



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran



استاندارد ملی ایران

INSO

19801

1st. Edition

2013

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization

۱۹۸۰۱

چاپ اول

۱۳۹۲

هوای محیط - تیتراسیون فاز گازی -

کالیبراسیون دستگاه تجزیه‌گر ازون

Ambient air-Gas phase titration-Calibration
of analysers for ozone

ICS:13.040.20

بهنام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

مؤسسهٔ استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب بند یک مادهٔ ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسهٔ 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 موسسهٔ 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 حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب نظران 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 منصفانهٔ صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرفکنندگان، صادرکنندگان و وارد کنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیر دولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی نفع و اعضای کمیسیون‌های فنی مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادها در کمیتهٔ 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 ذی صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیتهٔ ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شوند که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیتهٔ ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین‌المللی الکترونیک (IEC)^۲ و سازمان بین‌المللی اندازهٔ شناسی 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 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 می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینهٔ مشاوره، آموزش، بازرگانی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیستمحیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد ایران این گونه 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 یک‌جا، کالیبراسیون (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 of Legal Metrology (Organisation Internationale de Métrologie Legale)

4 - Contact point

5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

« هوای محیط - تیتراسیون فاز گازی - کالیبراسیون دستگاه تجزیه‌گر ازون »

سمت و / یا نمایندگی

هیات علمی دانشگاه جندی شاپور

رئیس:

گودرزی، غلامرضا

(دکتری مهندسی بهداشت محیط - آلوودگی هوا)

دبیر:

کارشناس شرکت زرگستر روینا

قمی، متینه

(فوق لیسانس شیمی)

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

کارشناس اداره کل استاندارد استان

جنتی، زهرا

خوزستان

(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس اداره کل استاندارد استان

چراغی، حسین

خوزستان

(فوق لیسانس مهندسی مواد)

مدیرعامل شرکت پرشیا پژوهش شریف

حاتمی، امیر

(دکتری شیمی)

کارشناس گروه ملی صنعتی فولاد ایران

خدابخش نژاد، فرزانه

(فوق لیسانس مهندسی محیط زیست)

معاون استانداردسازی و آموزش اداره کل

خوشنام، فرزانه

استاندارد استان خوزستان

(دکتری شیمی)

کارشناس اداره کل استاندارد استان

دایی، مینا

خوزستان

((فوق لیسانس شیمی))

هیات علمی جهاد دانشگاهی خوزستان

زمان، بهجت

(فوق لیسانس مهندسی شیمی)

کارشناس آلوودگی هوا معاونت بهداشت

صفدری، فرهاد

دانشگاه جندی شاپور

(فوق لیسانس مهندسی بهداشت محیط)

هیات علمی جهاد دانشگاهی خوزستان

گل محمدی قانع، حامد

(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت خوزستان پژوهش گستر
بردیا

مکوندی، علی

(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت زرگستر روبینا

نقدي، تينا

(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت پرشیا پژوهش شریف

نجفی، زینب

(فوق لیسانس شیمی)

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان	صفحه
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد	
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد	
و	پیش گفتار	
ز	مقدمه	
۱	هدف و دامنه کاربرد	۱
۱	مراجع الزامی	۲
۱	اصول آزمون	۳
۲	مواد و / یا واکنشگرها	۴
۲	وسایل	۵
۴	روش کار کالیبراسیون	۶
۸	بیان نتایج	۷
۸	گزارش آزمون	۸
۹	پیوست الف (اطلاعاتی) ویژگی های پارامتر دستگاه تیتراسیون فاز گازی	

پیش گفتار

استاندارد "هوای محیط - تیتراسیون فاز گازی- کالیبراسیون دستگاه تجزیه‌گر ازون" که پیش نویس آن در کمیسیون های مربوط توسط سازمان ملی استاندارد ایران تهیه و تدوین شده و در دومین اجلاس کمیته ملی استاندارد محیط زیست مورخ ۱۳۹۲/۰۶/۱۶ مورد تصویب قرار گرفته است اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی 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 موقع 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 مأخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ISO 15337: 2009, Ambient air - Gas phase titration - Calibration of analysers for ozone

مقدمه

اساس اندازه‌گیری استاندارد اولیه برای کالیبراسیون آنالیزورهای ازن (O_3) محیطی فتوомتری فرابنفش (UV) است. این استاندارد ملی یک قاعده اندازه‌گیری ثانویه دیگر و روش بر پایه تیتراسیون فاز گازی مخلوطی از گاز ازن با مقدار اضافی نیتریک اکسید (NO) را ارائه می‌دهد. هنگام استفاده از این استاندارد، گازهای کالیبراسیون ازن تولید شده برای یک استاندارد اندازه‌گیری NO اولیه تایید شده، قابل رویابی است.

هوای محیط - تیتراسیون فاز گازی - کالیبراسیون دستگاه تجزیه‌گر ازون

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، تعیین روشی برای تیتراسیون فاز گازی (GPT)^۱ برای کالیبراسیون آنالیزور ازون هوای محیطی است. این استاندارد برای کالیبراسیون غلظت‌های ازون در محدوده $10 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ (کسر مولی $1000 \text{ }\mu\text{g/m}^3$) تا $2000 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ (کسر مولی 2000 nmol/mol) کاربرد دارد. در این استاندارد شرایط مرجع یعنی دمای 25°C و فشار $101/325 \text{ kPa}$ استفاده می‌شود، با این وجود دماهای مرجع 0°C و 20°C هم قابل قبول هستند.

