



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۱۹۶۴۹

چاپ اول

۱۳۹۳

INSO

19649

1st. Edition

2015

هوای پیرامون - تعیین غلظت جرمی
اکسیدهای نیتروژن - روش
نورتابی شیمیایی

**Ambient air- Determination of the mass
concentration of nitrogen oxides-
Chemiluminescence method**

ICS:13.040.20

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، مصرفکنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، 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 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 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 میدهد 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 (CAC)^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 وسایل 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 آنها اعطا و بر عملکرد آنها نظارت می کند. ترویج دستگاه بین المللی یکاها، کالیبراسیون (واسنجی) و 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 Electro technical Commission

3- International Organization for Legal Metrology (Organization International de Metrology Legal)

4- Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

«هوای پیرامون - تعیین غلظت جرمی اکسیدهای نیتروژن - روش نورتابی شیمیایی»

رئیس:

هاشمی، مهدی
(دکتری شیمی تجزیه)

سمت و / یا نمایندگی

دانشگاه بوعلی سینا همدان

دبیر:

افتخاری دافچاهی، سمیه
(کارشناسی ارشد شیمی فیزیک)

شرکت رویان پژوهان سینا

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

بابازاده، فرشته

(کارشناس ارشد شیمی تجزیه)

کارشناس استاندارد

بیگدلی، داوود

(کارشناس ارشد شیمی تجزیه)

آزمایشگاه پیرایه زیست

بیگلری، حسن

(کارشناس ارشد شیمی تجزیه)

پژوهشکده شیمی و پتروشیمی پژوهشگاه استاندارد

ردائی، احسان

(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

اداره کل استاندارد استان همدان

خانلرزاده، خاطره

(دکتری شیمی فیزیک)

آزمایشگاه مرجع شیمی تجزیه راک

صنعتگر دلشاد، الهام

(کارشناسی ارشد شیمی فیزیک)

شرکت رویان پژوهان سینا

کلالی، فرخ سادات

(کارشناسی شیمی)

اداره کل استاندارد خراسان رضوی

عندلیبی، مریم

(کارشناسی شیمی)

آزمایشگاه مرجع شیمی تجزیه راک

فرهادی، ذکریا

(کارشناسی ارشد شیمی فیزیک)

شرکت فراپل جم

دانشگاه جامع علمی کاربردی همدان

نجفی، امیر
(کارشناسی ارشد شیمی تجزیه)

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
۵	پیش‌گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۱	۳ اصول آزمون
۲	۴ واکنش‌ها
۲	۵ وسایل
۴	۶ روش انجام آزمون
۹	۷ بیان نتایج
۹	۸ گزارش آزمون
۱۵	پیوست الف (اطلاعاتی) مشخصات عملکردی برای تجزیه‌گر نورتابی شیمیایی

پیش‌گفتار

استاندارد "هوای پیرامون- تعیین غلظت جرمی اکسیدهای نیتروژن - روش نورتابی شیمیایی" که پیش‌نویس آن در کمیسیون‌های مربوط توسط شرکت رویان پژوهان سینا تهیه و تدوین شده و در پنجاه و پنجمین اجلاسیه کمیته ملی استاندارد محیط زیست مورخ ۱۳۹۳/۱۲/۰۶ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی 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 تجدیدنظر 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 مأخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ISO 7996:1985, Ambient air - Determination of the mass concentration of nitrogen oxides - Chemiluminescence method

هوای پیرامون - تعیین غلظت جرمی اکسیدهای نیتروژن - روش نورتابی شیمیایی

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد تعیین روش نورتابی شیمیایی برای اندازه‌گیری غلظت جرمی اکسیدهای نیتروژن در هوای پیرامون است.

این استاندارد برای تعیین غلظت جرمی نیتروژن منواکسید موجود در هوای پیرامون تا حدود غلظت 12.5 mg/m^3 و نیتروژن دی‌اکسید تا حدود 19 mg/m^3 تحت شرایط دمایی 25°C و فشار 101.3 kPa کاربرد دارد.

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 موردنظر است.

استفاده از مراجع زیر برای این استاندارد الزامی است:

۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۸۲۷۲، آنالیز گاز- تهیه مخلوط‌های گاز کالیبراسیون- روش حجم‌سنجی استاتیک

- 2-2 ISO 6142, Gas analysis - Preparation of calibration gas mixtures -Weighing methods.
- 2-3 ISO 6349, Gas analysis - Preparation of calibration gas mixtures -Permeation method..
- 2-4 ISO 6711, Gas analysis - Checking of calibration gas mixtures by a comparison method.

۳ اصول آزمون

نمونه هوا با سرعت ثابتی از یک صافی عبور داده می‌شود (جهت جلوگیری از صدمه زدن به آنالیزور نورتاب شیمیایی، صافی استفاده می‌شود) و سپس وارد محفظه واکنش آنالیزور شده که در آن با مقدار اضافی ازن مخلوط می‌شود. تابش نشر شده که متناسب با مقدار نیتروژن منواکسید موجود در نمونه هوا می‌باشد توسط یک صافی نوری انتخابی، فیلتر شده و توسط لوله فتوتکتثیرکننده به علامت الکتریکی تبدیل می‌شود.

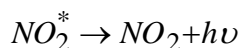
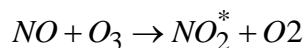
نیتروژن دی‌اکسید موجود در نمونه هوا قبل از ورود به محفظه واکنش، با عبور از یک مبدل به نیتروژن منواکسید کاهش یافته و اندازه‌گیری می‌شود.

علامت الکتریکی به دست آمده متناسب با مقدار کل اکسیدهای نیتروژن بوده و مقدار نیتروژن دی‌اکسید از تفاضل این مقدار و مقدار به دست آمده برای نیتروژن مونوکسید، زمانی که نمونه هوا از مبدل عبور نمی‌کند، به دست می‌آید.

