



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۱۷۳۱۷

چاپ اول

اسفند ۱۳۹۲

INSO
17317
1st.Edition
Mar.2014

انتشار از منابع ساکن – روش دستی تعیین غلظت
متان در مواد گازی شکل با استفاده از
کروماتوگرافی گازی

**Stationary source emissions — Manual method
for the determination of the methane
concentration in gasis material using gas
chromatography**

ICS: 13.040.40

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی 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.

نام موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب یکصد و پنجاه و دومین جلسه شورای عالی اداری مورخ ۹۰/۶/۲۹ به سازمان ملی استاندارد ایران تغییر و طی نامه شماره ۲۰۶/۳۵۸۳۸ مورخ ۹۰/۷/۲۴ جهت اجرا ابلاغ شده است.

تدوین استاندارد در حوزه های مختلف در کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می شود 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، مصرف کنندگان، صادرکنندگان و وارد کنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان های دولتی و غیر دولتی حاصل می شود. پیش نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی نفع و اعضای کمیسیون های فنی مربوط ارسال می شود 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 می شود.

پیش نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان های علاقه مند و ذی صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می کنند در کمیته ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می شوند که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین المللی اندازه شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (XAX)^۵ در کشور فعالیت می کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی های خاص کشور، از آخرین پیشرفت های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین المللی بهره گیری می شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می تواند با رعایت موازین پیش بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. سازمان می تواند به منظور حفظ بازارهای بین المللی برای محصولات کشور، اجرای استانداردهای کالاهای صادراتی و درجه بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست محیطی، آزمایشگاه ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) و سایر سنجش، سازمان ملی استاندارد ایران این گونه سازمان ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن ها اعطا و بر عملکرد آن ها نظارت می کند. ترویج دستگاه بین المللی یکاها، کالیبراسیون (واسنجی) و سایر 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 of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legale)

4 - Contact point

5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

" انتشار از منابع ساکن - روش دستی تعیین غلظت متان در مواد گازی شکل با استفاده از کروماتوگرافی گازی "

رئیس:

جوهری، هومن
(فوق لیسانس مهندسی شیمی)

سمت و / یا نمایندگی

اداره کل استاندارد استان کردستان

دبیر:

حسن‌زاده، شهناز
(لیسانس بیولوژی)

اداره کل استاندارد استان کردستان

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

ابراهیمی، بهرام
(دکترا شیمی تجزیه)

دانشگاه آزاد اسلامی - واحد سنندج

نبی، احسنی

(کارشناس ارشد محیط زیست)

اداره کل محیط زیست استان کردستان

بطی، فرید

(کارشناس شیمی)

اداره کل استاندارد استان کردستان

حسینی، حمید

(کارشناس ارشد شیمی)

اداره کل استاندارد استان کردستان

حیدری، حمید رضا

(دکترا بهداشت حرفه‌ای)

دانشگاه علوم پزشکی قم

خاکپور، امیر

(دکترا مهندسی محیط زیست)

شرکت عمران زیست آزما

دانشگاه صنعتی سهند تبریز	ظروفچی، خالد (فوق لیسانس مهندسی شیمی گرایش محیط زیست)
دانشگاه صنعتی سهند تبریز	فاتحی فر، اسماعیل (دکترای مهندسی شیمی گرایش محیط زیست)
شرکت سبک لوله نوین کردستان	فیاضی، فریبا (کارشناس ارشد شیمی تجزیه)
دانشگاه آزاد اسلامی - واحد سنندج	محمدی آذر، سیروان (دکتری شیمی تجزیه)
دانشگاه صنعتی امیرکبیر	مرادی، هیرش (کارشناس ارشد پلیمر)
شرکت تولیدی کوهدانه	مروت، زهرا (کارشناس ارشد محیط زیست)
شرکت سلامت اندیشان صنعت غرب	منصوری، هوشنگ (کارشناس بهداشت حرفه‌ای)
دانشگاه آزاد اسلامی ایران - واحد سنندج	نصری، فریبرز (دکتری شیمی تجزیه)
اداره کل استاندارد استان کردستان	یزدانی، ژیلا (کارشناس ارشد شیمی فیزیک)

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ج	آشنایی با سازمان ملی استاندارد
د	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
ز	پیش‌گفتار
	مقدمه
ح	
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصطلاحات و تعاریف
۳	۴ نمادها و اصطلاحات کوتاه
۵	۵ اصول
۵	۶ وسایل
۸	۷ روش اندازه‌گیری
۱۱	۸ محاسبات نتایج
۱۴	۹ روش‌های اطمینان از کیفیت و کنترل کیفیت
۱۶	۱۰ ویژگی‌های عملکردی
۱۶	۱۱ گزارش آزمون
۱۸	پیوست الف (الزامی) گازهای عملیاتی
۱۹	پیوست ب (الزامی) روش‌های اطمینان از کیفیت و کنترل کیفیت
۲۲	پیوست پ (اطلاعاتی) ویژگی‌های اصلی عملکردی
۲۵	کتابنامه

پیش‌گفتار

استاندارد "انتشار از منابع ساکن - روش دستی تعیین غلظت متان در مواد گازی شکل با استفاده از کروماتوگرافی گازی" که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط توسط سازمان ملی استاندارد ایران تهیه و تدوین شده و در نوزدهمین اجلاس کمیته ملی استاندارد محیط زیست مورخ ۹۲/۱۲/۲۱ 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 پیشرفت‌های 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 تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

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

- 1- ISO 25139:2011, Stationary source emissions — Manual method for the determination of the methane concentration using gas chromatography

متان (CH_4) گازی است مرتبط با اوضاع جوی (گاز گلخانه‌ای)، که به طور مستقیم در پدیده گلخانه‌ای جو شرکت دارد. انتشار متان مربوط به منابع طبیعی و همچنین فعالیت‌های انسانی می‌باشد. به عنوان مثال مهمترین منابع نشر متان پرورش دام، کاشت برنج، استخراج و انتقال گاز طبیعی و دفن زباله می‌باشد. سایر منابعی که در انتشار متان نقش دارند به عنوان مثال می‌توان از کارخانجات کمپوست، استفاده از بیوگاز^۱ و گاز طبیعی و اشتعال زیست توده^۲ نام برد. این استاندارد یک روش اندازه‌گیری برای تعیین انتشار متان از منابع ساکن را بیان می‌کند.

1- Biogas
2- Biomass

انتشار از منابع ساکن – روش دستی تعیین غلظت متان مواد گازی شکل با استفاده از کروماتوگرافی گازی

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد ارائه روشی برای تعیین غلظت متان منتشر شده از منابع ساکن است. روش اندازه‌گیری مستقل مشخص شده در این استاندارد، برای غلظت جرمی تا 1500 mg/m^3 کاربرد دارد. **یادآوری ۱-** روش اندازه‌گیری مستقل برای اهدافی مانند: کالیبراسیون و یا تصدیق سیستم‌های اندازه‌گیری که به‌طور ثابت نصب شده‌اند، کاربرد دارد. **یادآوری ۲-** روش اندازه‌گیری مستقل در استاندارد EN 14181 "روش مرجع استاندارد (SRM)^۱" نامیده شده‌است (به بند ۵ کتابنامه مراجعه کنید).

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می‌شود. در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن موردنظر این استاندارد ملی ایران نیست. در مورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی آن‌ها مورد نظر است. استفاده از مراجع زیر برای این استاندارد الزامی است:

- 2-1 ISO 9169, Air quality — Definition and determination of performance characteristics of an automatic measuring system
- 2-2 EN 15267-3, Air quality — Certification of automated measuring systems — Part 3: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد اصطلاحات و تعاریف زیر به کار می‌رود:

۱-۳

گاز مرجع^۱

گازی است با ترکیب معلوم، معتبر و پایدار (از نظر کیفیت هوا).