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 مورد نظر این استاندارد ملی ایران نیست. درمورد 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 کاربرد این استاندارد الزامی است:

2-1 ISO 7996, Ambient air - Determination of the mass concentration of nitrogen oxides -Chemiluminescence method

۳ اصول آزمون

تیتراسیون فاز گازی (GPT) بر پایه واکنش ساده دو مولکولی فاز گازی است:



ثبت سرعت واکنش دو مولکولی برابر با $10^{-14} \text{ cm}^3/\text{molecule.s}$ (یا $0.44 \text{ }\mu\text{mol/mol.s}$ ، هنگامی که غلظتها به صورت کسر مولی بیان شوند) در دمای 25°C است.

این واکنش سریع است و در صورتی که شرایط سنتیکی مشخص شده در پیوست الف برآورده شود، موقعیت تعادل بیشتر به سمت راست واکنش (۱) است. این استاندارد براساس مخلوط ازون با نیتریک اکسید (NO) اضافی در یک سیستم جریان دینامیک است که اولاً NO و O_3 با غلظت‌های نسبتاً بالا مخلوط می‌شوند (تا واقعاً واکنش کامل O_3 انجام شود) و دوماً فرآورده‌های واکنش و هر مقدار اضافی NO در همان زمان با گاز مرجع صفر (برای مثال هوای سنتزی) تا رسیدن به غلظت‌های کالیبراسیون نهایی رقیق می‌شوند. از آنجایی

1-Gas phase titration

که واکنش دارای استوکیومتری است کاهش مولی در غلظت NO اندازه‌گیری شده برابر با غلظت O_3 اضافه شده است. علاوه بر این، این مقدار برابر با فرآورده واکنش نیتروژن دی‌اکسید است.

NO از یک استاندارد اندازه‌گیری تایید شده که یک مخلوط گازی کالیبره شده در یک سیلندر گاز متراکم شده است از بهدست می‌آید. منابع کالیبره شده دیگر می‌توانند مورد استفاده قرار گرفته (برای مثال استاندارد VDI 2453-3 را ببیند) و با دستگاه‌های کالیبراسیون GPT سازگار شوند. تغییر در غلظت NO در چندگانه خروجی GPT به‌وسیله یک آنالیزور NO کمی‌لومینسانس اندازه‌گیری می‌شود. یک مولد O_3 پایدار برای تولید غلظت‌های متغیر گاز به‌منظور پوشش محدوده کالیبراسیون مورد نظر استفاده می‌شود.

۴ مواد و / یا واکنشگرهای

۱-۴ مسیر نمونه و اتصالات، ساخته شده از ماده‌ای که نسبت به O_3 و NO بی‌اثر باشد مانند شیشه یا پلیمر فلوئوروکربن (برای مثال پرفلوئورو آلکوکسی آلکان (PFA)، پلی‌تترا فلوئورواتیلن (PFTE) یا پرفلوئورو اتیلن - پروپیلن) پلاستیک (PEF) قابل قبول هستند. مسیر نمونه و اتصالات باید تا آنجا که امکان دارد کوتاه باشند تا زمان ماندن به حداقل برسد.

یادآوری - هرگاه یک مسیر نمونه‌گیری تمیز یا تعویض شود چند ساعت طول می‌کشد تا با شرایط محیطی به تعادل برسد.

۲-۴ گاز مرجع صفر، برای کالیبراسیون فرآیند GPT، در صورتی که هوای سنتزی استفاده می‌شود محتوای اکسیژن (O_2) باید در غلظت اتمسفر نرمال یعنی برابر با $20/9 \pm 2\%$ کسر حجمی باشد. بدون ازون، نیتروژن اکسیدها یا هر ماده مزاحم دیگری که می‌تواند منجر به یک پاسخ مثبت یا منفی قابل اندازه‌گیری ناخواسته در آنالیز شود باید در هوای صفر قابل تشخیص باشد.

یادآوری - جزیيات در مورد سیستم ساختن هوای صفر از هوای محیطی در استاندارد ASTM D 5011 آورده شده است.

۳-۴ استاندارد اندازه‌گیری NO، ذخیره شده در یک سیلندر گاز متراکم شده و شامل غلظت مشخصی از NO در نیتروژن در محدوده غلظتی $10 \mu\text{mol/mol}$ تا $100 \mu\text{mol/mol}$ برای استفاده در فرآیند کالیبراسیون. سیلندر NO باید برای یک استاندارد اندازه‌گیری اولیه قابل ردیابی باشد (برای مثال یک ماده مرجع تایید شده) و ناخالصی NO_2 باید کمتر از 5% کسر حجمی غلظت NO_2 باشد.

۵ وسائل

از وسائل معمول آزمایشگاهی به همراه وسائل زیر استفاده کنید.

۱-۵ مولد ازون، قادر به تولید غلظت‌های پیوسته ازون در محدوده مورد نیاز در طول دوره کالیبراسیون. لامپ‌های فرابنفش بخار جیوه کم فشار UV متداول برای این منظور مناسب هستند. با این وجود تنظیم ولتاژ و دما برای یک خروج پایدار ازون باید فراهم شود.