آنالیزورها ممکن است از نوع دوگانه^۱ یا چرخه‌ای^۲ باشند. در آنالیزور نوع دوگانه، جریان هوا به دو جریان تقسیم شده، یک قسمت از جریان به صورت مستقیم از محفظه واکنش و قسمت دیگر از مبدل عبور داده می‌شود. دو محفظه واکنش و یک یا دو آشکارساز برای پایش مقدار نیتروژن مونوکسید و اکسیدهای نیتروژن نمونه هوا، وجود دارد. در آنالیزور نوع چرخه‌ای، تنها یک محفظه واکنش و آشکارساز وجود دارد و به طور متناوب نیتروژن مونوکسید و اکسیدهای نیتروژن کل اندازه‌گیری می‌شوند (به عنوان مثال نمونه هوا به طور متناوب از مبدل و/یا از مسیر کنارگذر^۳، عبور می‌کند).

۴ واکنش‌ها

نورتابی از ویژگی‌های بسیاری از مواد است که هنگام برانگیختگی از آن‌ها نور ساطع می‌شود. این پدیده، هنگامی که در نتیجه یک واکنش شیمیایی ایجاد شود، نورتابی شیمیایی نامیده می‌شود. روش نورتابی شیمیایی بر اساس واکنش زیر است:



نیتروژن دی‌اکسید برانگیخته شده تابش متمرکزی را در اطراف مادون قرمز نزدیک (۱۲۰۰ nm) نشر می‌کند.

۵ وسایل

مثالی از انواع آنالیزور در شکل‌های ۱-الف و ۱-ب (نوع دوگانه) و ۱-پ (نوع چرخه‌ای) نشان داده شده است. وسایل شامل اجزای اصلی زیر (بند ۵-۱ تا ۵-۱۰) می‌باشند.

۱-۵ خط نمونه^۴

ورودی نمونه باید شامل قیف وارونه کوچک متصل به خط نمونه باشد. خط نمونه باید تا حد امکان کوتاه باشد. هر دو مورد باید از مواد بی‌اثر نسبت به نیتروژن مونوکسید و نیتروژن دی‌اکسید ساخته شده باشند. استفاده از هرگونه مواد ساخته شده از آلیاژهای بر پایه مس مناسب نمی‌باشد. به طور تجربی، بهترین مواد برای استفاده پلی‌تترافلورو اتیلن (PTFE) یا پرفلورو (اتیلن/پروپیلن) (FEP) می‌باشند. به منظور جلوگیری از اختلال در تعادل نیتروژن مونوکسید-نیتروژن دی‌اکسید-ازن ناشی از کاهش شدت نور روز در خط نمونه، زمان ماند در خط نمونه باید تا حد امکان کوتاه باشد. جهت جلوگیری از میعان، خط نمونه باید نسبتاً گرم باشد.

-
- 1- Dual
 - 2- Cyclic
 - 3- Bypasses
 - 4- Sample line

۲-۵ صافی ذره‌ای^۱

صافی ذره‌ای باید تمام ذراتی که احتمال دارد کارایی آنالیزور را تغییر دهند، حذف کند. در همان زمان، صافی و نگه‌دارنده آن باید از مواد بی‌اثر نسبت به نیتروژن منواکسید یا نیتروژن دی‌اکسید، به عنوان مثال PTFE یا فولاد ضد زنگ، ساخته شوند. صافی ذره‌ای باید به صورت منظم بسته به غلظت‌های ذرات پیرامون در محل نمونه‌برداری، تعویض یا تمیز شود. این عمل ضروری است زیرا انباشتگی بیش از حد ذرات روی صافی می‌تواند سبب اتلاف نیتروژن دی‌اکسید به وسیله جذب بر روی مواد ذره‌ای شود.

۳-۵ کنترل و تنظیم سرعت جریان نمونه

سرعت جریان نمونه باید تا $\pm 2\%$ سرعت جریانی که توسط سازنده آنالیزور مشخص شده است، حفظ شود. به طور معمول کنترل سرعت جریان با کاهش فشار کنترل شده از طریق موانع حفظ می‌شود.

۴-۵ مبدل

مبدل باید شامل یک کوره گرم شده قادر به نگه‌داری دمای ثابت باشد و از جنس فولاد ضد زنگ، مس، مولیبدن، تنگستن یا کربن خالص ساخته شده باشد. کوره در دمای کمتر از 400°C باید قادر به تبدیل حداقل ۹۵٪ نیتروژن دی‌اکسید به نیتروژن منواکسید باشد. نقش مبدل از آنجایی که اندازه‌گیری نیتروژن دی‌اکسید را کنترل می‌کند، بسیار مهم است.

۵-۵ مولد ازن

اکسیژن توسط اشعه ماوراء بنفش و/یا تخلیه الکتریکی خاموش با ولتاژ بالا^۲ به ازن تبدیل می‌شود. در صورتی که از اکسیژن هوای پیرامون برای تولید ازن توسط تخلیه الکتریکی خاموش با ولتاژ بالا استفاده می‌شود، ضروری است که هوا به طور کامل خشک شده و قبل از ورود به مولد، فیلتر شده باشد. در صورتی که ازن با استفاده از اکسیژن با خلوص تجزیه‌ای از یک سیلندر گاز فشرده شده تولید شود، این اکسیژن را می‌توان به طور مستقیم به مولد تغذیه کرد. غلظت ازن تولید شده باید بیشتر از حداکثر غلظت اکسیدهای نیتروژنی که اندازه‌گیری می‌شود، باشد. سرعت جریان هوا یا اکسیژن در مولد ازن، باید ثابت نگه‌داشته شود.