یادآوری - در این استاندارد، یک گاز مرجع برای کالیبراسیون دستگاه‌های کروماتوگراف گازی استفاده می‌شود.

۲-۳

تداخل^۲

مواد مداخله کننده

مواد موجود در توده هوای تحت بررسی، به جز مواد قابل اندازه‌گیری که در واکنش به کار برده می‌شوند (از نظر کیفیت هوا).

(به بند ۲-۱-۱۲ استاندارد ISO 9169:2006 مراجعه شود).

۳-۳

غلظت جرمی^۳

غلظت یک ماده در گاز پسماند منتشرشده که با واحد جرم در حجم بیان می‌شود (انتشار از منابع ساکن).

یادآوری - غلظت جرمی معمولاً با واحد میلی‌گرم در متر مکعب (mg/m^3) بیان می‌شود (به بند ۳-۱۴ ردیف ۳ کتابنامه مراجعه شود).

۴-۳

عدم قطعیت (در اندازه‌گیری)^۴

پارامتری مربوط به نتیجه اندازه‌گیری، مقادیری را مشخص می‌کند که می‌توان به طور منطقی به ماده قابل اندازه‌گیری نسبت داد (به بند ۲-۲-۳ ردیف ۴ کتابنامه مراجعه شود).

1 - Reference gas

2 - Interferent

3 - Mass concentration

4 - Uncertainty (of measurement)

عدم قطعیت استاندارد^۱

عدم قطعیت نتیجه اندازه‌گیری تحت عنوان انحراف معیار^۲ بیان می‌شود (به بند ۲-۳-۱ ردیف ۴ کتابنامه مراجعه کنید).

۴ نمادها و اصطلاحات کوتاه شده

سیستم اندازه‌گیری اتوماتیک ^۳	AMS
آشکارساز یونساز شعله‌ای ^۴	FID
لاستیک فلورو ^۵	FKM
کروماتوگراف گازی ^۶	GC
پلی اتیلن ^۷	PE
پلی اتیلن ترفتالات ^۸	PET
ستون لوله‌ای باز لایه متخلخل ^۹	PLOT
پلی تترا فلور اتیلن ^{۱۰}	PTFE
اطمینان از کیفیت / کنترل کیفیت ^{۱۱}	QA/QC
مساحت پیک ^{۱۲}	A
باقیمانده در سطح غلظت جرمی γ_j	e_j
ضریب کالیبراسیون کروماتوگراف گازی	f_{GC}
شیب خط کالیبراسیون	k

-
- 1- Uncertainty standard
 - 2 -Standard deviation
 - 3 -Automatic measuring system
 - 4 -Flame ionization detector
 - 5 -Fluoro rubber
 - 6 -Gas chromatograph
 - 7 -Polyethylene
 - 8 -poly(Ethyleneterephthalate)
 - 9 -Porous layer open tubular
 - 10 -Polytetrafluoroethylene
 - 11 -Quality assurance and quality control
 - 12- Peak area

حد آشکارسازی ¹	L
جرم بخار آب	$m_{H_2O,V}$
جرم مولکولی متان (۱۶۰ g/mol)	M_{CH_4}
جرم مولکولی آب (۱۸۰ g/mol)	M_{H_2O}
تعداد اندازه‌گیری	N
انحراف معیار تکرارپذیری	s_r
سیگنال ^۲ کروماتوگراف گازی	S_{GC}
سیگنال کروماتوگراف گازی در واکنش به گاز مرجع استفاده شده	$S_{GC,cal}$
حجم گاز خشک نمونه‌گیری شده	V_0
حجم مولار استاندارد (۲۲,۴ l/m)	V_m
مقدار اندازه‌گیری شده‌ی در نوبت i	x_i
میانگین مقادیر اندازه‌گیری شده x_i	\bar{x}
میانگین مقادیر اندازه‌گیری شده در سطح غلظت جرمی γ_j	\bar{x}_j
غلظت جرمی متان در شرایط فشار و دمای استاندارد	$\gamma_{CH_4,S}$
غلظت جرمی متان در شرایط مرجع بخار آب (گاز خشک)	$\gamma_{CH_4,(H_2O)_0}$
غلظت جرمی متان در شرایط استاندارد اکسیژن	γ_{CH_4,O_2}
سطح غلظت جرمی در نوبت J	γ_j
چگالی بخار آب	$\rho_{H_2O,V}$
مقدار کسر حجمی متان در گاز مرجع استفاده شده در حین کالیبراسیون	$\varphi_{CH_4,cal}$
مقدار کسر حجمی متان در شرایط عملیاتی	$\varphi_{CH_4,o}$
مقدار کسر حجمی بخار آب در گاز پسماند	φ_{H_2O}
مقدار کسر حجمی اکسیژن اندازه‌گیری شده در گاز پسماند	$\varphi_{O_2,m}$
مقدار کسر حجمی اکسیژن مرجع	$\varphi_{O_2,ref}$

1 - Limit of detection

2 - Signal

۵ اصول

نمونه گاز از طریق کانال گاز پسماند توسط یک سیستم نمونه‌برداری استخراج شده و به درون کیسه و یا مخزن نمونه‌برداری گاز پمپ می‌شود. بخشی از نمونه از کیسه و یا مخزن نمونه‌برداری خارج شده و به درون یک سیستم کروماتوگراف گازی وارد می‌شود. پس از جداسازی درون یک ستون موئین یا یک ستون پرشده، مقدار متان توسط آشکارساز یون‌ساز شعله‌ای تعیین می‌شود.

۶ وسایل

۱-۶ سیستم نمونه‌برداری

سیستم نمونه‌برداری باید قادر به استخراج نمونه گاز از کانال گاز پسماند باشد. این سیستم شامل بخش‌های اصلی زیر می‌باشد:

- پروب^۱ نمونه‌برداری؛

- فیلتر ذرات؛

- سردکننده نمونه گاز؛

- جریان سنج نمونه گاز؛

- پمپ نمونه گاز؛

- پمپ خلاء، در صورت نیاز؛

- مخزن نمونه گاز (کیسه، لوله شیشه‌ای یا محفظه) یا لوپ^۲ نمونه‌برداری با جریان مستقیم به کروماتوگراف گازی.

فنون مناسب نمونه‌برداری به شرح زیر است:

- استفاده از کیسه نمونه‌برداری گاز همراه با پمپ بالادستی (به شکل ۱ مراجعه کنید)؛

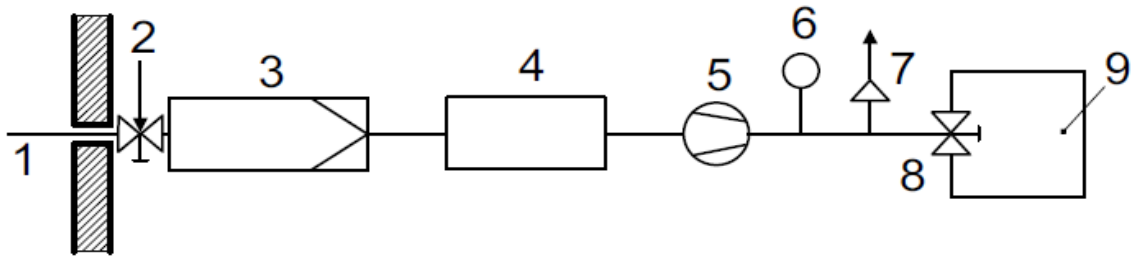
- استفاده از مخازن خلاء نمونه‌برداری گاز از جنس شیشه و یا محفظه از جنس فلزات مقاوم در مقابل خوردگی (مانند فولاد زنگ نزن) با پمپ بالادستی (به شکل ۲ مراجعه کنید)؛

- استفاده از "اصل ریه" همراه با کیسه نمونه‌برداری گاز، جاسازی شده در محفظه خلاء؛

- استفاده از سیستم نمونه‌برداری مطابق شکل ۱ اما با جایگزینی کیسه نمونه‌برداری با خط مستقیم متصل به لوپ سیستم نمونه‌برداری کروماتوگراف گازی.