هشدار - ازون یک گاز سمی است و توصیه می‌شود یک روش آزمایشگاهی خوب باید غلظت‌های ازون هوای داخلی را تا کمتر از $20 \mu\text{g/m}^3$ (۱۰۰ nmol/mol) محدود کند. برای جزیيات بیشتر در مورد خطرات ازون و اقدامات

امنیتی متناسب به یک متن مرجع مراجعه کنید. توصیه می‌شود تمام ازون اضافی به وسیله یک تصفیه‌کننده زغال فعال (با فشار برگشتی ناچیز) یا از طریق خروج از آزمایشگاه دور از ورودی نمونه‌برداری تخلیه شود. مطابق با قوانین داخلی که در حال حاضر برای جابه‌جایی، استفاده و دور ریزی ازون معتبر است، عمل کنید.

۲-۵ کنترل کننده‌ها و سنجه‌های جریان گاز، دو گزینه برای کنترل و اندازه‌گیری جریان‌های گاز وجود دارد. بندهای ۱-۲-۵ و ۲-۵ را ببینید. کنترل کننده‌های جریان جرمی الکترونیکی (بند ۱-۲-۵) به دلیل عدم قطعیت کمتر ذاتی در اندازه‌گیری و دقت بیشتر توصیه می‌شوند.

۳-۱ کنترل کننده‌های جریان جرمی الکترونیکی، کالیبره شده و قادر به نگهداری سرعت‌های جریان گازی ثابت در محدوده $\pm 0.5\%$ در طول دوره کالیبراسیون. اجزا در تماس با NO باید از مواد واکنش‌ناپذیر باشند.

۳-۲ کنترل جریان گاز دستی و سنجه‌ها، قادر به نگهداشتن سرعت‌های جریان ثابت گاز در محدوده $\pm 2\%$ در طول دوره کالیبراسیون. سنجه‌های جریان گاز باید قادر به اندازه‌گیری جریان گاز لازم در محدوده $\pm 2\%$ باشند.

۳-۳ محفظه واکنش، برای ایجاد یک محیط مناسب برای واکنش کمی میان NO و O₃ در غلظت بالا. این محفظه باید از مواد بی‌اثر نسبت به O₃ و اکسیدهای نیتروژن مانند شیشه بوروسیلیکات، FEP، PTFE یا PFA ساخته شده باشد. حجم این محفظه باید محدود باشد به‌طوری که زمان ماندن مخلوط گاز در این حجم کمتر از ۶۰ ثانیه باشد (پیوست الف را برای از پیش تعیین کردن حجم برای شرایط جریان معین ببینید).

۴-۱ محفظه رقیق‌سازی، برای ایجاد یک محیط مناسب جهت مخلوط کردن فرآورده‌های واکنش و هوای رقیق. این اتاق باید از مواد بی‌اثر نسبت به ازون و نیتروژن اکسیدها مانند شیشه بوروسیلیکات، FEP، PTFE یا PFA ساخته شده باشد. حجم این محفظه باید به اندازه کافی بزرگ باشد تا اجازه آمیختگی کامل اجزای گاز را بدهد، اما به اندازه کافی کوچک باشد تا زمان ماندن گاز در محفظه را به کمتر از ۶۰ ثانیه محدود کند.

۵-۱ چند راهه خروجه، به عنوان یک رابط چند راهه به‌منظور امکان نمونه‌برداری از خروجی سیستم کالیبراسیون GPT به کار می‌رود. این باید از مواد بی‌اثر نسبت به O₃ و اکسیدهای نیتروژن مانند شیشه بوروسیلیکات، FEP، PTFE یا PFA ساخته شده باشد. قطر آن باید به اندازه کافی باشد و باید برای اطمینان از افت فشار ناچیز از داخل به خارج چند راهه تخلیه شود. دریچه خروجی باید از سایر مجراهای خروجی پایین‌تر قرار گیرد تا از ورود هوای محیط جلوگیری کند.

۶-۱ حسگر دما، برای اندازه‌گیری دمای سلول آشکارساز آنالیزور O₃ که قادر به قرائت در محدوده $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$

۷-۵ فشارسنج، برای نشان دادن فشار در سلول آشکارساز آنالیزور O_3 که قادر به قرائت در محدوده ± 2 hPa

۸-۵ آنالیزور کمی لومنسنس نیتروژن اکسیدها، که در آن مجرای NO باید از الزامات استاندارد ISO 7996 پیروی کند. هدف این دستگاه تعیین کمی کاهش پاسخ NO که معادل با افزایش ازون در سیستم GPT است.

یادآوری - جزیيات بیشتر در مورد کالیبره کردن یک آنالیزور در استاندارد 2 VDI 2453 آمده است.

۹-۵ تنظیم‌کننده فشار برای سیلندر گاز منبع، که اجزای داخلی آن نسبت به NO بی‌اثر هستند.

۶ روش کار کالیبراسیون

۱-۶ نگاه کلی

یک دیاگرام شماتیک از یک سیستم کالیبراسیون در شکل ۱ نمایش داده شده است. روش کاری که در ادامه آورده شده است برای موارد زیر می‌باشد:

۱-۱-۶ هر دو آنالیزور O_3 و NO همزمان خروجی چند راهه سیستم GPT را نمونه‌برداری کنند.