۶-۵ محفظه واکنش

محفظه واکنش باید از مواد بی‌اثر ساخته شده باشد. ابعاد این محفظه، ویژگی‌های واکنش نورتابی شیمیایی (زمان ماند، سرعت واکنش) را تعیین می‌کند. جهت جلوگیری از میعان، محفظه واکنش باید نسبتاً گرم باشد. به طور کلی برای به حداقل رساندن اثرات فرونشانی و افزایش حساسیت، واکنش در فشار کاهش یافته انجام می‌شود.

1- Particle filter

2- High voltage silent electric discharge

۷-۵ صافی نوری^۱

این صافی باید همه تابش در طول موج‌های زیر ۶۰۰ nm را حذف کند، بنابراین از هرگونه تداخلات ایجاد شده توسط واکنش نورتابی شیمیایی با هیدروکربن‌های غیراشباعی که در این طول موج تابیده می‌شوند، باید اجتناب شود.

۸-۵ لوله فتوتکثیرکننده^۲

خروجی آنالیزور با ویژگی‌های لوله فتوتکثیرکننده تحت تاثیر واقع می‌شود. به منظور کاهش نوفه زمینه و اثرات تغییر دما، لوله به طور معمول در یک ظرف کنترل و خنک شده به صورت ترموستاتی، نگهداری می‌شود.

۹-۵ صافی ازن

ازن باید از گازی که محفظه واکنش را ترک می‌کند با عبور از کربن فعال حذف شود. این عمل، مانع از آلودگی سریع هوای پیرامون و محافظت پمپ نمونه برداری می‌شود.

۱۰-۵ پمپ نمونه برداری

پمپ نمونه برداری در انتهای مسیر واقع شده، این پمپ هوا را از طریق دستگاه می‌کشد. پمپ نمونه برداری باید قابلیت عملکرد تحت شرایط فشار موردنیاز برای محفظه واکنش را داشته باشد.

۱۱-۵ وسایل برای کنترل کردن کارآیی مبدل آنالیزور (به بند ۶-۱ مراجعه کنید)

۱-۱۱-۵ منبع نیتروژن منواکسید، سیلندر گاز فشرده شده حاوی نیتروژن منواکسید در نیتروژن با غلظت 1 mg/m^3 . مشروط بر این که این منبع در سراسر آزمون ثابت بماند، نیازی به دانستن غلظت واقعی نمی‌باشد.

۲-۱۱-۵ منبع اکسیژن، سیلندر گاز فشرده شده حاوی اکسیژن یا هوا.

۳-۱۱-۵ لامپ اشعه ماوراء بنفش، با قابلیت تغییر اندازه پنجره لامپ برای ایجاد مقادیر مختلف ازن از اکسیژن.

۴-۱۱-۵ آنالیزور نورتابی شیمیایی، با قابلیت کنترل دمای کوره مبدل.

۶ روش انجام آزمون

با توجه به وجود دستگاه‌های مختلف، عملکرد هر یک از دستگاه‌ها متفاوت است. از دستورالعمل سازنده برای تنظیمات عملکردی، سرعت‌های جریان نمونه هوا و ازن استفاده کنید. فراوانی کالیبراسیون از یک دستگاه به دستگاه دیگر متفاوت خواهد بود، بنابراین توصیه می‌شود، تا حد امکان کالیبراسیون را به صورت عملی انجام دهید.

1- Optical filter
2- Photomultiplier tube

۱-۶ کارایی مبدل

یکی از مهم‌ترین اجزای وسایل (بند ۲-۵ تا ۵-۱۰)، مبدل می‌باشد که نیتروژن دی‌اکسید را به نیتروژن منواکسید کاهش می‌دهد.

قبل از کالیبره کردن آنالیزور، ضروری است اطمینان حاصل شود که کارایی مبدل تا حد امکان به یک نزدیک باشد. تعیین کارایی بر این اصل استوار است که اگر نمونه‌های مورد تجزیه حاوی مقادیر مختلف نیتروژن دی‌اکسید و نیتروژن منواکسید باشد، اما غلظت کل اکسیدهای نیتروژن ثابت باشد، پاسخ دستگاه نسبت به مقدار کل اکسیدهای نیتروژن (NO_x) تغییر نمی‌کند.

مثالی از آرایش مناسب کنترل کارایی مبدل در شکل ۲ نشان داده شده است (به بند ۵-۱۱ مراجعه کنید). اطمینان حاصل کنید که سرعت جریان کل نیتروژن منواکسید و اکسیژن (یا هوا) بیشتر از سرعت جریان گاز از طریق آنالیزور است.

در هر یک از مراحل زیر، به پاسخ‌های غلظت نیتروژن منواکسید و اکسیدهای نیتروژن کل از آنالیزور توجه داشته باشید. سپس سطح نیتروژن دی‌اکسید ایجاد شده را که باید در محدوده ۱۰٪ تا ۹۰٪ از سطح اکسیدهای نیتروژن کل باشد، را کنترل کنید.

الف- با لامپ اشعه ماوراء بنفش خاموش، به پاسخ‌های غلظت اکسیدهای نیتروژن، R_1 و پاسخ غلظت نیتروژن منواکسید، P_1 توجه داشته باشید.

ب- لامپ اشعه ماوراء بنفش را روشن کنید. قبل از ورود گازها به آنالیزور، ازن تشکیل شده با نیتروژن منواکسید جهت تولید نیتروژن دی‌اکسید واکنش می‌دهد. به پاسخ غلظت اکسیدهای نیتروژن، R_2 و پاسخ غلظت نیتروژن منواکسید، P_2 توجه داشته باشید.