1 - Probe

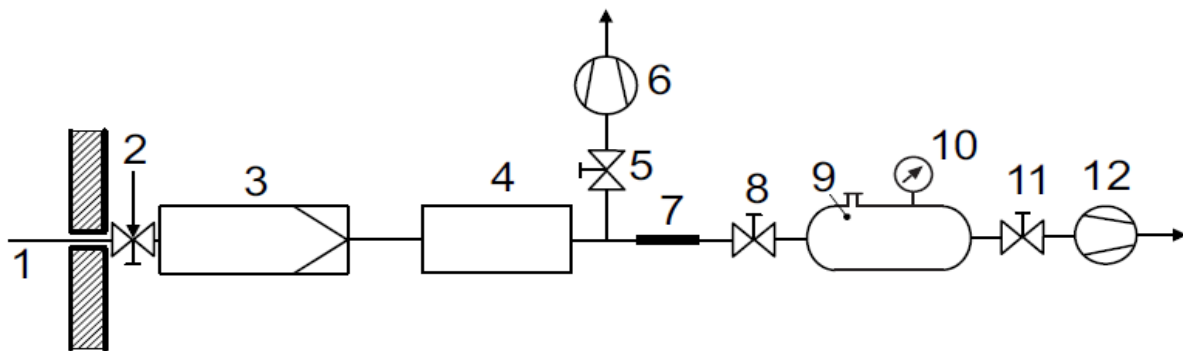
2 - Loop



راهنما:

۱	پروپ نمونه برداری، در صورت نیاز گرم شده	۶	جریان سنج
۲	شیر ورودی گاز آزمون	۷	شیر مسیر فرعی ^۱ برای تمیز کردن سیستم
۳	فیلتر ذرات، گرم شده	۸	شیر کیسه نمونه برداری
۴	سرد کننده نمونه گاز یا خشک کننده نشتی	۹	کیسه نمونه برداری گاز
۵	پمپ نمونه گاز		

شکل ۱- مثال برای سیستم نمونه برداری با کیسه نمونه گاز



راهنما:

۱	پروپ نمونه برداری، در صورت نیاز گرم شده	۷	گلویی ^۲
۲	شیر ورودی گاز آزمون	۸	شیر قطع کن ^۳
۳	فیلتر ذرات، گرم شده	۹	مخزن یا محفظه نمونه گاز
۴	سرد کننده نمونه گاز یا خشک کننده نشتی	۱۰	فشار سنج و دما سنج
۵	شیر کنترل	۱۱	شیر قطع کردن
۶	پمپ نمونه گاز	۱۲	پمپ خلاء در صورت نیاز

شکل ۲- نمونه ای از یک سیستم نمونه برداری با مخزن نمونه برداری تحت خلاء

1 -Aypass valve
2 -Throttle element
3 -Shut-off valve

مسیر نمونه برداری حتی الامکان باید کوتاه باشد. مسیر نمونه برداری باید در جهت پایین بوده و به سمت سردکن باشد. از میعان گاز باید در هر نقطه‌ای از سیستم نمونه برداری جلوگیری نمود.

سیستم نمونه برداری باید مطابق الزامات زیر باشد:

- پروب نمونه برداری باید لوله‌ای از جنس استیل زنگ نزن و یا شیشه باشد که قابلیت گرم شدن تا دمای 150°C را داشته باشد و در صورت نیاز مجهز به وسیله‌ای (مثلاً شیر) برای وارد کردن گاز آزمون باشد.

- فیلتر گرد و غبار باید یک فیلتر کوارتز یا فیلتر سرامیک در یک محفظه دربرگیرنده فیلتر^۱ باشد و در صورت نیاز قابلیت گرم شدن تا دمای 150°C را داشته باشد.

- خط نمونه برداری باید از جنس فولاد زنگ نزن و یا پلی تترا فلورو اتیلن باشد و قابلیت گرم شدن تا دمای 150°C را داشته باشد.

- سردکننده نمونه گاز و یا خشک کننده‌ی نشتی باید برای دبی جریان تا 1/min مناسب باشد.

- پمپ نمونه گاز باید برای دبی قابل تنظیم تا 1/min غیر قابل نشت باشد و در صورت نیاز قابلیت گرم شدن داشته باشد.

- پمپ خلا برای تخلیه فشار باقیمانده مخزن نمونه برداری گاز، از 10 hPa تا 20 hPa.

- جنس اتصالات دستگاه‌های نمونه برداری باید از مواد بی‌اثر مانند پلی تترا فلورو اتیلن و یا لاستیک فلورو (FKM) باشد.

- جریان سنج با شیر کنترل که برای اندازه‌گیری دبی جریان نمونه‌گیری مناسب باشد.

- مخزن نمونه برداری گاز باید غیر قابل نشت باشد (مثلاً کیسه‌ی پلاستیک با نازل پرکننده بسته‌شدنی یا محفظه‌ای مجهز به شیرها از جنس مواد مقاوم به خوردگی) و با حجم 5 لیتر تا 30 لیتر باشد.

- جنس تمام اجزاء سازنده سیستم نمونه برداری باید از جنس مواد مقاوم به خوردگی باشد.

- تمامی اجزاء بالادستی سردکننده باید قابلیت تحمل دمای 150°C را در صورت نیاز داشته باشند.

مواد مناسب برای ذخیره‌ی نمونه متان، پلی اتیلن با پوشش آلومنیوم و پلی وینیل فلوراید می‌باشد. نمونه ذخیره‌شده در کیسه‌ی نمونه برداری گاز که از این مواد ساخته شده، حداقل می‌تواند تا 10 روز متان را بدون کاهش قابل توجهی نگهداری کند. این مدت برای آلومنیوم پوشیده شده با کیسه‌ی بیشتر است.

توصیه می‌شود در صورت استفاده از کیسه‌های پلی اتیلن ترفتالات که معمولاً برای نمونه برداری گاز بودار استفاده می‌شوند، به منظور جلوگیری از هدر رفتن گاز، زمان نگهداری نباید از دو روز بیشتر باشد. زمان نگهداری طولانی‌تر نمونه در هدر رفتن متان اهمیت دارد (به بند 6 کتابنامه مراجعه کنید).

یادآوری - استفاده از کیسه‌ی پلی‌اتیلنی خالص جهت نمونه‌برداری گاز از جنس به‌دلیل نفوذ متان به خارج و نفوذ هوا به داخل کیسه توصیه نمی‌شود.

توصیه می‌شود مخزن نمونه‌برداری گاز با توجه به نوع روش فنی تزریق گروماتوگراف گازی مجهز به یک درپوش غشایی نفوذ ناپذیر و یا شیر باشد (سرنگ غیرقابل نشت یا لوپ نمونه‌برداری)

۲-۶ دستگاه‌های تجزیه‌ای^۱

دستگاه‌های تجزیه‌ای از اجزاء زیر که باید هر یک ویژگی‌های آن را پوشش دهد تشکیل شده‌اند:

- کروماتوگراف گازی با آشکارساز یون‌ساز شعله‌ای که باید مجهز به تزریق نمونه با لوپ نمونه‌گیری گاز یا شکاف تزریق باشد.