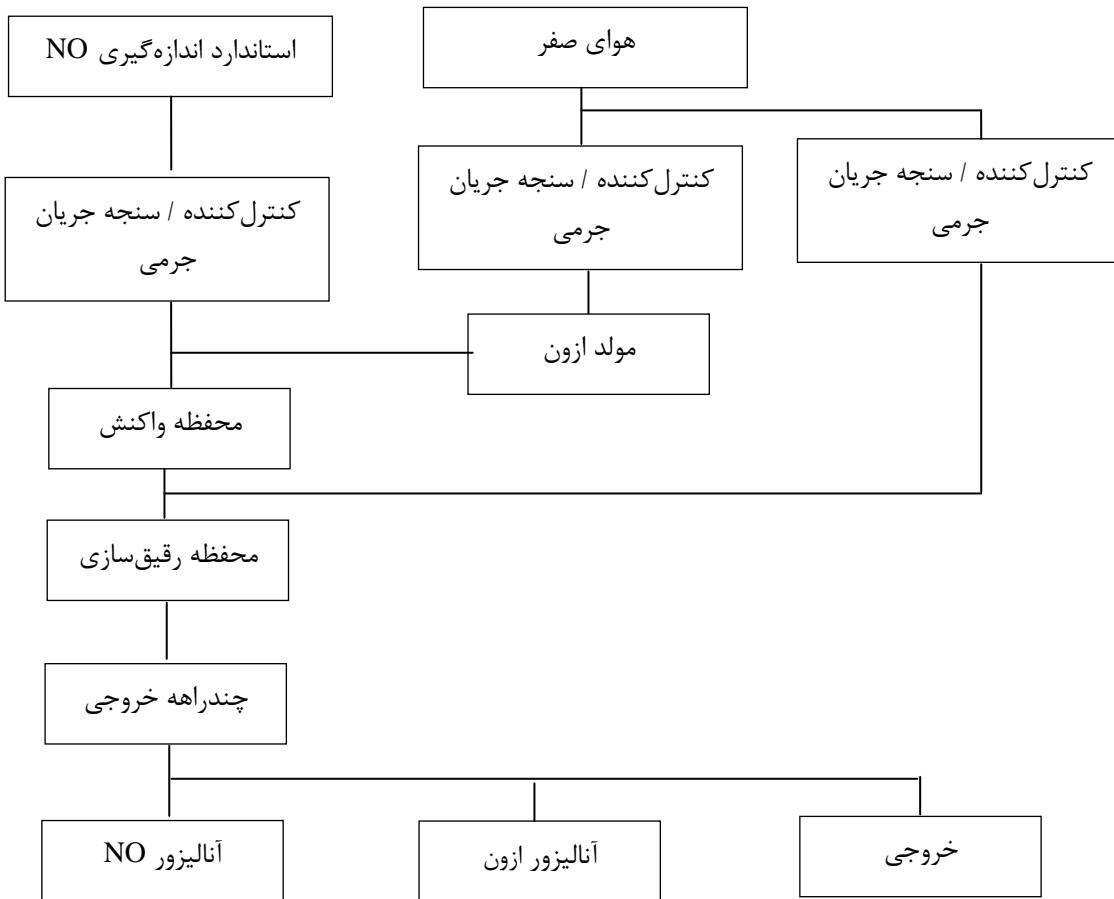
۲-۱-۶ غلظت‌ها به صورت کسرهای مولی بر حسب نانومول بر مول بیان شده‌اند.
یک غلظت به درستی تعیین شده و مناسب از NO در هوا تولید و با آنالیزور کمی لومنسنس NO (بند ۸-۵) اندازه‌گیری کنید. سپس ازون تولید شده را برای تیترکردن مقدار NO به کار ببرید. کاهش در NO برابر با افزایش ازون است. سرانجام در حالی که مولد ازون (بند ۱-۵) خاموش است، جریان NO متوقف می‌شود به‌طوری که آنالیزور ازون محیطی می‌تواند غلظت معین ازون را از طریق چندراهه مشترک اندازه‌گیری کند. به‌وسیله تغییر خروجی مولد ازون می‌توان غلظت‌های معین دیگری از ازون را به‌روش مشابه تولید کرد. یک آنالیز حداقل مربعات خطی از پاسخ‌های آنالیزور ازون و غلظت‌های ازون محاسبه شده منطبق بر آن، یک تابع کالیبراسیون خطی را برای آنالیزور ازون ارایه می‌دهد.

خطی بودن آنالیزور کمی لومنسنس NO باید اخیراً به‌وسیله آنالیز حداقل مربعات خطی بر روی داده‌های کالیبراسیون آن بررسی شده باشد و ضریب همبستگی محاسبه شده برای محدوده مورد نظر کالیبراسیون NO بهتر از ۰.۹۹ باشد (باید یادآوری شود که تابع کالیبراسیون برای آنالیزور NO به استفاده از محاسبات کالیبراسیونی که در ادامه آورده شده است نیازی ندارد).

