منفی احتمالی ممکن شود. پاسخ‌های صفر پایدار را به عنوان Z_{NO}, Z_{NO₂}, Z_{NO_x} ثبت کنید.

الف-۲-۶ آماده سازی منحنی‌های کالیبراسیون NO و NO_x

الف-۲-۶-۱ تنظیم کنترل محدوده اندازه گیری NO

الف-۲-۶-۱-۱ جریان NO از سیلندر استاندارد کاری را به گونه‌ای تنظیم کنید که غلظت NO به دست آمده تقریباً ۸۰ درصد URL محدوده باشد. غلظت دقیق NO از عبارت زیر محاسبه می‌شود:

$$[NO]_{OUT} = \frac{F_{NO} \times [NO]_{STD}}{F_{NO} + F_O + F_D} \quad (\text{الف-۲-۸})$$

که در آن:

[NO]_{OUT} غلظت رقیق شده در خروجی چندراهه بر حسب قسمت در میلیون است.

الف-۲-۶-۱-۲ این غلظت را تا وقتی که پاسخ‌های NO و NO_x پایدار شوند نمونه‌گیری کنید. کنترل محدوده اندازه‌گیری NO را برای به دست آوردن پاسخ زیر در ثبات تنظیم کنید:

$$Recorder \text{ respnse, \% scale} = \left(\frac{[NO]_{OUT}}{URL} \times 100 \right) + Z_{NO} \quad (\text{الف-۲-۹})$$

که در آن:

URL محدوده بالایی اسمی کانال NO بر حسب قسمت در میلیون است.

یادآوری- برخی تجزیه‌گرها کنترل‌های متفاوتی برای NO, NO₂, NO_x دارند. دیگران تنها برای NO, NO_x کنترل جداگانه دارند و بقیه برای هر سه کانال یک کنترل محدوده اندازه گیری دارند. وقتی تنها یک کنترل موجود باشد، تنظیم کنترل محدوده اندازه گیری بر روی کانال NO تجزیه‌گر انجام می‌شود.

الف-۲-۶-۱-۳ اگر تنظیمات فراوانی برای کنترل محدوده اندازه گیری NO مورد نیاز بود، باید مراحل الف-۲-۴-۵ و الف-۲-۶-۱ را تکرار کنید تا کنترل صفر و محدوده اندازه گیری بررسی مجدد شوند. غلظت NO و پاسخ تجزیه‌گر به آن را ثبت کنید.

الف-۲-۶-۲ تنظیم کنترل محدوده اندازه گیری NO_x

الف-۲-۶-۲-۱ وقتی تنظیم کنترل محدوده اندازه گیری NO_x انجام می‌شود حضور هر مقدار ناخالصی NO₂ در سیلندر NO باید مورد توجه قرار گیرد. روش‌های تعیین مقدار ناخالصی NO₂ در این سیلندر در پیوست الف-۷ شرح داده شده است. غلظت دقیق NO_x از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$[NO_x]_{OUT} = \frac{F_{NO} \times ([NO]_{STD} + [NO_2]_{IMP})}{F_{NO} + F_O + F_D} \quad (\text{الف-۲-۱۰})$$

که در آن:

[NO_x]_{OUT} غلظت NO_x رقیق شده در خروجی چندراهه، بر حسب قسمت در میلیون؛
[NO_x]_{IMP} غلظت NO₂ در سیلندر استاندارد NO بر حسب قسمت در میلیون است.

الف-۲-۶-۲-۲ کنترل محدوده اندازه گیری NO_x را برای به‌دست آوردن پاسخ ثبات مطابق با معادله زیر تنظیم کنید:

$$Record\ responses,\% \ scale = \left(\frac{[NO_x]_{OUT}}{URL} \times 100 \right) + Z_{NO_x} \quad (\text{الف-۲-۱۱})$$

یادآوری- اگر تجزیه‌گر تنها یک کنترل محدوده اندازه گیری داشت، تنظیم محدوده کنترل بر روی کانال NO انجام می‌شود و تنظیم دیگری برای NO_x نیاز نیست.

الف-۲-۶-۲-۳ اگر تنظیمات فراوانی برای کنترل محدوده اندازه گیری NO_x ضروری بود، بررسی مجدد تنظیمات صفر و محدوده کنترل طبق مراحل الف-۲-۴-۵ و الف-۲-۶-۲ الزامی است. غلظت NO_x و پاسخ تجزیه‌گر به آن را ثبت کنید.