- ستون جداساز، که باید یک ستون پر شده یا مویین باشد.

- سرنگ تزریق (در صورت نیاز) که باید غیرقابل نشت شود و توصیه می‌شود برای یک حجم مثلاً ۱ ml مناسب باشد.

- سیگنال خروجی گروماتوگراف گازی که می‌تواند به واحد ارزیابی داده‌پرداز مجهز باشد.

۷ روش اندازه‌گیری

۱-۷ کلیات

قبل از اندازه‌گیری، برنامه جامع اندازه‌گیری باید با در نظر گرفتن کار ویژه اندازه‌گیری تهیه شود.

۲-۷ نمونه‌برداری

۱-۲-۷ آماده‌سازی

وسایل نمونه‌برداری باید تمیز، آماده و قبل از انتقال به محل به طور تجزیه‌ای بررسی شده‌باشند.

کیسه‌های نمونه‌برداری گاز مورد استفاده، باید قبل از نمونه‌برداری از طریق عبور گاز نیتروژن تا رفع کامل گاز تمیز شوند. تمیزی و زدودن کیسه‌های نمونه‌برداری توسط نیتروژن، به منظور اطمینان از تمیز بودن آن، حداقل باید سه بار تکرار شود. بعد از آخرین مرحله تمیزسازی، گاز خروجی و آنالیز شده باید سیگنالی زیر حد آشکارسازی را نشان دهد.

1- Analytical apparatus

۲-۲-۷ روش نمونه برداری

۱-۲-۲-۷ کلیات

وسایل نمونه برداری باید روی هم سوار شوند و با مسدود کردن نازل ورودی امکان نشتی بررسی شوند و دستگاه مکش راه اندازی گردد. جریان نشتی، به عنوان مثال با تغییرات فشار بعد از تخلیه مسیر در کمترین فشار ممکن در حین نمونه برداری باید حداکثر کمتر از ۲٪ میزان جریان نمونه برداری باشد.

نمونه برداری باید مطابق روش نمونه برداری انتخابی در بندهای ۲-۲-۲-۷ تا ۲-۲-۲-۷ انجام شود.

۲-۲-۲-۷ نمونه برداری کیسه مطابق شکل ۱

پروپ نمونه برداری باید داخل کانال گاز پسماند جاسازی شود و با راه اندازی پمپ سیستم نمونه برداری، گاز پسماند را از میان پروپ نمونه برداری و فیلتر ذرات و سردکننده نمونه گاز و با استفاده از مسیر فرعی در دوره زمانی مناسب خارج سازد و در همان زمان بخشی از جریان گاز پسماند با باز کردن شیر کیسه‌ی نمونه برداری به داخل کیسه نمونه برداری گاز تخلیه می‌شود.

۳-۲-۲-۷ مخزن یا محفظه خلاء مطابق شکل ۲

پروپ نمونه برداری باید داخل کانال گاز پسماند شود و با راه اندازی پمپ سیستم نمونه برداری، گاز پسماند را از میان پروپ نمونه برداری و فیلتر ذرات و سردکننده نمونه گاز با استفاده از مسیر فرعی خارج سازد. در همان زمان، مخزن یا محفظه گاز باید با استفاده از پمپ خلا، تخلیه شود. تخلیه در فشار باقی مانده که مربوط به فشار جزئی بخار آب در دمای مخزن است، کامل می‌شود.

یادآوری - فشار جزئی بخار آب در دمای 10°C تقریباً 12 hPa و در دمای 30°C تقریباً 42 hPa می‌باشد.

پس از تخلیه، یک فشار پایدار در مخزن جمع‌آوری گاز بدست می‌آید. این مقدار از روی مانومتر خوانده شده و در پرونده نمونه برداری یادداشت شود. دمای مخزن جمع‌آوری گاز نیز یادداشت شود (این دما معمولاً مانند دمای محیط است). سپس بست‌های مخزن محکم شوند. بست‌های گازی در صورتی محکم هستند، که تعادل فشار باقیمانده در مدت زمانی حدود یک دقیقه ثابت بماند، در غیر این صورت ممکن است مخزن جمع‌آوری گاز دارای نشتی باشد. بنابراین لازم است یا مخزن آب‌بندی شود و یا از آن استفاده نشود.

شیر ورودی مخزن نمونه برداری گاز باز شده و نمونه گاز، از جریان نمونه گاز عبوری، به وسیله دستگاه گلوبی^۱ برداشته شود.

جزء اصلی گلوبی مورد استفاده، باید به گونه‌ای باشد که در طول زمان نمونه برداری، فشار داخلی مخزن جمع‌آوری گاز تا فشار کامل بین 500 hPa تا 400 hPa بالا رود.

1 - Throttle element

پس از رسیدن به فشار کامل، نمونه‌برداری با بستن شیر ورودی خاتمه می‌یابد. بعد از تقریباً ۵ دقیقه تا تعادل دمایی، فشار و دمای داخل مخزن نمونه‌برداری گاز تعیین شده و یادداشت شود.

۷-۲-۲-۴ اصل ریه

با استفاده از "اصل ریه"، کیسه نمونه در یک ظرف جامد و محکم قرار گرفته می‌شود و هوا به وسیله پمپ خلا از ظرف خارج می‌گردد. فشار ظرف باعث می‌شود کیسه با همان مقدار حجمی که از ظرف خارج شده پر شود. کیسه نمونه‌برداری می‌تواند مستقیماً به پروب نمونه‌برداری متصل باشد. برای جلوگیری از میعان می‌توان از کیسه پر شده از هوای سنتز شده^۱، استفاده کرد.

۷-۲-۲-۵ اتصال مستقیم به سیستم لوپ نمونه‌برداری گروماتوگراف گازی

اگر کیسه نمونه‌برداری با مسیر مستقیم متصل به سیستم پروب نمونه‌برداری گروماتوگراف گازی جایگزین شده‌است، مطابق بند ۷-۲-۲-۲ اقدام شود. در این صورت، چون غلظت به طور مستقیم اندازه‌گیری می‌شود، نیازی به تعیین حجم نمونه نیست.

۷-۲-۲-۶ مدت نمونه‌برداری

مدت نمونه‌برداری باید مطابق با هدف اندازه‌گیری انتخاب شود.

یادآوری- معمولاً دوره مدت زمان نمونه‌برداری بین ۱۰ تا ۶۰ دقیقه می‌باشد. مدت نمونه‌برداری می‌تواند با کنترل دبی پرشدن یا حجم مخزن نمونه گاز تغییر کند.

با اتمام نمونه‌برداری، فیلتر نازل پرکننده کیسه نمونه گاز باید بسته شود.

۷-۳-۲ تعیین مقادیر تجزیه‌ای^۲

۷-۳-۱ تزریق به وسیله لوپ نمونه‌گیری

کیسه‌ی نمونه‌برداری گاز باید با کمترین طول لوله‌گذاری ممکن به لوپ نمونه گروماتوگراف گازی وصل شود. حجم زیادی از گاز باید با فشار به لوپ نمونه دمیده‌شود، زمان کافی برای رسیدن به تعادل با فشار محیط به سیستم داده شود. سپس محتویات لوپ باید به جریان گاز حامل تزریق شود. ترکیبات تشکیل‌دهنده نمونه در ستون جدا شده و سیگنال آشکار ساز یون‌ساز شعله‌ای باید توسط واحد ارزیابی داده‌پرداز ثبت شود.