۲-۶ کالیبراسیون آنالیزور ازون محیطی

۱-۲-۶ دستگاه‌ها را در موقعیت مناسب نصب کنید و دمای اتاق اندازه‌گیری را به‌منظور به‌حداقل رساندن واپستگی دمایی دستگاه‌ها کنترل کنید. دستور کارهای عملیاتی سازنده در مورد آنالیزور را به‌منظور تنظیم صحیح پارامترهای عملیاتی مختلف شامل سرعت جریان و در صورت قابل اجرا بودن، فعال‌سازی دمای الکترونیکی و تصحیح فشار در آنالیزور ازون دنبال کنید. همچنین روش کار تشخیصی را که به‌صورت خلاصه در راهنمای کار عملیاتی سازنده به‌منظور تایید این که عملکردهای دستگاه در محدوده مشخصات عملکردی-

شان است، دنبال کنید. توصیه می‌شود غلظت‌های اندازه‌گیری شده به‌وسیله دستگاه ثبات مناسب، ثبت شود (برای مثال ثبات کاغذی یا سیستم اکتساب داده الکترونیکی).



شکل ۱- دیاگرام شماتیک از یک سیستم جریان کالیبراسیون ازوون نوعی برای استفاده با GPT

در محاسباتی که در ادامه آورده شده است غلظت‌ها به صورت کسرهای مولی بیان شده‌اند. کالیبراسیون باید شامل اندازه‌گیری‌هایی با استفاده از هوای صفر (بند ۲-۴ را ببینید) و حداقل ۵ غلظت ازوون باشد به‌طوری که تمام محدوده کالیبراسیون را به صورت قابل قبولی پوشش دهد. برای همه کالیبراسیون‌ها، سرعت جریان ورودی به چندراهه باید از سرعت جریان کل مورد نیاز به‌وسیله دستگاه‌های متصل به چندراهه حداقل نزدیک به ۱۰٪ بیشتر باشد تا مقدار اضافی به طور مناسب در فشار هوا تخلیه شود. بندهای ۲-۶ تا ۱۱-۲-۶ را برای روش کار کالیبراسیون انجام دهید.

۲-۶ پارامترهای سیستم GPT را به‌طوری که در پیوست الف بیان شده است، ایجاد کنید و دستگاه را مطابق شکل ۱ نصب کنید. مطمئن شوید که کل سیستم جریان کالیبراسیون نشتی ندارد.

۳-۲-۶ هوای صفر (بند ۴-۲) را وارد سیستم کنید و سرعت جريان هوای رقيق شده، q_d ، و سرعت جريان هوای مولد ازون، q_o ، را تنظيم کنيد. در صورت لزوم تنظيم کنترل صفر آناليزورهای کمی-لومينسانس NO و ازون محيطی را برای نشان دادن قرائت خروجی برابر یا نزدیک صفر تغيير دهيد. اين قرائت خروجی هوای صفر را يادداشت کنيد.

۴-۲-۶ سرعت جريان را از استاندارد اندازه‌گيري NO (بند ۳-۴)، q_{NO} ، بهمنظور بهدست آوردن غلظت خروجی NO در محدوده٪ ۱۰ تا٪ ۲۰ کسر حجمی بيشتر از حداکثر غلظت ازون موردنياز تنظيم کنيد. قرائت خروجی آناليزور نيتروژن اكسيد (۵-۸) را يادداشت کنيد و سپس قرائت خروجی تصحیح شده، V_i ، را بهوسیله کم کردن از قرائت خروجی هوای صفر (بند ۳-۲-۶) تعیین کنيد. کسر مولی NO تیتر نشده اولیه در چند راهه خروجی را برحسب نانو مول بر مول با استفاده از رابطه ۲ بهدست آورید.

$$x_{NO,i} = \frac{q_{NO} x_{NO,std}}{q_o + q_d + q_{NO}} \quad (2)$$

كه در آن:

q_d سرعت جريان هوای رقيق کننده، برحسب سانتیمترمکعب بر ثانیه؛

q_{NO} سرعت جريان NO از استاندارد اندازه‌گيري NO (بند ۳-۴)، برحسب سانتیمترمکعب بر ثانیه؛

q_o سرعت جريان هوا در مولد ازون، برحسب سانتیمترمکعب بر ثانیه؛

$x_{NO,std}$ کسر مولی NO استاندارد اندازه‌گيري، برحسب نانومول بر مول؛

۵-۲-۶ مولد ازون را (در حالی که جريان q_o را ثابت نگه می‌دارید) برای تولید ازون کافی جهت کاهش غلظت خروجی NO تا حدود٪ ۱۰ تا٪ ۲۰ کسر حجمی باقیمانده NO اولیه، تنظيم کنيد. قرائت خروجی آناليزور نيتروژن اكسيد را يادداشت کنيد و سپس قرائت خروجی تصحیح شده، V_f ، را با کم کردن از قرائت خروجی هوای صفر (بند ۳-۲-۶) تعیین کنيد. توصیه می‌شود در این مرحله، قرائت خروجی آناليزور ازون در محدوده تغييرات خروجی مورد انتظار دستگاه از بند ۴-۲-۶، بدون تغيير باقی بماند. يك افزایش قابل توجه نشان می‌دهد مقداری ازون واکنش نداده در چندراهه خروجی وجود دارد. اين وضعیت را رفع کنيد، در غير این صورت کالibrاسيون نامعتبر است. کسر مولی ازون، $x_{O_3,eq}$ ، برحسب نانومول بر مول که معادل NO واکنشداده است را می‌توانيد با استفاده از رابطه ۳ بهدست آورید.

$$\left. \begin{aligned} x_{O_3,eq} &= x_{NO,i} - x_{NO,f} \\ &= \left(1 - \frac{V_f}{V_i} \right) x_{NO,i} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

كه در آن:

V_f/V_i نسبت قرائت خروجی تصحیح شده از آناليزور نيتروژن اكسيد، بهدست آمده از رابطه؛

$x_{NO,f}$ کسر مولی NO نهايی (اضافي) پس از تيتراسيون با ازون، برحسب نانومول بر مول؛

$x_{NO,i}$ کسر مولی NO تیترنشده ابتدائي برحسب نانومول بر مول (رابطه ۲) می‌باشد.