پ- خروجی لامپ اشعه ماوراء بنفش را تغییر دهید و به پاسخ‌های غلظت اکسیدهای نیتروژن کل (R_3, R_4 ، R_5 و غیره) و پاسخ غلظت نیتروژن منواکسید (P_3, P_4, P_5 و غیره) توجه داشته باشید. نسبت‌های R_2/R_1 ، R_3/R_1 ، R_4/R_1 و غیره باید تا حد امکان به واحد (در محدوده تکرارپذیری آنالیزور) نزدیک باشد، یعنی پاسخ غلظت اکسیدهای نیتروژن کل باید در هر نمونه ثابت و مستقل از نسبت غلظت‌های نیتروژن دی‌اکسید به نیتروژن منواکسید باشد.

ت- کارایی واقعی بر حسب درصد را با استفاده از معادله ۱ محاسبه کنید:

$$\frac{(R_n - P_n) - (R_1 - P_1)}{P_1 - P_n} \times 100 \quad (1)$$

که در آن:

R_n پاسخ‌های غلظت اکسیدهای نیتروژن کل برای هر موقعیت پنجره اشعه ماوراء بنفش؛

P_n پاسخ‌های غلظت نیتروژن منواکسید برای هر موقعیت پنجره اشعه ماوراء بنفش.

اگر این کارایی کمتر از ۹۵٪ باشد، مبدل را تعویض کرده یا بازسازی کنید.

۲-۶ کالیبراسیون تجزیه‌گر نورتابی شیمیایی

۱-۲-۶ اصول کلی

تولید مخلوط گاز کالیبراسیون حاوی غلظت‌های مشخص و دقیقی از نیتروژن دی‌اکسید با استفاده از سامانه نشر انجام می‌شود (به استاندارد ISO 6349 مراجعه کنید). برای کالیبراسیون کانال‌های نیتروژن دی‌اکسید و اکسیدهای نیتروژن کل، رقیق‌سازی نیتروژن دی‌اکسید با هوای صفر و رطوبت نسبی حدود ۵۰٪ برای به دست آوردن غلظت نیتروژن دی‌اکسید مناسب انجام می‌شود. کالیبراسیون کانال نیتروژن منواکسید با استفاده از همان سامانه در اتصال با یک مبدل که کارایی آن مطابق با بند ۶-۱ تعیین شده است، انجام می‌شود.

۲-۲-۶ وسایل

مثالی از یک سامانه برای تولید غلظت‌های موردنیاز نیتروژن منواکسید و نیتروژن دی‌اکسید در شکل ۳ نشان داده شده است.

۱-۲-۲-۶ کنترل‌کننده‌های سرعت جریان هوا و جریان‌سنج‌ها، با قابلیت نگه‌داری و اندازه‌گیری سرعت‌های جریان تا $\pm 1\%$

۲-۲-۲-۶ خشک‌کن، جهت حذف رطوبت از هوای عبوری بر روی سلول نشر. خشک‌کن‌های رضایت‌بخش، خشک‌کن‌های نشری یا لوله‌های بزرگ مناسبی از خشک‌کن حاوی ژل سیلیکا یا مشابه هستند.

۳-۲-۲-۶ محفظه دمای ثابت، با دارا بودن محفظه سلول نشر نیتروژن دی‌اکسید و نگه‌داری آن‌ها در دمای $1^\circ\text{C} \pm$ این محفظه باید به یک وسیله اندازه‌گیری دما با صحت $0.5^\circ\text{C} \pm$ متصل گردد.

۴-۲-۲-۶ شیرها، شیر دورا، در یکی نیتروژن منواکسید (یا نیتروژن دی‌اکسید) به صورت مستقیم با جریان هوای صفر رقیق‌کننده جریان می‌یابد و دیگری اجازه می‌دهد تا نیتروژن دی‌اکسید از طریق کنارگذر مبدل جریان یابد.

۵-۲-۲-۶ چند راهه خروجی، ساخته شده از مواد بی‌اثر و دارای قطر کافی جهت اطمینان از افت فشار ناچیز در اتصال با آنالیزور. سامانه باید دارای یک دریچه طراحی شده برای اطمینان از فشار کافی در چند راهه باشد و از نفوذ هوای پیرامون جلوگیری کند.

۳-۲-۶ روش انجام آزمون

دستگاه را مطابق شکل ۳، نصب کنید. گستره عملکردی آنالیزور کالیبره شده را انتخاب کنید. به منظور به دست آوردن حداکثر دقت و صحت برای کالیبراسیون نیتروژن دی‌اکسید، تمام کانال‌ها باید در یک محدوده تنظیم شوند. شیر را در جهت خروجی جریان از سلول نشر قرار داده و سرعت جریان هوای رقیق‌کننده را تنظیم کنید تا هوای صفر را در چند راهه خروجی تامین کند. برای حصول بالاترین صحت لازم است تا آنالیزور را توسط جریان ازن بر روی صفر تنظیم کنید. بهتر است این امر را با استفاده از یک ظرف "پیش راکتور" که دارای حجمی معادل با ۲ تا ۳ برابر محفظه واکنش باشد، انجام دهید. ازن با تمام نیتروژن

منواکسید موجود در پیش راکتور واکنش داده و اطمینان حاصل می‌شود که هیچ نیتروژن منوکسیدی به محفظه واکنش نمی‌رسد. در ضمن این تکنیک باعث می‌شود، ازن در محفظه واکنش با همان غلظتی باشد که به طور طبیعی در طول آزمایش در هوای پیرامون است. بنابراین، هوای صفر واقعی ایجاد شده و علامت غیرواقعی ناشی از واکنش ازن با سطح محفظه واکنش، حذف می‌شود. هنگامی که پاسخ آنالیزور پایدار می‌شود، کنترل (های) صفر آنالیزور، را تنظیم کنید.