الف-۲-۶-۳ چندین غلظت اضافه دیگر (حداقل ۵ نقطه با فاصله برابر در باقی محدوده برای تایید خطی بودن) را با کاهش F_{NO} یا افزایش F_D ایجاد کنید. به ازای هر غلظت ایجاد شده غلظت دقیق NO و NO_x را با استفاده از معادلات (الف-۲-۸) و (الف-۲-۱۰) محاسبه کنید. پاسخ‌های NO و NO_x تجزیه‌گر را به ازای هر غلظت ثبت کنید. پاسخ‌های به‌دست آمده را بر مبنای غلظت‌های به‌دست آمده رسم کنید و منحنی‌های غلظت NO و NO_x را رسم یا محاسبه کنید.

الف-۲-۷ آماده‌سازی منحنی کالیبراسیون NO₂

الف-۲-۷-۱ با فرض تنظیم مناسب NO₂ صفر، در حالی که نمونه برداری هوای صفر در الف-۲-۶-۴ انجام شده باشد، F_O و F_D را مطابق بند الف ۲-۳-۲ تنظیم کنید. F_{NO} را به گونه ای تنظیم کنید که غلظت NO نزدیک ۹۰ درصد URL محدوده شود. این نمونه‌گیری را ادامه دهید تا پاسخ‌های NO و NO_x پایدار شوند. با استفاده از منحنی کالیبراسیون NO بدست آمده در بند الف-۲-۶، غلظت NO را با عنوان [NO]_{orig} ثبت کنید. با استفاده از منحنی کالیبراسیون NO_x به دست آمده در بند الف-۲-۶ غلظت NO_x را با عنوان [NO_x]_{orig} اندازه‌گیری و ثبت نمایید.

الف-۲-۷-۲ مولد ازون را طوری تنظیم کنید که مقدار ازون کافی برای ایجاد کاهش در غلظت NO دقیقاً به اندازه‌ای که ۸۰ درصد URL محدوده NO₂ باشد تولید نماید. این کاهش نباید از ۹۰ درصد URL محدوده NO که در الف-۲-۷-۱ تعیین شد، بیشتر شود. بعد از این که پاسخ‌های تجزیه‌گر پایدار شدند، غلظت‌های به دست آمده NO و NO_x را با عناوین [NO]_{rem}, [NO_x]_{rem} ثبت کنید.

الف-۲-۷-۳ غلظت NO₂ بدست آمده را از روی عبارت زیر محاسبه کنید:

$$[NO_2]_{OUT} = [NO]_{orig} - [NO]_{rem} = \frac{F_{NO} \times [NO_2]_{IMP}}{F_{NO} + F_O + F_D} \quad (\text{الف-۲-۱۲})$$

که در آن:

[NO₂]_{OUT} غلظت NO₂ رقیق شده در خروجی چندراهه بر حسب قسمت در میلیون؛
 [NO₂]_{orig} غلظت اولیه NO₂ قبل از اضافه شدن ازون بر حسب قسمت در میلیون؛
 [NO₂]_{rem} غلظت NO₂ بعد از افزوده شدن ازون بر حسب قسمت در میلیون است.
 کنترل محدوده اندازه‌گیری NO₂ را برای به‌دست آوردن پاسخ زیر از ثبات تنظیم کنید:

$$Record\ responses,\% \ scale = \left(\frac{[NO_x]_{OUT}}{URL} \times 100 \right) + Z_{NO_2} \quad (\text{الف-۲-۱۳})$$

یادآوری اگر تجزیه‌گر تنها یک یا دو کنترل محدوده اندازه‌گیری داشته باشد، تنظیمات محدوده اندازه‌گیری بر روی کانال NO انجام می‌شود و هیچ تنظیمی برای NO₂ نیاز نیست.

الف-۲-۷-۴ اگر تنظیمات فراوانی برای کنترل محدوده اندازه‌گیری NO₂ ضروری باشد، بررسی مجدد تنظیمات صفر و محدوده اندازه‌گیری با تکرار مراحل الف-۲-۵-۴ و الف-۲-۷-۳ ضروری است. غلظت NO₂ و پاسخ مربوطه توسط تجزیه‌گر را ثبت کنید.