۶-۲-۶ جریان NO را از سیستم خارج کنید یا موقتا آن را متوقف کرده و اجازه دهید ازون تیتر نشده به چندراهه خروجی بهمنظور اندازه‌گیری بهوسیله آنالیزور ازون، جریان یابد. کسر مولی ازون کالیبره شده، $x_{O_3,cal}$ ، برابر با مقداری است که بهوسیله NO در بند ۵-۲-۶ تیتر شد و با استفاده از رابطه ۴ بهدست می‌آید.

$$\left. \begin{aligned} x_{O_3,cal} &= x_{O_3,eq} \left(\frac{q_o + q_d + q_{NO}}{q_o + q_d} \right) \\ x_{O_3,cal} &= \left(1 - \frac{V_f}{V_i} \right) x_{NO,i} \left(\frac{q_o + q_d + q_{NO}}{q_o + q_d} \right) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

که در آن:

کسر مولی ازون کالیبراسیون، بر حسب نانومول بر مول می‌باشد.

یادآوری- گزینه دیگر جایگزین کردن جریان NO با جریان هوای صفر معادل است (بهوسیله تعویض گاز هوای صفر با کنترل‌کننده جریان NO، به آسانی انجام می‌شود). در این مورد کسر مولی نهایی ازون بهصورت آنچه که از رابطه ۳ در طول مرحله تیتراسیون NO (بند ۵-۲-۶) محاسبه شده است، باقی می‌ماند و نیازی به رابطه ۴ نیست.

۷-۲-۶ خروجی آنالیزور ازون را یادداشت کنید و در صورت لزوم زمان معین کنترل تنظیمات آنالیزور ازون محیطی را تا یک قرائت خروجی برابر یا نزدیک به غلظت ازون بهدست آمده از بند ۶-۲-۶ تغییر دهید. در صورتی که تنظیمات زمان معین و صفر مستقل نیستند بندهای ۳-۲-۶ تا ۶-۶۲ را تکرار کنید. در صورتی که تغییر زمان معین تنظیمات بهطور غیرقابل انتظاری از آخرین کالیبراسیون متفاوت است، پیشنهاد می‌شود که منبع این اختلاف را پیدا کرده و تصحیح کنید.

۸-۲-۶ جریان‌ها را در مقادیر تعیین شده در بندهای ۳-۲-۶ تا ۶-۲-۶ ثابت نگهدارید. تنظیمات مولد ازون را برای تولید غلظت‌های ازون، برای حداقل ۴ غلظت کمتر دیگر از ازون در محدوده بالایی موردنظر تنظیم کنید. قرائت‌های خروجی اندازه‌گیری شده آنالیزورها را یادداشت کنید و مطابق کالیبراسیون، کسرهای مولی NO و O₃ را محاسبه کنید.

۹-۲-۶ پس از این که آخرین کالیبراسیون ازون کامل شد، مولد ازون را درحالی که جریان NO متوقف است، خاموش کنید و قرائت‌های خروجی هوای صفر را بهوسیله آنالیزورهای NO و O₃ اندازه‌گیری کنید. در صورتی که قرائت‌های اولیه تا نهایی هوای صفر بهوسیله آنالیزور NO و O₃ از مشخصات انحراف صفر سازنده تجاوز می‌کند کل روش‌کار کالیبراسیون را تکرار کنید.

۱۰-۲-۶ قرائت‌های خروجی تصحیح شده آنالیزور ازون را در مقابل کسرهای مولی (یا غلظت‌های جرمی) محاسبه شده ازون در شرایط مرجع انتخاب شده از دما و فشار رسم کنید.

۱۱-۲-۶ تابع کالیبراسیون خطی آنالیزور ازون را با استفاده از آنالیز حداقل مربعات خطی تعیین کنید و شیب یا عامل پاسخ مناسب (به عنوان مثال بر حسب نانومول بر مول ولت یا میکروگرم بر مترا مکعب ولت)، عرض از مبدأ یا جبران صفر، خطاهای وابسته به آنها و ضریب همبستگی را گزارش کنید. تکرار این کالیبراسیون به منظور تخمین تکرارپذیری کالیبراسیون اختیاری می‌باشد.

۳-۶ دقت اندازه‌گیری

در صورت استفاده از کنترل کننده‌های جریان جرمی الکترونیکی، انتظار می‌رود که دقت اندازه‌گیری این روش کالیبراسیون برای تولید و اندازه‌گیری فوتومتری UV اتمسفرهای کالیبراسیون ازون کمتر از ۲٪ (با سطح اطمینان ۹۵٪) باشد.

