



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۲۰۹۳۳

چاپ اول

۱۳۹۳

INSO

20933

1st.Edition

2015

اندازه‌گیری مقدار نیتروژن دی‌اکسید موجود
در اتمسفر (واکنش گریس - سالتزمن)

**Determination of Nitrogen Dioxide
Content of the Atmosphere (Griess-
Saltzman Reaction)**

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، 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 (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 استاندارد 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) 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 آن ها اعطا و بر عملکرد آن ها نظارت می کند. ترویج دستگاه بین المللی یکاها، 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 Metrologie Legale)

4 - Contact point

5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

«اندازه‌گیری مقدار نیتروژن دی‌اکسید موجود در اتمسفر (واکنش گریس - سالتزمن)»

رئیس:

گودرزی، علی
(دکتری مهندسی محیط زیست)

سمت و/یا نمایندگی

هیات علمی جندی شاپور

دبیر:

حاتمی، امیر
(دکتری شیمی)

مدیرعامل شرکت پرشیا پژوهش

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

آثشی، مژگان

(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس آزمایشگاه اداره کل محیط زیست
خوزستان

آذریان، علی‌رضا

(فوق لیسانس مهندسی محیط زیست)

کارشناس مسئول آزمایشگاه هوا اداره کل
محیط زیست خوزستان

ارزانی، بهاره

(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

گل محمدی قانع، حامد

(فوق لیسانس شیمی)

هیات علمی جهاددانشگاهی خوزستان

طاهری، معصومه

(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

محمدجعفری، سعیده

(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

ملتجی، جلال

(فوق لیسانس مهندسی محیط زیست)

کارشناس مسئول بهداشت حرفه‌ای معاونت
بهداشت دانشگاه جندی شاپور

کارشناس شرکت خوزستان پژوهش گستر
بردیا

مکوندی، علی
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس تدوین اداره استاندارد خوزستان

مهرمولایی، فاطمه
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت زرگستر روپینا

نقدی، تینا
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

ویسی، مریم
(فوق لیسانس شیمی)

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
ه	پیش گفتار
و	مقدمه
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصطلاحات و تعاریف
۲	۴ اصول آزمون
۲	۵ مزاحمت‌ها
۳	۶ وسایل
۵	۷ مواد و/ یا واکنشگرها
۶	۸ نمونه‌برداری
۶	۹ کالیبراسیون و استانداردسازی
۷	۱۰ روش انجام آزمون
۹	۱۱ محاسبات
۹	۱۲ دقت و انحراف
۱۱	۱۳ گزارش آزمون
۱۲	پیوست الف (اطلاعاتی) کتاب‌نامه

پیش گفتار

استاندارد " اندازه گیری مقدار نیتروژن دی اکسید موجود در اتمسفر (واکنش گریس- سالتزمن)" که پیش نویس آن در کمیسیون های مربوط توسط شرکت پرشیا پژوهش تهیه و تدوین شده است و در شصت و یکمین اجلاس کمیته ملی استاندارد محیط زیست مورخ ۱۳۹۳/۱۲/۱۶ 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 می شود .

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

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

÷, Nitrogen Dioxide Content of the Atmosphere (Griess- Saltzman Reaction)

اندازه‌گیری مقدار نیتروژن دی‌اکسید موجود در اتمسفر (واکنش گریس - سالتزمن)

هشدار- در این استاندارد تمام موارد ایمنی نوشته نشده است. در صورت وجود چنین مواردی مسئولیت برقراری شرایط ایمنی و سلامتی مناسب و تعیین قابلیت اجرای محدودیت‌ها قبل از استفاده بر عهده کاربر این استاندارد است.

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، تعیین روشی دستی برای اندازه‌گیری نیتروژن دی‌اکسید (NO_2) موجود در اتمسفر در گستره $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ تا $10000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.002 قسمت در میلیون حجمی^۱ تا 5 قسمت در میلیون حجمی) در هنگام نمونه‌برداری با استفاده از بطری‌های نمونه‌گیری حباب‌ساز با نوک متخلخل^۲ است.

این استاندارد برای غلظت‌های NO_2 بیشتر از $10 \text{ mg}/\text{m}^3$ (5 قسمت در میلیون حجمی)، که در اتمسفرهای صنعتی، دودکش مشعل‌های گازی یا خروجی‌های خودرو به کار رفته و همچنین برای نمونه‌های حاوی مقدار نسبتاً زیاد گوگرد دی‌اکسید کاربرد ندارد. در چنین مواردی به کارگیری روش‌های دیگر توصیه می‌شود. برای مثال به استاندارد ASTM D1608 مراجعه شود.

در یک نرخ جریان $0.4 \text{ l}/\text{min}$ بیشینه دوره نمونه‌برداری 60 دقیقه است.

نیتروژن دی‌اکسید نقش مهمی در واکنش‌های مبتنی بر تشکیل مه‌دود فتوشیمیایی ایفا می‌کند و در غلظت‌های بالاتر از حد مجاز برای سلامت، زراعت، بینایی مضر است.