الف ۲-۷-۵ با ثابت نگاه داشتن F_{NO}, F_O, F_D مطابق الف-۲-۷-۱، مولد ازون را طوری تنظیم کنید که دیگر غلظت‌های NO₂ بالای محدوده بدست آیند (حداقل ۵ آزمون با نقاطی با فواصل برابر پیشنهاد می‌شود). هر غلظت NO₂ را با استفاده از معادله (۱۳) محاسبه کنید و پاسخ‌های مربوطه تجزیه‌گر برای NO₂ و NO_x را ثبت

کنید. پاسخ های NO_2 را در برابر غلظت های مربوطه محاسبه شده رسم نمایید و منحنی غلظت NO_2 را محاسبه یا رسم نمایید.

الف-۳ روش کالیبراسیون تجزیه گر $NO/NO_x/NO_2$ هوای پیرامون در فضای بسته،

تجزیه گر هوای پیرامون در فضای بسته را می توان با روش هایی مشابه پیوست الف-۲ با اصلاحات مناسب در جریان های F_{NO} , F_O , F_D و انتخاب درست حجم مخزن، V_{RC} ، واکنش کالیبره کرد.

الف-۴ کالیبراسیون دستگاه نفوذ NO_2

الف-۴-۱ بعد از این که تجزیه گر ها مطابق الف-۲ و الف-۳ کالیبره شدند، جریان کالیبره کننده دستگاه نفوذ NO_2 را به گونه ای تنظیم کنید که تجزیه گر ۸۰ درصد کل مقیاس را بخواند. جریان را بر مبنای لیتر بر دقیقه و مقادیر تجزیه گر را بر حسب قسمت در میلیون ثبت کنید.

الف-۴-۲ مرحله یک را به ازای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درصد مقیاس و به صورت تصادفی تکرار کنید.

الف-۴-۳ منحنی پاسخ تجزیه گر در برابر سرعت جریان را رسم کنید و شیب خط را تعیین کنید. نرخ نفوذ NO_2 را به صورت زیر محاسبه کنید:

$$R = \frac{S}{K} \quad (\text{الف-۴-۱})$$

که در آن :

R نرخ نفوذ بر حسب میکروگرم NO_2 بر دقیقه؛

S شیب منحنی بر حسب قسمت در میلیون (لیتر بر دقیقه)؛

K 0.532 میکرو لیتر بر میکرو گرم NO_2 (در ۲۵ درجه و $101/3$ کیلو پاسکال) است.

الف-۴-۴ وقتی نرخ نفوذ ناگهان افت کرد دستگاه را تعویض کنید.

الف-۵ تعریف راندمان مبدل

الف-۵-۱ کل غلظت NO_2 تولید شده در چندراهه خروجی، $[NO_2]_{OUT}$ ، حین تیتراسیون فاز گازی حاصل جمع غلظت NO_2 در GPT به علاوه ناخالصی NO_2 در سیلندر NO مطابق با معادله زیر می باشد.

$$[NO_2]_{OUT} = ([NO]_{orig} - [NO]_{rem}) + [NO_2]_{IMP} \quad (\text{الف-۵-۱})$$

الف-۵-۲ کل غلظت NO₂ تبدیل شده به NO در تجزیه‌گر از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$([NO_x]_{orig} - [NO_x]_{rem})[NO_2]_{conv} = [NO_2]_{out} - \quad \text{(الف-۵-۲)}$$

که در آن:

[NO₂]_{CONV} غلظت NO₂ تبدیل شده بر حسب قسمت در میلیون؛
 [NO_x]_{orig} غلظت اولیه NO_x قبل از افزودن ازون بر حسب قسمت در میلیون؛
 [NO_x]_{rem} غلظت باقیمانده بعد از افزودن ازون بر حسب قسمت در میلیون است.

الف-۵-۳ مقادیر [NO₂]_{CONV} (محور y) را در برابر مقادیر [NO₂]_{OUT} (محور x) رسم کنید و منحنی راندمان مبدل را رسم یا محاسبه کنید. شیب منحنی راندمان متوسط مبدل است، (EC)، راندمان متوسط مبدل باید بزرگتر یا مساوی ۹۶ درصد باشد در غیر این صورت مبدل را تعمیر یا تعویض نمایید.

الف-۶ کنترل صفر و محدوده اندازه‌گیری

الف-۶-۱ شدت جریان های کالیبره کننده های صفر و محدوده اندازه‌گیری را طوری تنظیم کنید که غلظت NO₂ حدود ۸۰ درصد کل مقیاس تجزیه‌گر باشد.