۴-۶ عدم قطعیت اندازه‌گیری

تخمین زده شده است که عدم قطعیت اندازه‌گیری این روش ۴٪ ± از غلظت اندازه‌گیری شده بهتر باشد (با سطح اطمینان ۹۵٪).

۷ بیان نتایج

از پارامترهای اندازه‌گیری شده سیستم GPT استفاده کنید و غلظت ازون در چندراهه را در فشار مرجع استاندارد $101,325\text{ kPa}$ و دمای مرجع انتخاب شده با استفاده از رابطه ۴ محاسبه کنید. برای ازون در فشار $101,325\text{ kPa}$ یک کسر مولی از 1 nmol/mol در دمای 0°C برابر با $2,141\text{ }\mu\text{g/m}^3$ ، در دمای 20°C برابر با $1,995\text{ }\mu\text{g/m}^3$ و در دمای 25°C برابر با $1,962\text{ }\mu\text{g/m}^3$ می‌باشد.

۸ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید حداقل شامل اطلاعات زیر باشد:

۱-۸ ارجاع به این استاندارد ملی ایران

۲-۸ استناد به روش کالیبراسیون و استاندارد اندازه‌گیری NO با نضمam قابلیت ردیابی برای یک استاندارد اندازه‌گیری NO اولیه (بند ۳-۴ را بینید).

۳-۸ گزارش داده کالیبراسیون، نتایج، تاریخ و نام آزمون‌گر

۴-۸ گزارش هر گونه وضعیت غیرعادی که در طول کالیبراسیون با آن مواجه شدید.

پیوست الف

(اطلاعاتی)

ویژگی‌های پارامتر دستگاه تیتراسیون فاز گازی

الف-۱ محاسبه ویژگی پارامتر دینامیکی

یک واکنش کمی بین NO و O₃ در GPT، بهوسیله یک محفظه واکنش دارای حجم کافی بهمنظور اجازه دادن زمان کافی برای واکنش با اطمینان انجام می‌شود بهطوری که کمتر از ۱٪ کسر مولی ازون باقی‌مانده، باقی می‌ماند. مطالعات آزمایشگاهی مشخص کرده است که این زمانی اتفاق می‌افتد که مشخصه پارامتر دینامیکی GPT، P_r ، بر حسب میکرو مول بر مول ثانیه شرایط رابطه الف-۱ را دارا باشد:

$$P_r = t_{rc} x_{NO,rc} \quad (الف-۱)$$

که در آن:

زمان ماندن گازهای واکنش‌دهنده در محفظه واکنش، بر حسب ثانیه، تابع شرایط رابطه الف-۲:

$$t_{rc} = \frac{V_{rc}}{q_o + q_{NO}} \quad (60) \quad (الف-۲)$$

که در آن:

سرعت جریان استاندارد اندازه‌گیری NO، بر حسب سانتی‌مترمکعب بر ثانیه (بند ۴-۳):

سرعت جریان هوا در مولد ازون، بر حسب سانتی‌مترمکعب بر ثانیه؛

حجم محفظه واکنش، بر حسب سانتی‌متر مکعب؛

کسر مولی NO واکنش‌داده در محفظه واکنش بر حسب میکرومول بر مول که با استفاده از رابطه الف-۳ به دست می‌آید.

$$x_{NO,rc} = \frac{x_{NO,std} \cdot q_{NO}}{q_o + q_{NO}} \quad (الف-۳)$$

که در آن:

کسر مولی NO از استاندارد اندازه‌گیری NO رقیق نشده (بند ۴-۳)، بر حسب میکرومول بر مول می‌باشد.

الف-۲ تعیین مشخصات پارامتر دستگاه GPT

الف-۲-۱ روش کار

الف-۲-۱-۱ برای تعیین مشخصه پارامتر مناسب بهمنظور تنظیم یک سیستم GPT مطابق بندهای الف-۲-۱ تا الف-۲-۱۰ عمل کنید.

الف-۱-۲ یک سرعت جریان کل، q_t ، مناسب بر حسب سانتی متر مکعب بر ثانیه در چند راهه خروجی انتخاب کنید. این سرعت جریان به وسیله جریان‌های نمونه مورد نیاز به وسیله آنالیزور متصل به چند راهه به علاوه حداقل٪ ۱۰ جریان اضافی برای خروج تعیین می‌شود.

الف-۲-۱ یک حجم مناسب، V_{rc} ، برای محفظه واکنش انتخاب کنید. معمولاً این حجم در محدوده 100 cm^3 تا 500 cm^3 است.

الف-۲-۲ یک استاندارد اندازه‌گیری NO (بند ۳-۴) در محدوده حدود $10 \text{ to } 100 \mu\text{mol/mol}$ از NO در نیتروژن انتخاب کنید.