در فرایندهای احتراق مقادیر قابل توجهی از نیتریک اکسید (NO) ممکن است به وسیله احتراق اکسیژن و نیتروژن اتمسفری تولید شود؛ در دماهای محیط، NO می‌تواند به وسیله اکسیژن و دیگر اکسیدکننده‌های اتمسفری به NO_2 تبدیل شود. همچنین ممکن است نیتروژن دی‌اکسید از فرآیندهایی که در آن از نیتریک اسید، نترات‌ها، مواد منفجره و جوشکاری استفاده می‌شود، تولید شود.

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 مدارکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن مورد نظر 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:

۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۸، آب- مورد مصرف در آزمایشگاه تجزیه- ویژگی‌ها و روش‌های آزمون

2-2 ASTM D1071, Test Methods for Volumetric Measurement of Gaseous Fuel Samples

1- ppm(v)

2- Fritted-tip bubblers

- 2-3 ASTM D1356, Terminology Relating to Sampling and Analysis of Atmospheres
- 2-4 ASTM D1357, Practice for Planning the Sampling of the Ambient Atmosphere
- 2-5 ASTM D1608 Test Method for Oxides of Nitrogen in Gaseous Combustion Products (Phenol-Disulfonic Acid Procedures)
- 2-6 ASTM D3195, Practice for Rotameter Calibration
- 2-7 ASTM D3609, Practice for Calibration Techniques Using Permeation Tubes
- 2-8 ASTM D3631, Test Methods for Measuring Surface Atmospheric Pressure
- 2-9 ASTM E1, Specification for ASTM Liquid-in-Glass Thermometers¹
- 2-10 ASTM E128 Test Method for Maximum Pore Diameter and Permeability of Rigid Porous Filters for Laboratory Use

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد اصطلاحات و تعاریف تعیین شده در استاندارد ASTM D1356 به کار می‌رود.

۴ اصول آزمون

NO₂ به وسیله واکنشگری که رنگ آزو تشکیل می‌دهد، جذب شده و یک رنگ قرمز-بنفش در مدت ۱۵ دقیقه ایجاد می‌شود که شدت آن با استفاده از روش اسپکتروفتومتری در طول موج ۵۵۰ nm اندازه‌گیری می‌شود.

۵ مزاحمت‌ها

۱-۵ نسبت ۱۰ برابر گوگرد دی‌اکسید (SO₂) به NO₂ مزاحمتی ایجاد نمی‌کند. نسبت ۳۰ برابر به آرامی رنگ محلول را کم‌رنگ می‌کند. افزودن استون به واکنشگر، کم‌رنگ شدن را با تشکیل یک فرآورده افزایشی موقت با SO₂ به تاخیر می‌اندازد. این کار اجازه قرائت شدت رنگ در فاصله زمانی ۴ ساعتی تا ۵ ساعتی (به جای ۴۵ دقیقه مورد نیاز بدون استون) را بدون اتلاف قابل توجه می‌دهد.

۲-۵ نسبت ۵ برابر ازون به NO₂ باعث ایجاد مزاحمت کمی خواهد شد که بیشینه اثر آن در حدود ۳ ساعت اتفاق می‌افتد. در این حالت واکنشگر یک ته‌رنگ نارنجی ملایم به خود می‌گیرد.

۳-۵ پروکسی استیل نیترات (PAN)^۱ می‌تواند یک تغییر رنگ در واکنشگر جذب کننده^۳ ایجاد کند. با این حال در هوای معمولی محیط، غلظت PAN بسیار کم است و هیچ‌گونه خطای قابل توجهی در اندازه‌گیری NO₂ ایجاد نمی‌کند.

۴-۵ مزاحمت‌ها ممکن است از دیگر نیتروژن اکسیدها و گازهای دیگری که ممکن است در هوای آلوده پیدا شوند، منشأ بگیرد.