۷-۳-۲ تزریق با سرنگ غیر قابل نشت

سوزن سرنگ باید با سوراخ کردن درپوش غشایی کیسه‌ی نمونه‌برداری گاز وارد آن شده و سرنگ باید با تکرار حرکت پیستون آن (حداقل ۱۰ بار) با نمونه گاز پر شود. سپس نمونه گاز باید بلافاصله به گروماتوگراف گازی تزریق

1 - Synthetic air

2 - Analytical determination

شود. برای تکرارپذیر بودن نتایج، توصیه می‌شود، سوزن به مدت معینی (مثلاً ۳ ثانیه) پس از تزریق، در محل تزریق باقی‌ماند.

۳-۳-۷ پارامترهای معمول گروماتوگراف گازی

جدول ۱- پارامترهای معمول گروماتوگراف گازی

ستون	فیلم نازک موئین، ستون لوله‌ای باز لایه متخلخل (PLOT ^۱) سیلیکا، ۳۰ m، قطر داخلی ۰/۳۲ mm
گروماتوگراف گازی	دمای دستگاه خشک‌کن: دمای ثابت ۵۰ °C
تقسیم کردن	تقریباً به نسبت ۱۰ به ۱، ۱۵ ml/min
دمای تزریق کننده	۵۰ °C ^a
دمای آشکارساز یون‌ساز شعله‌ای	۲۵۰ °C
گاز حامل	نیتروژن
دبی گاز حامل	۱/۵۶ ml/min
حجم نمونه	۵۰۰ میکرولیتر، متغیر
زمان نگه‌داری (متان)	۱/۹۷ دقیقه
^a دمای بالا برای نگه داشتن هیدروکربن‌های با نقطه جوش بالا در فاز گازی و جلوگیری از آلودگی در سیستم ضروری است.	

۴-۷ مداخله‌کننده‌ها

متان در ستون گروماتوگراف گازی باید از سایر هیدروکربن‌ها و اکسیژن جدا شود. جداسازی حداقل یک مسیر مبنای دقیق از اتان ضروری است.

۸ محاسبات نتایج

در صورت نیاز، نتایج اندازه‌گیری باید با غلظت جرمی در حالت مرجع (گاز خشک) و مقدار اکسیژن مرجع موجود گزارش شود.

مطابق سیگنال^۲ گروماتوگراف گازی کسر حجمی متان ($\varphi_{CH_4,O}$) در شرایط عملیاتی از معادله ۱ محاسبه می‌شود:

$$(1)$$

$$\varphi_{CH_4,O} = f_{GC} \times S_{GC}$$

که در آن:

1 - Porous layer open tubular

2 - Signal

f_{GC} ضریب کالیبراسیون گروماتوگراف گازی؛
 S_{GC} شمارش سیگنال گروماتوگراف گازی است.

ضریب کالیبراسیون گروماتوگراف گازی در آزمایشگاه با کسر حجمی مشخص متان طبق معادله شماره ۲ تعریف می شود:

(۲):

$$f_{GC} = \frac{\varphi_{CH_4,cal}}{S_{GC,cal}}$$

که در آن:

$\varphi_{CH_4,cal}$ کسر حجمی متان از گاز مرجع به کار رفته در جریان کالیبراسیون؛
 $S_{GC,cal}$ سیگنال گروماتوگراف گازی در شمارش‌ها، در واکنش به گاز مرجع به کار رفته است.

اگر غلظت متان بر حسب کسر حجمی از آنالیز گروماتوگراف گازی به دست آید، معادله ۳ باید برای محاسبه‌ی غلظت جرمی

($\gamma_{CH_4,S}$) در شرایط دما و فشار استاندارد (۲۷۳°K و ۱۰۱۳ hPa) استفاده شود.

(۳)

$$\gamma_{CH_4,S} = \varphi_{CH_4,O} \times \frac{M_{CH_4}}{V_M}$$

که در آن:

$\varphi_{CH_4,O}$ کسر حجمی متان در شرایط عملیاتی؛
 M_{CH_4} وزن مولکولی متان (۱۶ گرم بر مول)؛
 V_M حجم مولی استاندارد (۲۲/۴ لیتر بر مول) می‌باشد.

در صورت لزوم، غلظت متان اندازه‌گیری شده باید با استفاده از معادله ۴ به شرایط مرجع بخار آب (گاز خشک) تصحیح شود.

(۴):

$$\gamma_{CH_4,(H_2O)_0} = \gamma_{CH_4,S} \times \left[\frac{100\%}{100\% - \varphi_{H_2O}} \right]$$

که در آن:

$\gamma_{CH_4,S}$ غلظت جرمی متان در شرایط استاندارد؛

ϕ_{H_2O} مقدار بخار آب در گاز پسماند به صورت درصد کسر حجمی می‌باشد (رطوبت گاز پسماند).

اگر مقدار بخار آب تخت عنوان غلظت جرمی تعریف شود، معادله ۵ باید برای محاسبه‌ی مقدار بخار آب (ϕ_{H_2O}) به عنوان کسر حجمی در گاز پسماند استفاده شود:

(۵)

$$\phi_{H_2O} = \frac{m_{H_2O,v}/\rho_{H_2O,v}}{(m_{H_2O,v}/\rho_{H_2O,v}) + V_0}$$

که در آن:

$m_{H_2O,v}$ جرم بخار آب؛

$\rho_{H_2O,v}$ چگالی بخار آب می‌باشد (۰٫۸ گرم بر لیتر یا ۰٫۸ کیلوگرم بر متر مکعب) که از معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$\rho_{H_2O,v} = \frac{M_{H_2O}}{V_m}$$

که در آن:

M_{H_2O} جرم مولکولی آب می‌باشد (۱۸ گرم بر مول)؛

V_m حجم گاز خشک نمونه می‌باشد.

در صورت لزوم، غلظت متان اندازه‌گیری شده در دما و فشار استاندارد ($\gamma_{CH_4,S}$) باید با استفاده از معادله ۶ در شرایط مرجع اکسیژن تصحیح شود:

(۶):

$$\gamma_{CH_4,O_2} = \gamma_{CH_4,S} \times \left[\frac{21\% - \phi_{O_2,ref}}{21\% - \phi_{O_2,m}} \right]$$

که در آن:

γ_{CH_4,O_2} غلظت جرمی متان در شرایط مرجع اکسیژن؛

$\phi_{O_2,m}$ مقدار اکسیژن اندازه‌گیری شده به صورت درصد کسر حجمی در گاز پسماند؛

$\phi_{O_2,ref}$ مقدار اکسیژن مرجع به صورت درصد کسر حجمی می‌باشد.

۹ روش‌های اطمینان از کیفیت و کنترل کیفیت

۱-۹ کلیات

اطمینان از کیفیت و کنترل کیفیت (QA^1/QC^2) در ایجاد اطمینان از این که عدم قطعیت مقادیر اندازه‌گیری شده متان در محدوده‌ی تعیین شده به منظور اندازه‌گیری می‌باشد، دارای اهمیت است. یادآوری- روش‌های تعیین عدم‌قطعیت مقادیر اندازه‌گیری شده در ردیف ۲ و ۴ کتابنامه مشخص شده است.

دستگاه‌های اندازه‌گیری مورد استفاده در آزمایشگاه معمولاً به‌وسیله‌ی روش‌های انجام QA/QC درون آزمایشگاهی پوشش داده می‌شوند. علاوه بر این، بررسی‌های مشخص شده در بند ۳-۹ باید متناوباً با در نظر گرفتن معیارهای مشخص شده در بند ۲-۹ اجرا گردد.

۲-۹ معیارها و تناوب بازرسی‌ها

جدول ۲ حداقل تناوب بازرسی‌ها را نشان می‌دهد. کاربر باید استانداردهای مربوط را برای تعیین ویژگی‌های عملکردی یا روش‌های بیان شده در پیوست ب به کار ببرد.