۳-۶ آماده‌سازی نمودار کالیبراسیون

۱-۳-۶ نیتروژن منواکسید

شیر ۳ راهه (۱۶ در شکل ۳ را ببینید) را به نحوی باز کنید که نیتروژن دی‌اکسید از سلول نشر از طریق مبدل عبور کند. شیر دوم (۱۳ در شکل ۳ را ببینید) را باز کنید تا نیتروژن منوکسید در چند راهه خروجی تامین کند. جریان هوای صفر را برای ایجاد حدود ۸۰٪ حد بالایی گستره نیتروژن منواکسید تنظیم کنید. غلظت نیتروژن منوکسید واقعی، $\phi(NO)$ ، بر حسب قسمت در میلیون حجمی را با استفاده از معادله ۲ محاسبه کنید:

$$\phi(NO) = \frac{q_m K}{q_{V1} + q_{V2}} \quad (2)$$

که در آن:

q_m سرعت نشر نیتروژن دی‌اکسید، بر حسب میکروگرم بر دقیقه؛

K فاکتور تبدیل حجمی برای نیتروژن دی‌اکسید، $(\mu\text{l}/\mu\text{g})$ در 25°C و (1.013 kPa) ؛

q_{V1} سرعت جریان حجمی هوای صفر عبوری از سل نشری، بر حسب لیتر بر دقیقه؛

q_{V2} سرعت جریان حجمی هوای رقیق کننده، بر حسب لیتر بر دقیقه.

یادآوری- غلظت جرمی نیتروژن منواکسید بر حسب میکروگرم بر متر مکعب را با استفاده از معادله ۳ محاسبه کنید:

$$\text{غلظت جرمی NO} = \frac{q_m \times 10^3 \times K \times 1.23}{q_{V1} + q_{V2}} \quad (3)$$

پس از تثبیت کنترل نقطه آزمون نیتروژن منواکسید برای به دست آوردن پاسخ در مقیاس درصد تنظیم کنید.

$$\text{درصد نقطه آزمون} = \frac{\phi(NO) \times 100}{L} + \phi'(NO) \quad (4)$$

که در آن:

L حد گستره؛

$\phi'(NO)$ غلظت منواکسید نیتروژن در هوای رقیق کننده، بر حسب قسمت در میلیون حجمی.

چندین غلظت اضافی (حداقل فواصل پنج‌تایی یکنواخت در محدوده) را با تنظیم مناسب $(q_{V1} + q_{V2})$ ایجاد کنید. برای هر یک از تنظیمات، غلظت دقیق نیتروژن منواکسید را محاسبه کنید و پاسخ آنالیزور را ثبت

کنید. برای به دست آوردن منحنی کالیبراسیون، پاسخ‌ها را در برابر غلظت مربوطه رسم کنید. کالیبراسیون بعدی را می‌توان با دو نقطه کالیبراسیون - نقطه صفر و در غلظت حدود ۸۰٪ مقیاس کل بررسی کرد.

۲-۳-۶ نیتروژن دی‌اکسید و اکسیدهای نیتروژن کل

شیر ۳ راهه (۱۶ در شکل ۳ را ببینید) را به حالت کنارگذر مبدل باز کنید تا نیتروژن دی‌اکسید در خروجی چندراهه ایجاد شود سرعت جریان هوا صفر را جهت ایجاد یک غلظت نیتروژن دی‌اکسید در حدود ۸۰٪ حد بالایی گستره نیتروژن دی‌اکسید تنظیم کنید. غلظت واقعی نیتروژن دی‌اکسید یا اکسیدهای نیتروژن کل را از معادله ۱ یا ۳ محاسبه کنید، که در آن، $\varphi(\text{NO})$ یا $\varphi(\text{NO}_2)$ یا $\varphi(\text{NO}_x)$ و $\varphi'(\text{NO})$ یا $\varphi'(\text{NO}_2)$ یا $\varphi'(\text{NO}_x)$ جایگزین می‌شود.

غلظت‌های نیتروژن دی‌اکسید و اکسید نیتروژن کل و پاسخ مربوط به آنالیزور را ثبت کنید. q_{V2} را برای به دست آوردن حداقل پنج غلظت مختلف نیتروژن دی‌اکسید (یا اکسیدهای نیتروژن) در فواصل یکسان در محدوده تنظیم کنید. پاسخ مربوطه را ثبت کنید و برای به دست آوردن نمودار کالیبراسیون این پاسخ را در برابر غلظت‌های محاسبه شده رسم کنید، حد مجاز برای هر نیتروژن دی‌اکسید (یا اکسیدهای نیتروژن) در هوای رقیق کننده را ایجاد کنید. هنگام آنالیز مخلوط‌های نیتروژن منواکسید و نیتروژن دی‌اکسید بررسی کنید که پاسخ اکسیدهای نیتروژن کل مشابه با مجموع پاسخ‌های ناشی از نیتروژن منواکسید و نیتروژن دی‌اکسید باشد.

یادآوری ۱- غلظت جرمی نیتروژن دی‌اکسید، $\varphi(\text{NO}_2)$ ، برحسب میکروگرم بر متر مکعب را با استفاده از معادله ۵ محاسبه کنید:

$$\text{غلظت جرمی NO}_2 = \frac{q_m \times 10^3 \times K \times 1.88}{q_{V1} + q_{V2}} \quad (5)$$

یادآوری ۲- در موردی که آنالیزور تنها با یک تنظیم‌کننده برای کالیبراسیون همراه باشد، تنظیم‌کننده را می‌توان به طور مستقیم در یک عملکرد مجزا با استفاده از یک سامانه نشر نیتروژن دی‌اکسید ثابت کرد. هنگامی که نمونه نیتروژن منواکسید با غلظت یکسان موجود باشد، این امر جهت بررسی یکسان بودن پاسخ آنالیزور مفید می‌باشد.