الف-۶-۲ اجازه دهید تا تجزیه‌گر تا زمان پایداری، گاز محدوده اندازه‌گیری را به مدت ۵ دقیقه نمونه برداری کند.

الف-۶-۳ بر روی ثبات علامت بزنید «محدوده تنظیم نشده».

الف-۶-۴ اجازه دهید تا تجزیه‌گر، گاز صفر را به مدت ۵ دقیقه یا تا زمان پایداری نمونه برداری کند.

الف-۶-۵ بر روی مقادیر ثبت کننده علامت بزنید «صفر تنظیم نشده».

الف-۶-۶ اگر مقدار ثبت شده صفر بیشتر از ± 0.005 قسمت در میلیون بود، عقربه را طوری تنظیم کنید که ثبات صفر را نشان دهد.

الف-۶-۷ مقادیر را «صفر تنظیم شده» علامت بزنید.

الف-۶-۸ مرحله ۲ را تکرار کنید.

الف-۶-۹ اگر ثبت کننده مقداری بیش از ± 0.005 قسمت در میلیون را از مقدار نامشخص گاز محدوده اندازه‌گیری ثبت کرد عقربه را طوری تغییر دهید که مقدار استاندارد را بخواند.

الف-۶-۱۰ مقادیر خوانده شده را با «محدوده تنظیم شده» علامت گذاری کنید.

الف-۶-۱۱ مراحل یک تا ۱۰ را با تجزیه‌گر در حالت های NO و NO_x تکرار کنید.

الف-۶-۱۲ تجزیه‌گر را به حالت نمونه برداری بازگردانید.

الف-۷-۱ صحنه‌گذاری NO در استاندارد کاری N₂ بر اساس استاندارد های مرجع قابل ردیابی NIST
الف-۷-۱ مقدار NO استاندارد کاری NO باید به صورت دوره‌ای با استاندارد های مرجع NIST قابل ردیابی NO و NO₂ مربوط مطابقت داده شود. صدور گواهی استاندارد کاری NO باید به حالت فصلی یا در حالت ضرورت زودتر، انجام شود.

یادآوری- اگر غلظت ناخالصی NO₂ اندازه‌گیری شده [NO₂]_{IMP} بیش از یک قسمت در میلیون باشد، و در کالیبراسیون حضور داشته باشد، مطمئن شوید که سیستم انتقال NO منبع آلودگی قبل از خروج NO نیست.

الف-۷-۲ گواهی استاندارد کاری NO بر مبنای استاندارد مرجع قابل ردیابی (NIST) NO

الف-۷-۲-۱ در این روش می‌توان مقدار استاندارد کاری NO را بدون کالیبراسیون اولیه پاسخ های NO و NO_x تجزیه‌گر بررسی کرد. این کار با مقایسه مقادیر نسبی پاسخ های NO استاندارد کاری نسبت به استاندارد مرجع NIST قابل ردیابی انجام می‌شود. ناخالصی NO₂ را می‌توان از روی پاسخ های NO_x تجزیه‌گر که بازده مبدل را تعیین کردند به دست آورد.

الف-۷-۲-۲ از استاندارد مرجع NIST قابل ردیابی NO و روش کالیبراسیون GPT برای کالیبره کردن پاسخ های نیتروژن اکسیدهای تجزیه‌گر لومینسانس شیمیایی استفاده کنید. همچنین بازده مبدل تجزیه‌گر را تعیین کنید. به پیوست‌های الف-۲ و الف-۵ مراجعه کنید تا جزئیات کار را ببینید اما از ایجاد فاصله اولیه صرف نظر کنید.

الف-۷-۲-۳ با رقیق کردن استاندارد کاری NO، چندین غلظت مختلف از NO تهیه کنید. غلظت اسمی [NO]_{NOM} را برای محاسبه غلظت‌های رقیق شده به کار ببرید. پاسخ تجزیه‌گر (بر حسب قسمت در میلیون) را در برابر مقدار اسمی آن رسم کنید و شیب خط، S_{NOM}، را تعیین کنید. غلظت NO استاندارد کاری، [NO]_{STD}، را از معادله زیر محاسبه کنید :