1 - Quality assurance
2 - Quality control

جدول ۲- حداقل تناوب بررسی‌ها برای تضمین کیفیت و کنترل کیفیت در طول عملیات

حداقل تناوب	الزامات	بازرسی
یک بار در هر روز آنالیز	استفاده از گاز مرجع CH ₄ حداقل در ۵ غلظت متفاوت	کالیبراسیون گرماتوگراف گازی
یک بار در هر روز آنالیز	کمتر یا مساوی ۲ درصد از مقدار گاز مرجع به کار رفته در هر نقطه از منحنی کالیبراسیون گرماتوگراف گازی با توجه به میانگین مقادیر در آن نقطه استفاده شود.	عدم تطابق تابع کالیبراسیون
بعد از هر تغییر شرایط گرماتوگراف گازی (به‌عنوان بخشی از عدم تطابق آزمون)	کمتر یا مساوی ۲ mg/m ³ (صفر درجه سانتی‌گراد, ۱۰۱۳ hpa)	حد آشکارسازی
بعد از هر تغییر شرایط گرماتوگراف گازی	کمتر یا مساوی ۲ درصد آشکارسازی شده در محدوده نقطه	تکرارپذیری انحراف معیار گرماتوگراف گازی در محدوده نقطه
بعد از هر تغییر شرایط گرماتوگراف گازی	خط مبنای جداسازی بین متان و اتان	بازده جداسازی
قبل از هر دوره عملیات اندازه‌گیری و یک بار در هر روز کاری	تمیزی و نداشتن نشتی	سیستم نمونه‌برداری
قبل از هر دوره عملیات اندازه‌گیری یا یک تعویض فیلتر (در صورت نیاز)	-	تمیز کردن فیلترهای ذرات

کاربر باید با به کار بردن یک روش اجرایی، از انطباق گازهای صفر و گازهای آزمون استفاده شده برای الزامات عدم قطعیت مشخص شده در پیوست الف (به‌عنوان مثال به‌وسیله‌ی مقایسه با گاز مرجع با کیفیت بالا)، مطمئن شود.

۳-۹ بررسی‌ها

۱-۳-۹ کلیات

نتایج روش‌های اجرایی اطمینان از کیفیت و کنترل کیفیت باید مستند شود.

۲-۳-۹ کالیبراسیون گرماتوگراف گازی

گرماتوگراف گازی باید حداقل با ۵ غلظت متفاوت از گاز مرجع، مطابق با بند ب- ۱ پیوست ب و حداقل یک بار در هر روز انجام آنالیز، کالیبره شود.

۳-۳-۹ نامتناسب بودن کروماتوگراف گازی

نامتناسب بودن پاسخ کروماتوگراف گازی باید حداقل یکبار در هر روز انجام آنالیز مطابق بند ب- ۱ پیوست ب بازرسی شود.

۴-۳-۹ حد آشکارسازی

حد آشکارسازی باید مطابق با بند ب-۳ پیوست ب و حداقل یکبار پس از تغییر شرایط کروماتوگراف گازی انجام پذیرد.

۵-۳-۹ تکرارپذیری انحراف معیار کروماتوگراف گازی در طول نقطه

تکرارپذیری انحراف معیار کروماتوگراف گازی در طول نقطه باید مطابق با بند ب-۴ پیوست ب حداقل یکبار پس از تغییر شرایط کروماتوگراف گازی انجام پذیرد.

۶-۳-۹ سیستم نمونه برداری

کل سیستم نمونه برداری قبل از هر سری نمونه برداری باید مطابق با بند ب-۴ پیوست ب و حداقل یکبار در هر روز کاری انجام پذیرد.

۷-۳-۹ تمیزکاری و یا تعویض فیلتر ذرات

فیلتر ذرات باید در هر دوره اندازه گیری بررسی شود و در صورت نیاز تعویض گردد. در هنگام تعویض فیلتر، محفظه فیلتر نیز باید تمیز شود.

۴-۹ بررسی سیستم اندازه گیری

برای بررسی کل سیستم اندازه گیری، تمام روش اندازه گیری (شامل نمونه برداری، آنالیز) با استفاده از گاز آزمون و در کمترین و بیشترین غلظت‌ها، تحت شرایط یکسان در حین نمونه برداری و آنالیز گاز پسماند بررسی شود. این عمل باید قبل از هر دوره اندازه گیری و حداقل یکبار در هر روز کاری انجام شود. برای این منظور، گاز آزمون با غلظت کم و زیاد از طریق پروب نمونه برداری از بالای فیلتر ذرات به سیستم نمونه برداری تغذیه شود. اختلاف بیش از ۵ درصدی مقادیر اندازه گیری شده با مقادیر گاز آزمون که مستقیم به کروماتوگراف گازی تغذیه می‌شود، توصیه نمی‌شود.

۱۰ ویژگی‌های عملکردی

پیوست ث نمونه‌ای از ویژگی‌های عملکردی روش اندازه گیری را نشان می‌دهد.

۱۱ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید حداقل دارای اطلاعات زیر باشد:

- ۱-۱۱ ارجاع به این استاندارد ملی ایران؛
- ۲-۱۱ توضیح اهداف آزمون‌ها؛
- ۳-۱۱ توضیح تمام سیستم نمونه‌برداری و سیستم تجزیه‌ای^۱؛
- ۴-۱۱ جزئیات کیفیت و غلظت گاز مرجع استفاده شده،
- ۵-۱۱ جزئیات بازرسی کل سیستم اندازه‌گیری (در ورودی خط نمونه‌برداری و دریچه تزریق گرماتوگراف گازی)؛
- ۶-۱۱ توضیح تاسیسات و فرآیند؛
- ۷-۱۱ شناسایی سطح نمونه‌برداری؛
- ۸-۱۱ شرح موقعیت/ نقاط نمونه‌برداری در سطح نمونه‌برداری؛
- ۹-۱۱ شرح شرایط عملیاتی تاسیسات و فرآیند؛
- ۱۰-۱۱ تغییرات در شرایط عملیاتی در طول نمونه‌برداری، مثلاً تغییرات بار مشعل؛
- ۱۱-۱۱ تاریخ، زمان و مدت نمونه‌برداری؛
- ۱۲-۱۱ مقادیر محاسبه شده؛
- ۱۳-۱۱ میزان عدم قطعیت اندازه‌گیری شده؛
- ۱۴-۱۱ نتایج همه بازرسی‌ها؛
- ۱۵-۱۱ هر گونه انحراف از این استاندارد ملی ایران؛

پیوست الف

(الزامی)

گازهای عملیاتی

الف - ۱ کلیات

تعدادی از گازهای عملیاتی هنگام استفاده از این استاندارد مورد نیاز می‌باشد. برای تمامی گازهای صفر و آزمون، گاز حامل باید یکسان بوده و توصیه می‌شود شیب ترکیب گاز پسماند باشد (ماتریس گاز پسماند).

الف - ۲ گاز حامل

گاز حامل باید شامل هلیوم، نیتروژن یا هیدروژن با خلوص حداقل ۹۹/۹۹۹ درصد کسر جرمی باشد.

الف - ۳ هوای احتراق برای کروماتوگراف گازی

هوای احتراق باید هوای ترکیبی (بدون هیدروکربن) و/یا هوای تصفیه شده باشد.

الف - ۴ گاز سوختی برای کروماتوگراف گازی

گاز سوختی معمولاً حاوی هیدروژن می‌باشد. خلوص گاز سوختی مورد استفاده حداقل باید ۹۹/۹۹۹ درصد کسر جرمی باشد.

الف - ۵ گازهای آزمون

گازهای آزمون باید شامل متان در نیتروژن یا هوای سنتز شده باشد. غلظت آن‌ها باید معلوم باشد و حداکثر عدم قطعیت گسترده‌ی مجاز^۱ ۲ درصد مقادیر اسمی قابل ردیابی به استانداردهای ملی باشد.