یادآوری ۳- دیگر سامانه‌های کالیبراسیون مورد استفاده:

الف- استفاده از سیلندرهای گاز فشرده دارای غلظت‌های مشخصی از اکسیدهای نیتروژن. بسته به غلظت موجود، از سیلندرهای گاز فشرده می‌توان به طور مستقیم یا پس از رقیق‌سازی مناسب استفاده کرد، به عنوان مثال، توصیه می‌شود مخلوط را مطابق با استاندارد ملی ایران شماره ۱۸۲۷۲ و استاندارد ISO 6144 آماده کنید و پایداری را مطابق با استاندارد ISO 6711 بررسی کنید.

ب- تیتراسیون فاز گازی استاندارد نیتروژن منواکسید را با استفاده از منبع ازن کالیبره شده انجام دهید. در این سامانه‌ها احتیاط لازم را انجام داده و تنها پس از نشان دادن معادل بودن با روش استاندارد با استفاده از سلول نشر از آن‌ها استفاده کنید.

۴-۶ نمونه برداری

نمونه هوا را از طریق خط نمونه شرح داده شده در بند ۵-۱، بردارید.

۵-۶ تعیین

با آنالیزور متصل به یک ثبت‌کننده مناسب یا کامپیوتر / ثبات داده، خوانش را برای نیتروژن منواکسید، اکسیدهای نیتروژن کل و نیتروژن دی‌اکسید انجام دهید.

۶-۶ تداخلات

تعیین اکسیدهای نیتروژن می‌تواند تحت تاثیر تداخلات واقع گردد. به دلیل اینکه در دمای بالا مبدل می‌تواند سایر ترکیبات نیتروژن‌دار را به طور جزئی یا کامل، بسته به نوع مبدل و دمای آن به نیتروژن منواکسید تبدیل کند، تعیین مقدار اکسیدهای نیتروژن در نمونه هوا تحت تاثیر قرار می‌گیرد. مهم‌ترین ترکیبات نیتروژنی شامل: آمونیاک، آمین‌ها، نیتریک اسید، برخی از نیتريت‌های آلی و معدنی، نیترات‌ها و پروکسی استیل نیترات (PAN)^۱ می‌باشند.

تعیین اکسیدهای نیتروژن ممکن است با مسمومیت کاتالیزور در مبدل به وسیله ترکیبات گوگردی و کربونیل‌ها نیز تحت تاثیر قرار گیرد.

تعیین اکسیدهای نیتروژن ممکن است با تغییرات اثرات فرونشانی نشات گرفته از تغییرات فشار یا بخار آب در محفظه واکنش تحت تاثیر واقع شود. به طور کلی واکنش تحت فشار کاهش یافته انجام شده تا این اثرات را به حداقل برساند.

۷ بیان نتایج

با استفاده از نمودار کالیبراسیون مناسب، خوانش‌ها (بند ۶-۵) را به غلظت تبدیل کرده و نتایج را بر حسب میکروگرم بر متر مکعب، یا قسمت در میلیون حجمی در دمای 25°C و فشار 101.3 kPa بیان کنید.

۸ گزارش آزمون

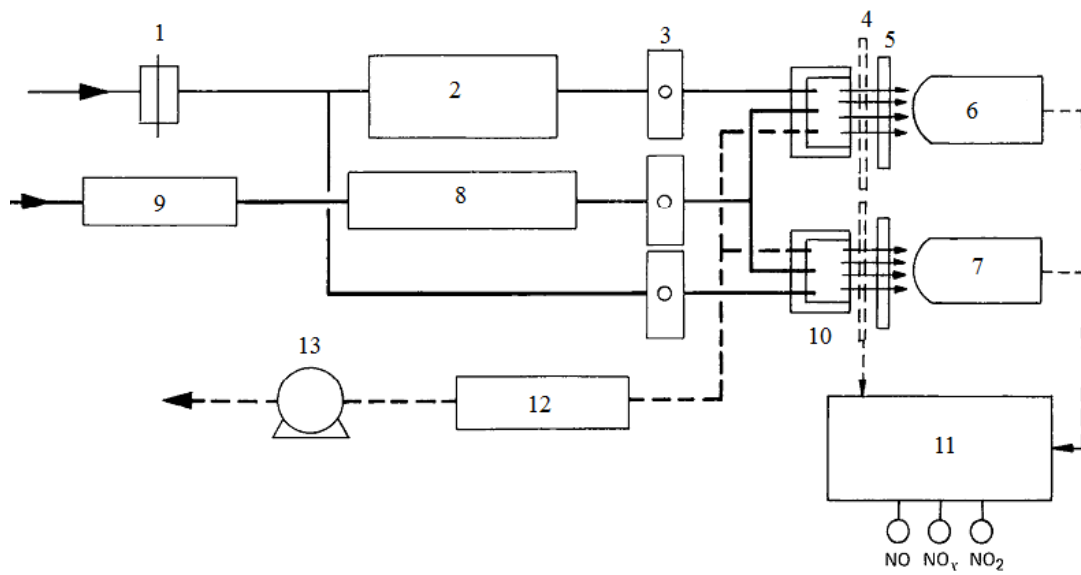
گزارش آزمون باید حداقل دارای اطلاعات زیر باشد:

۱-۸ ارجاع به این استاندارد ملی ایران؛

۲-۸ شناسایی کامل نمونه هوا؛

۳-۸ بیان نتایج؛

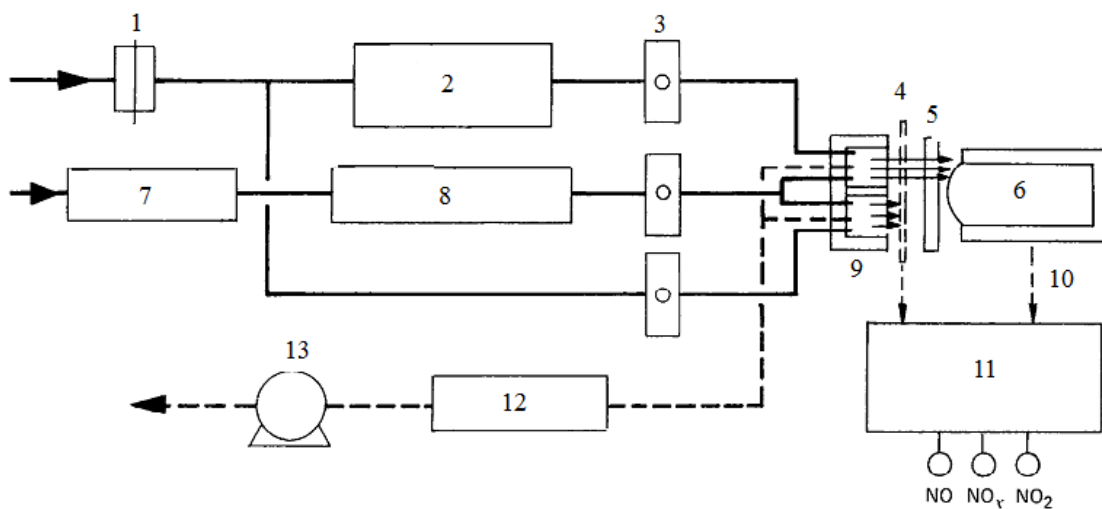
۴-۸ هرگونه انحراف غیرعادی از روش آزمون که ممکن است بر نتایج تاثیرگذار باشند.



راهنما:

- ۱ صافی ذره‌ای
- ۲ مبدل NO به NO_2
- ۳ کنترل‌کننده سرعت جریان
- ۴ برشگر
- ۵ صافی نوری
- ۶ لوله فتومولتی پلایر
- ۷ لوله فتومولتی پلایر
- ۸ مولد ازن
- ۹ خشک‌کن
- ۱۰ محفظه واکنش
- ۱۱ خروجی همزمان
- ۱۲ صافی ازن
- ۱۳ پمپ نمونه‌برداری

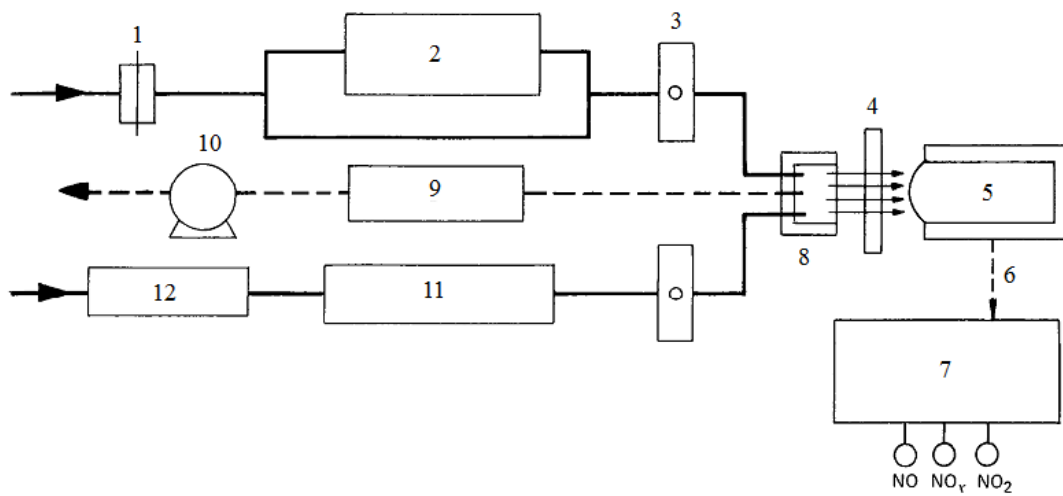
شکل ۱ الف - نمودار شماتیک تجزیه نورتابی شیمیایی نوع دوگانه (دو محفظه واکنش و فتوتکثیرکننده‌ها)



راهنما:

- ۱ صافی ذره‌ای
- ۲ مبدل NO به NO_2
- ۳ کنترل‌کننده سرعت جریان
- ۴ برشگر
- ۵ صافی نوری
- ۶ لوله فتومولتی پلایر
- ۷ خشک‌کن
- ۸ مولد ازن
- ۹ محفظه واکنش مضاعف
- ۱۰ محفظه خنک
- ۱۱ خروجی همزمان
- ۱۲ صافی ازن
- ۱۳ پمپ نمونه‌برداری

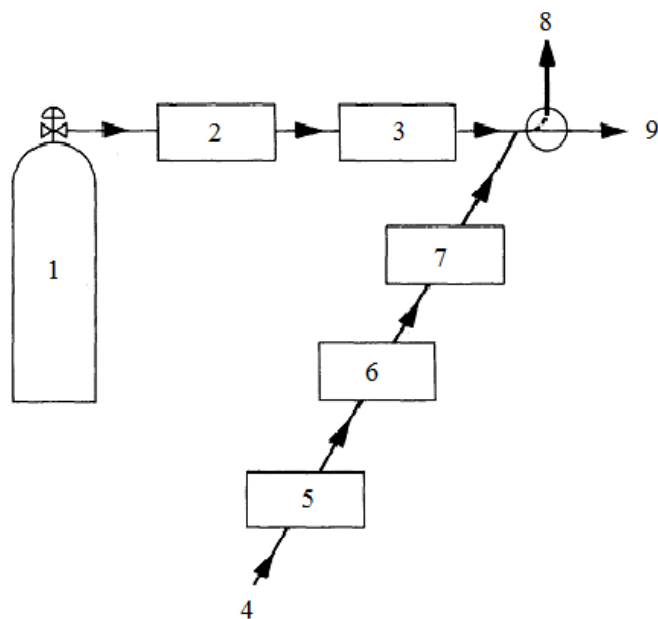
شکل ۱ ب- نمودار شماتیک تجزیه نورتابی شیمیایی نوع دوگانه (یک محفظه واکنش دوتایی و یک فتوتکثیرکننده)