الف-۲-۳ مقدار $x_{NO,max}$ را به عنوان حداکثر کسر مولی NO که در چند راهه خروجی موردنیاز است، بر حسب میکرومول بر مول تخمین بزنید. این مقدار باید تقریباً٪ ۱۰ از محدوده بالایی حد غلظت ازون موردنیاز در کالیبراسیون GPT آنالیزور ازون بزرگ‌تر باشد. سرعت جریان متناظر استاندارد اندازه‌گیری NO (بند ۳-۴)، q_{NO} ، را با استفاده از رابطه الف-۴ تعیین کنید.

$$q_{NO} = \frac{x_{NO,max} q_t}{x_{NO,std}} \quad (\text{الف-۴})$$

الف-۳-۱ حداکثر سرعت جریان قابل قبول، $q_{o,max}$ ، در مولد ازون را بر حسب سانتی متر مکعب بر ثانیه به وسیله جایگزینی پارامتر P_r با ۱۶۵ در معادله الف-۱ و حل آن برای q_o با استفاده از روابط الف-۱ تا الف-۳ محاسبه کنید، رابطه حاصل به صورت رابطه الف-۵ است:

$$q_{o,max} = \left(\frac{x_{NO,std} q_{NO} V_{rc}}{165} \right) - q_{NO} \quad (\text{الف-۵})$$

هر مقداری کمتر از $q_{o,max}$ ممکن است برای q_o در روش کار GPT انتخاب شود.

الف-۳-۲ از شرایط الف-۲ برای بررسی این که t_{rc} کمتر از ۶۰ ثانیه است، استفاده کنید.

الف-۴-۱ سرعت جریان هوای رقیق‌کننده، q_d ، را بر حسب سانتی متر مکعب بر ثانیه با استفاده از رابطه الف-۶ محاسبه کنید.

$$q_d = q_t - q_o - q_{NO} \quad (\text{الف-۶})$$

الف-۴-۲ کسر مولی NO واکنش دهنده در محفظه واکنش را از رابطه الف-۳ محاسبه کنید.

الف-۴-۳ مشخصه پارامتر دینامیکی GPT را با استفاده از رابطه الف-۱ محاسبه کرده و بررسی کنید که P_r بزرگ‌تر از $165 \mu\text{mol/mol.s}$ است.

الف-۲-۲ نمونه محاسبات

مثال از شرایط و پارامترهای زیر استفاده کرده است:

الف- یک سرعت جریان نمونه در آنالیزور ازون برابر با $35 \text{ cm}^3/\text{s}$ است.

ب- خروجی NO از سیستم GPT به وسیله آنالیزور کمی‌لومینسانس NO با یک سرعت جريان نمونه برابر با $15 \text{ cm}^3/\text{s}$ اندازه‌گيري شده است.

پ- محدوده کالیبراسیون از $\mu\text{mol/mol}$ تا $500 \mu\text{mol/mol}$ ازون می‌باشد.
حداقل سرعت جريان کل مورد نیاز در چندراهه خروجی، q_o ، برحسب سانتی‌متر مکعب بر ثانیه به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$q_o = 35 + 15 + 5 = 55$$

که در آن:

عدد ۵ برابر با مقدار سرعت جريان NO اضافی جبران‌کننده است.

اجازه دهید فرض کنیم که یک محفظه واکنش شیشه‌ای با حجم $V_{rc} = 150 \text{ cm}^3$ انتخاب شده است و این- که یک سیلندر استاندارد اندازه‌گيري NO با کسر مولی $x_{NO, std}$ برابر با ۰.۵۰ میکرومول NO بر مول نیتروژن، در دسترس است.

اجازه دهید ابتدا سرعت جريان NO مورد نیاز برای تیترکردن حداقل ازون (محدوده بالایی حد کالیبراسیون ازون که برابر با $500 \mu\text{mol/mol}$ است) به علاوه٪ ۱۰ (NO اضافی)، برحسب مترمکعب بر ثانیه را محاسبه کنیم:

$$q_{NO} = \frac{0.550 \times 55}{50} = 0.605$$

q_{NO} ، برحسب سانتی‌متر مکعب بر ثانیه را با استفاده از رابطه الف-۵ محاسبه کنید:

$$q_{o,max} = \left(\frac{50 \times 0.605 \times 150}{165} \right)^{0.5} - 0.605 = 5.244 - 0.605 = 4.639$$

همچنین اجازه دهید سرعت جريان، q_o ، را $4.5 \text{ cm}^3/\text{s}$ انتخاب کنیم.

سرعت جريان رقیق‌کننده مورد نیاز، q_d ، را برحسب سانتی‌متر مکعب بر ثانیه محاسبه کنید:

$$q_d = 55 - 4.5 - 0.605 = 49.9$$

کسر مولی NO واکنش‌دهنده، $x_{NO, rc}$ ، برحسب میکرومول بر مول به صورت زیر به دست می‌آید:

$$x_{NO, rc} = \frac{50 \times 0.605}{4.5 + 0.605} = 5.925$$

زمان ماندن گازهای واکنش‌دهنده در محفظه واکنش، t_{rc} ، برحسب ثانیه برابر است با:

$$t_{rc} = \frac{150}{4.5 + 0.605} = 29.4$$

در نهایت مشخصه پارامتر دینامیکی GPT، P_r ، برحسب میکرو مول بر مول ثانیه به صورت زیر به دست می‌آید:

$$P_r = 5.925 \times 29.4 = 174.2$$

یادآوری- محاسبات قبلی فقط به عنوان یک سرمشق بوده و ادغام دیگری از غلظت و جريان امکان‌پذیر است و به شرطی می‌توان از آن‌ها استفاده کرد که $P_r < 165 \mu\text{mol/mol.s}$ و زمان ماندن $t_{rc} > 60\text{s}$ باشد.