توصیه می‌شود بیشترین غلظت گاز آزمون تقریباً از ۸۰٪ محدوده‌ی اندازه‌گیری انتخاب شده باشد. سایر غلظت‌ها را می‌توان با رقیق‌سازی تهیه کرد.

یادآوری - نظر به این‌که عدم قطعیت غلظت گاز آزمون تاثیر قابل توجهی بر روی مقادیر اندازه‌گیری شده دارد، غلظت گاز آزمون معمولاً طوری انتخاب می‌شود که محدوده‌ی مورد انتظار برای غلظت متان در محل^۲ را پوشش دهد.

الف - ۶ گاز مرجع

گازهای مرجع باید شامل متان در نیتروژن یا هوای سنتز شده باشد. غلظت آن‌ها باید با عدم قطعیت حداکثری گسترده مجاز از قرار ۹۵٪ از ۱٪ مقادیر قابل ردیابی به استانداردهای ملی باشد.

گاز مرجع باید تقریباً در یک غلظت ۸۰ درصدی از محدوده‌ی اندازه‌گیری انتخاب شده، آماده شود.

1 -Permissible expanded uncertainty

2 -Site

پیوست ب

(الزامی)

روش‌های اطمینان از کیفیت و کنترل کیفیت

ب-۱ کالیبراسیون کروماتوگراف گازی

کالیبراسیون کروماتوگراف گازی برپایه‌ی رابطه‌ی آماری بین مقادیر نمایان شده مساحت پیک کروماتوگراف گازی و مقادیر متناظر گاز مرجع می‌باشد. کالیبراسیون کروماتوگراف گازی با شناساندن گازهای مرجع متان در غلظت معلوم به لوپ نمونه‌ی کروماتوگراف گازی انجام می‌گیرد. غلظت‌ها باید صفر درصد، ۲۰٪، ۴۰٪، ۶۰٪ و ۸۰٪ از بازه انتخاب شده برای اندازه‌گیری باشند. ممکن است غلظت‌های مختلفی از گاز مرجع به عنوان مثال با استفاده از دستگاه‌های اختلاط گاز که در آن‌ها گاز مرجع غلیظ با نیتروژن رقیق شده است، آماده شود.

تابع کالیبراسیون تهیه شده در رابطه‌ی (ب-۱) با استفاده از رگرسیون خطی مقادیر اندازه‌گیری شده (مساحت پیک) بر حسب غلظت جرمی متان گاز مرجع محاسبه شده است:

رابطه ب-۱

$$A = k \times \gamma_{CH_4}$$

که در آن:

A مساحت پیک؛

K شیب خط کالیبراسیون؛

γ_{CH_4} غلظت جرمی متان می‌باشد

تابع کالیبراسیون در محدوده انتخاب شده باید خطی باشد.

ب-۲ نامتناسب بودن

در آزمایشگاه گستره کاری خطی با استفاده از حداقل ۵ اندازه‌گیری در غلظت‌های مختلف تعیین شود. غلظت‌های مختلف گاز را می‌توان با استفاده از سیستم رقیق سازی تولید کرد. حداکثر عدم قطعیت گسترده‌ی غلظت‌های گاز آزمون باید کمتر از ۳۳٪ از معیار نامتناسب بودن باشد.

یادآوری - بررسی نامتناسب بودن را می‌توان با کالیبراسیون کروماتوگراف گازی ترکیب کرد.

برای هر گاز مرجع حداقل ۱۰ تزریق یا نمونه برداری پی در پی به گروماتوگراف گازی با مقدار قابل قبول γ_j انجام شود. باقی مانده (e_j) (نامتناسب بودن) براساس رگرسیون خطی بیان شده در ISO 9169 یا EN 15276-3 محاسبه شود. در این روش آزمون، یک خط رگرسیون بین مقادیر ثابت شده گروماتوگراف گازی (مقادیر X) و مقادیر گاز مرجع (مقادیر γ) ایجاد می شود. در مرحله بعدی، میانگین \bar{x}_j مقادیر قرائت شده در هر سطح گاز مرجع محاسبه می شود. سپس انحراف (باقی مانده) میانگین به مقدار مشابه \hat{x}_j تخمین زده شده و به وسیله خط رگرسیون باید با استفاده از رابطه ی ب-۲ تعیین شود:

$$e_j = \hat{x}_j - \bar{x}_j \quad \text{ب-۲}$$

باقی مانده های e_j در هر غلظت گاز آزمون باید میزان کارکرد مناسب مشخص شده در جدول ۲ را دارا باشد.

ب-۳ انحراف معیار تکرارپذیری نزدیک نقطه ی صفر و حد آشکارسازی

حد آشکارسازی باید با استفاده از گاز مرجع نزدیک نقطه ی صفر (کمترین غلظت نامتناسب بودن آزمون) تعیین شود. اگر انحراف معیار تکرارپذیری در نقطه ی صفر در طی نامتناسب بودن آزمون تعیین شود، گاز مرجع نزدیک غلظت صفر در طی آزمون باید استفاده شود.

مقادیر اندازه گیری شده بدست آمده باید برای محاسبه ی انحراف معیار نزدیک نقطه ی صفر در رابطه ی ب-۳ استفاده شود:

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{ب-۳}$$

که در آن:

- S_r انحراف معیار تکرارپذیری؛
- x_i آمین مقدار اندازه گیری شده؛
- \bar{x} میانگین مقادیر اندازه گیری شده ی x_i ؛
- n تعداد اندازه گیری ها می باشد ($n=20$).

انحراف معیار تکرارپذیری نزدیک نقطه ی صفر باید شامل معیارهای عملکردی بیان شده در جدول ۲ باشد.

حد آشکارسازی L نزدیک نقطه ی صفر از انحراف معیار تکرارپذیری و با استفاده از رابطه ی ب-۴ محاسبه می شود:

$$L = 2S_r \quad \text{رابطه ب-۴}$$

ب-۴ انحراف معیار تکرارپذیری در طول نقطه

انحراف معیار تکرارپذیری در طول نقطه باید با استفاده از گاز مرجع در یک نقطه در محدوده‌ی بالای منحنی کالیبراسیون گروماتوگراف گازی تعیین شود.

یادآوری – این غلظت معمولاً نزدیک ۸۰٪ از حد بالای محدوده‌ی اندازه‌گیری و یا نزدیک به مقدار حد انتشار انتخاب می‌شود.

اگر انحراف معیار تکرارپذیری در طول نقطه در طی نامتناسب بودن آزمون تعیین شود، بیشترین مقدار گاز مرجع (طول نقطه) در حین انجام آزمون باید استفاده شود.

مقادیر اندازه‌گیری شده در طول نقطه باید با استفاده از گاز مرجع و ثبت ۲۰ تکرار تزریق مجزا تعیین شود. سیگنال‌های اندازه‌گیری شده بدست آمده، باید برای تعیین انحراف معیار تکرارپذیری در طول نقطه با استفاده از رابطه‌ی (ب-۳) به کار برده شوند.

انحراف معیار تکرارپذیری در طول نقطه باید معیارهای عملکردی بیان شده در جدول ۲ را دارا باشد.

ب- ۵ سیستم نمونه‌برداری و بررسی نشتی

بررسی سیستم نمونه‌برداری باید قبل از هر سری اندازه‌گیری انجام پذیرد، که شامل آزمون نشتی نیز می‌باشد.