راهنما:

- ۱ صافی ذره‌ای
- ۲ مبدل NO به NO_2
- ۳ کنترل‌کننده سرعت جریان
- ۴ صافی نوری
- ۵ لوله فتومولتی پلایر
- ۶ محفظه خنک
- ۷ چرخه کنترل‌های $\text{NO} - \text{NO}_x$
- ۸ محفظه واکنش
- ۹ صافی ازن
- ۱۰ پمپ نمونه‌برداری
- ۱۱ مولد ازن
- ۱۲ خشک‌کن

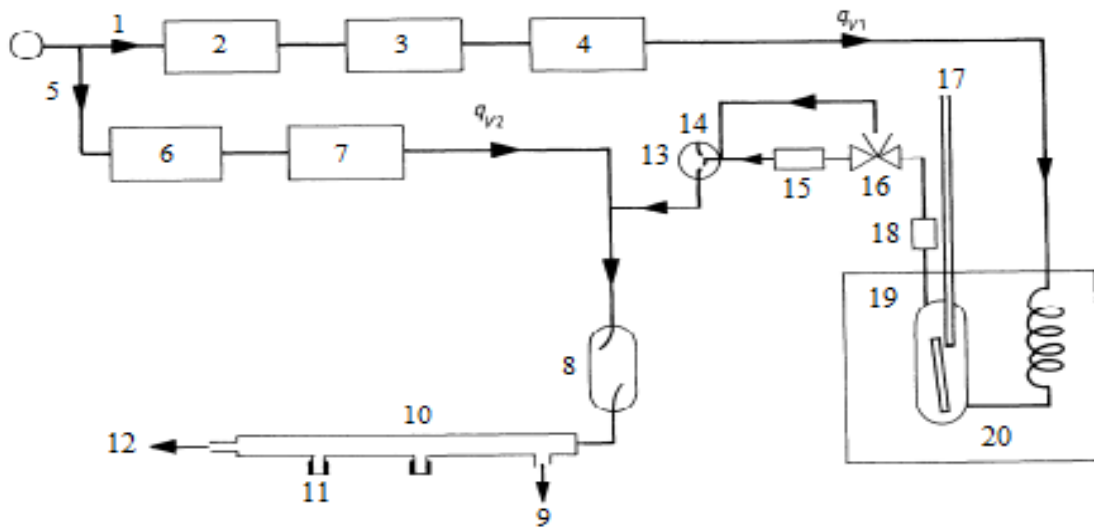
شکل ۱ پ- نمودار شماتیک تجزیه نورتابی شیمیایی نوع چرخه‌ای



راهنما:

- ۱ استاندارد NO در N_2 ، ppm (V/V)
- ۲ کنترل کننده سرعت جریان
- ۳ جریان سنج
- ۴ منبع سیلندر هوای فشرده یا اکسیژن
- ۵ کنترل کننده سرعت جریان
- ۶ جریان سنج
- ۷ لامپ UV (متغیر)
- ۸ خروجی
- ۹ به سمت ورودی آنالیزور (استفاده شده در حالت NO_x)

شکل ۲- نمودار شماتیک چیدمان برای کنترل کارایی مبدل آنالیزور



راهنما:

- ۱ هوای صفر
- ۲ خشک کن
- ۳ کنترل کننده سرعت جریان
- ۴ جریان سنج
- ۵ هوای رقیق کننده
- ۶ کنترل کننده سرعت جریان
- ۷ جریان سنج
- ۸ محفظه اختلاط
- ۹ به سمت دریچه ورودی آنالیزور تحت کالیبراسیون
- ۱۰ خروجی چند راهه
- ۱۱ دریچه خروجی بیشتر، هنگامی که استفاده نمی شود
- ۱۲ خروجی
- ۱۳ شیر (۲)
- ۱۴ خروجی
- ۱۵ مبدل
- ۱۶ شیر (۱)
- ۱۷ دماسنج
- ۱۸ جریان سنج
- ۱۹ سل نشری
- ۲۰ محفظه دمای ثابت

شکل ۳- نمودار شماتیک یک سامانه کالیبراسیون با استفاده از سل نشری نیتروژن دی اکسید

پیوست الف (اطلاعاتی)

مشخصات عملکردی برای تجزیه‌گر نورتابی شیمیایی

مقدیر ارائه شده در زیر فقط برای اطلاعات کلی می‌باشد و برای کاربرد در هر آنالیزور خاصی قابل تفسیر نمی‌باشد.

گستره اندازه‌گیری	برای NO تا 12 mg/m^3 برای NO_2 ، 18 mg/m^3
حد تشخیص کمی	برای NO، $10 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ برای NO_2 ، $15 \text{ }\mu\text{g/m}^3$
رانش صفر	۱۲ ساعت و ۲۴ ساعت، $\pm 1\%$ کل مقیاس
رانش نقطه آزمون	۲۴ ساعت، $\pm 2\%$ کل مقیاس
زمان تاخیر	۵ ثانیه
زمان خیز	کمتر از ۲۰ ثانیه (۵ ثانیه ثابت بماند)
زمان افت	کمتر از ۲۰ ثانیه (۵ ثانیه ثابت بماند)
دقت	$\pm 1\%$ (در 20% کل مقیاس) $\pm 2\%$ (در 80% کل مقیاس)
صحت (در $1000 \text{ }\mu\text{g/m}^3$)	$\pm 1\%$ کل مقیاس
دوره عملکردی بدون مراقبت	۷ روز اما در صورتی میزان کمی اندازه‌گیری شود، کالیبراسیون مجدد را به صورت روزانه انجام دهید
گستره رطوبتی عملکردی	0% تا 95%
گستره دمایی عملکردی	10°C تا 45°C