$$[NO]_{STD} = [NO]_{NOM} \times S_{NOM} \quad (\text{الف-۷-۱})$$

الف-۷-۲-۴ اگر غلظت اسمی NO استاندارد کاری نامعلوم بود، چند غلظت مختلف تهیه کنید تا مقیاسی از پاسخ های NO به دست آید. F_{NO} و F_T را برای هر یک از غلظت های ایجاد شده، محاسبه کنید. پاسخ تجزیه‌گر را در برابر نسبت F_{NO}/F_T رسم کنید و شیب آن را تعیین کنید و [NO]_{STD} را به طور مستقیم اندازه بگیرید. پاسخ های تجزیه‌گر به غلظت های ایجاد شده NO ناخالصی NO₂ در استاندارد کاری NO را نشان می‌دهند. اختلاف بین پاسخ های NO و NO_x تجزیه‌گر را در برابر F_{NO}/F_T رسم کنید. شیب نمودار [NO₂]_{IMP} است.

الف-۷-۳ گواهی استاندارد کاری NO در برابر یک استاندارد مرجع NO₂ در استاندارد قابل ردیابی NBS¹

الف-۷-۳-۱ استاندارد کاری NO و روش کالیبراسیون GPT را برای کالیبراسیون NO, NO₂, NO_x پاسخ تجزیه گر لومینسانس شیمیایی استفاده کنید (الف-۲)؛ از تنظیم صفر را صرف نظر کنید. در این کالیبراسیون شبیه سازی شده، از مقدار اسمی سیلندر NO استفاده کنید و فرض کنید که هیچ ناخالصی NO₂ در آن وجود ندارد. برای هر تجزیه گر دارای دو آشکارساز تنظیم محدوده اندازه گیری باید با هدایت جریان نمونه به سمت مبدل و هدایت مستقیم آن به آشکارساز NO_x انجام می شود. این کار هر دو آشکارساز را به طور خودکار متعادل می سازد.

الف-۷-۳-۲ از روی داده های GPT، منحنی پاسخ تجزیه گر NO₂ را در برابر غلظت NO₂ ایجاد شده توسط GPT رسم کنید. شیب S_{NOM} و نقطه تقاطع نمودار با محور طولی را تعیین کند. غلظت های مختلف NO₂ را با رقیق سازی غلظت استاندارد تهیه کنید. شیب را تعیین کنید S_{NIST} غلظت استاندارد کاری NO ([NO]_{STD}) را مطابق با معادله الف-۷-۲ محاسبه کنید:

(الف-۷-۲)

$$[NO]_{STD} = [NO]_{NOM} \times \frac{S_{NOM}}{S_{NIST}}$$

الف-۷-۳-۳ ناخالصی NO₂ را از روی معادله زیر محاسبه کنید:

(الف-۷-۳)

$$[NO_2]_{IMP} = \frac{(x - \text{intercept})}{F_{NO}} \times \frac{S_{NOM}}{S_{NIST}}$$

الف- ۸ فهرست گونه‌های مزاحم در روش‌های لومینسانس شیمیایی NO_x

Compound	Response,% of Concentration	
	NO mode	NO ₂ mode
Nitrogen Species		
Nitric acid	0	100
Nitrous acid	0	100
Nitrogen pentoxide	0	100
Nitrogen trioxide	0	100
Ammonium nitrate	---	---
PAN	0	20-100
Methyl nitrate	0	100
Ethyl nitrate	0	103
<i>n</i> -Propyl nitrate	0	100
<i>n</i> -Butyl nitrate	0	100
Nitroethane	0	7
Nitrocresol	0	3-11
Ethyl nitrite	0	92
Alkanol amines		+
Alkyl amines ^a		+
Sulfur Species ^a		
Hydrogen sulfide	0.2	-0.2
Carbonyl sulfide	0.4	0.05
Carbon disulfide	0	0.05
Methane thiol	0.3-0.9	-(0.1-0.9)
Ethane thiol	1	-1.1
Methyl sulfide	0.3-0.7	-(0.1-0.3)
Ethyl sulfide	0.6-3	-(0.3-2)
Methylethyl sulfide	1	-0.5
Methyl disulfide	0.7	-0.5
Ethyl disulfide	2	-1.4
Thiophene	0.4	-0.2
2-methyl	0.8	0
3-methyl	9	-8
2,5-dimethyl	2	-1
Chlorine Species ^b		
HCl	0	+
Cl ₂	+0	+
CINO _x	+	+
COCl ₂	0	+
CHCl ₃	0	+
Cl ₃ CCOCl	0	+

^a Interferent response may be enhanced in the presence of olefines (13).

^b Variable Response.