کل سیستم نمونه‌برداری باید با تامین گاز خنثی و گاز آزمون مستقیماً از طریق پروب نمونه‌برداری بررسی شود. توصیه می‌شود گاز آزمون دارای غلظت متان تقریباً ۸۰٪ از محدوده‌ی اندازه‌گیری باشد. انحرافات کم باید تصحیح شوند. انحرافات بزرگ نقص فنی در کار را نشان می‌دهند. علت نقص باید شناسایی و حذف شود، مجدداً سیستم نمونه‌برداری باید بررسی شود.

پیوست پ

(اطلاعاتی)

ویژگی‌های اصلی عملکردی

پ-۱ کلیات

برای تعیین ویژگی‌های عملکردی، آزمون دوره‌ای که شامل ۳ آزمون مقایسه‌ای است، انجام می‌شود، که با ۵ آزمون آزمایشگاهی متان در نمونه‌های گازی از منابع مختلف پس از هر تغییر شرایط گروماتوگراف گازی تعیین می‌شود:

- گازهای آزمون از سیلندرها گازی؛
 - گازهای آزمون که توسط آزمون گاز متعدد در یک لوپ آزمون آزمایشگاهی تهیه می‌شود؛
 - گاز پسماند واقعی (گاز حاصل از موتور گازی واحد عملیاتی فاضلاب).
- ارزیابی داده‌ها براساس بند ۱ کتابنامه انجام می‌شود.

پ-۲ عدم قطعیت اندازه‌گیری

پ-۲-۱ اندازه‌گیری‌های مقایسه‌ای با استفاده از سیلندرها گازی

انحراف معیار تکرارپذیری در شرایط استاندارد (صفر °C ، ۱۰۱۳ hPa) بین 0.057 mg/m^3 تا 1.02 mg/m^3 (۱٪ تا ۷٪) تغییر می‌کند. عدم قطعیت استاندارد نسبی در بازه‌ی ۹٪ تا ۱۰٪ محاسبه می‌شود (به جدول پ-۱ مراجعه کنید).

جدول پ-۱ عدم قطعیت استاندارد محاسبه شده از نتایج اندازه‌گیری مقایسه‌ای با استفاده از گازهای آزمون از سیلندرها گازی با ۵ آزمایشگاه آزمون شرکت کننده

آزمون سیلندر گاز			پارامتر
۳	۲	۱	
۱۴	۱۴	۱۴	تعداد آنالیزها
۶۰۱۰	۳۰۶	۳۱۸	بیشترین میانگین در شرایط استاندارد (صفر °C ، ۱۰۱۳ hpa) بر حسب mg/m^3
۵۷۳	۳۳۱	۰۳۶	عدم قطعیت استاندارد در شرایط استاندارد (صفر °C ، ۱۰۱۳ hpa) بر حسب mg/m^3
۹۶	۱۰۸	۹۴	درصد نسبت عدم قطعیت استاندارد به متوسط میانگین

پ-۲-۲ اندازه‌گیری‌های مقایسه‌ای با استفاده از گاز آزمون متعدد

نتایج اندازه‌گیری‌های مقایسه‌ای با استفاده از گاز آزمون متعدد با رعایت انحراف معیار تکرارپذیری و انحراف معیار تکثیرپذیری، زمانی قابل قیاس با آزمون گاز سیلندر است که CH_4 به عنوان ترکیب در گاز آزمون حضور داشته باشد. عدم قطعیت نسبی استاندارد بین ۱٪ تا ۱۶٪ تغییر می‌کند (به جدول پ-۲ مراجعه کنید).

جدول پ-۲ عدم قطعیت استاندارد محاسبه شده از نتایج اندازه‌گیری مقایسه‌ای در گاز آزمون متعدد با ۵ آزمایشگاه آزمون شرکت کننده

آزمون سیلندر گاز					پارامتر
۵	۴	۳	۲	۱	
۵	۳	۴	۴	۵	تعداد شرکت کننده‌ها
۱۰	۶	۸	۸	۱۰	تعداد آنالیزها
۱۴٫۵	۲۳٫۹	۳۳	۶۲٫۵	۸۲٫۸	بیشترین میانگین در شرایط استاندارد (صفر °C , ۱۰۱۳ hpa) بر حسب mg/m^3
۰٫۹۹	۲٫۰۵	۰٫۴۴	۰٫۲۳	۱٫۳۳	عدم قطعیت استاندارد (صفر °C , ۱۰۱۳ hpa) بر حسب mg/m^3
۶٫۸	۸٫۶	۱٫۳	۰٫۴	۱۶٫۲	نسبت عدم قطعیت استاندارد به متوسط میانگین بر حسب درصد

هنگامی که ترکیبات مزاحم شامل: (CO_2 , CO , NO_2 , SO_2 , C_3H_8) به مخلوط گاز آزمون اضافه شد، انحراف معیار نسبی بین ۴٪ تا ۱۰٪ بود، انحراف قابل توجهی مشاهده نشد.

پ-۲-۳ اندازه‌گیری‌های مقایسه‌ای با استفاده از گازهای پسماند واقعی

نتایج انحراف معیار اندازه‌گیری‌های مقایسه‌ای با گاز پسماند موتور گازی یک واحد تصفیه فاضلاب نسبت به گاز پسماند متعدد، افزایش پیدا کرده بود و عدم قطعیت‌های نسبی استاندارد بین محدوده ۳٪ تا ۱۵٪ متغیر بود (به جدول شماره پ-۳ مراجعه کنید).

جدول پ-۳ عدم قطعیت استاندارد محاسبه شده از نتایج اندازه‌گیری مقایسه‌ای موتور گازی واحد تصفیه فاضلاب با ۵ آزمایشگاه آزمون شرکت کننده

آزمون واقعی گاز پسماند										پارامتر
۱۰	۹	۸	۷	۶	۵	۴	۳	۲	۱	
۳	۶	۶	۶	۵	۶	۶	۶	۶	۵	تعداد شرکت کننده‌ها
۳	۶	۶	۶	۵	۶	۶	۶	۶	۵	تعداد آنالیزها
۱۳۷۴٫۹	۵۰۰٫۶	۲۴۲٫۴	۹۳٫۰	۶۰٫۴	۳۸٫۵	۸۱٫۵	۱۲۹٫۸	۳۰۲٫۹	۴۴۶٫۱	بیشترین میانگین در شرایط استاندارد (صفر °C , ۱۰۱۳ hpa) بر حسب mg/m^3
۲۰۴٫۶	۳۴٫۶	۲۷٫۴	۹٫۳۰	۳٫۵۰	۱٫۶۹	۲٫۶۵	۶٫۴۵	۲۱٫۹	۵۵٫۴	عدم قطعیت استاندارد در شرایط استاندارد (صفر °C , ۱۰۱۳ hpa) بر حسب mg/m^3
۱۴٫۹	۶٫۹	۱۱٫۳	۱۰٫۰	۵٫۸	۴٫۴	۳٫۲	۵٫۰	۷٫۲	۱۲٫۴	درصد نسبت عدم قطعیت استاندارد به متوسط میانگین

کتابنامه

- [1] ISO 5725-2, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method
- [2] ISO 20988, Air quality — Guidelines for estimating measurement uncertainty
- [3] ISO 25140:2010, Stationary source emissions — Automatic method for the determination of the methane concentration using flame ionisation detection (FID)
- [4] ISO/IEC Guide 98-3:2008, Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)
- [5] EN 14181, Stationary source emissions — Quality assurance of automated measuring systems
- [6] BAUMBACH, G., PARAKENINGS, S. Verfahren zur Überwachung des Klimagases Methan [Determination of measurement methods for the introduction of emission limit values for the greenhouse gas CH₄ — Validation of the measurement methods]. Berlin: Umweltbundesamt (Federal Environmental Agency), 2004. (UFOPLAN No. 201 42 256)