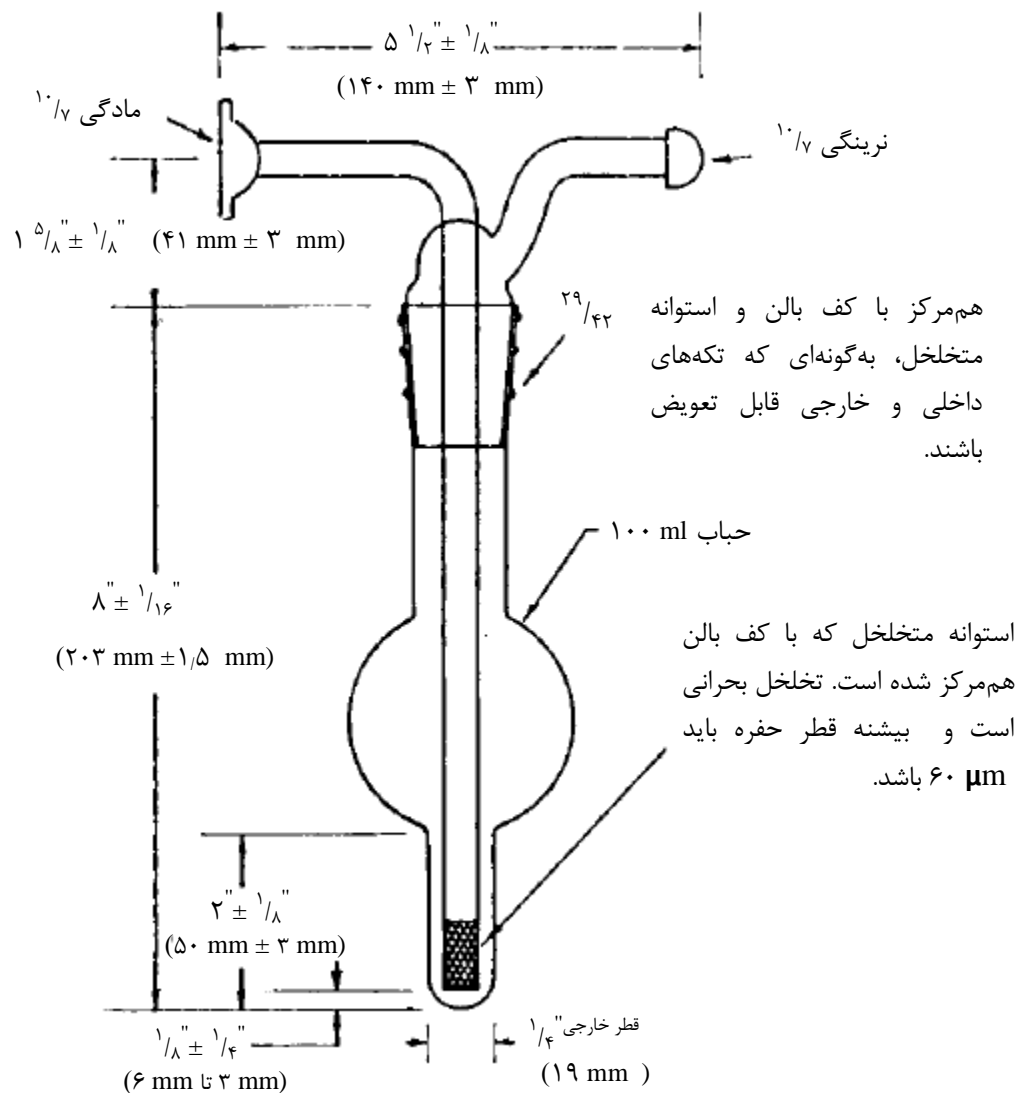
۱- استاندارد ملی ایران شماره ۱۳۴۷ جهت بهره‌برداری موجود است.

1-Peroxyacetyl nitrate
3- Absorbing reagent

۶ وسایل

۱-۶ پراب^۱ نمونه برداری، یک لوله شیشه‌ای یا (ترجیحاً) تترا فلئورو اتیلن (TFE) فلئوروکربن با قطر ۶ mm تا ۱۰ mm مجهز به یک لایه جاذب در جهت ورودی (به شکل قیف یا نوک دار). بهتر است که حجم مرده سیستم در حداقل مقدار نگه داشته شود تا از اتلاف NO₂ بر روی سطوح وسایل جلوگیری شود.

۲-۶ جاذب^۲، یک ظرف نمونه‌گیری حباب ساز تماماً شیشه‌ای با یک توری دارای بیشینه قطر حفره ۶۰ μm، مشابه آنچه در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- ظرف نمونه‌گیری متخلخل حباب‌ساز برای نمونه‌برداری نیتروژن دی‌اکسید

- 1- Probe
- 2-Tetra fluoro ethylene
- 3- Absorber

۶-۲-۱ تخلخل^۱ ظرف نمونه‌گیری متخلخل حباب‌ساز و نیز نرخ جریان نمونه‌برداری، کارایی جذب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. یک کارایی بالای ۹۵٪ می‌تواند با یک نرخ جریان ۰/۴ l/min یا کم‌تر و بیشینه قطر حفره ۶۰ μm مورد انتظار باشد. توری‌هایی که بیشینه قطر حفره آن‌ها کم‌تر از ۶۰ μm است، کارایی بالاتری خواهند داشت اما یک افت فشار غیرمعمول برای نمونه‌برداری ضروری خواهد بود. توری‌هایی با قطر درشت^۲ کارایی‌های کمتری دارند.

۶-۲-۲ تخلخل یک جاذب را مطابق استاندارد E128 اندازه‌گیری کنید. اگر منافذ توری بسته شود یا به‌طور چشمی غیر قابل رویت شوند، آن را با دقت با مخلوطی از کرومیک اسید - سولفوریک اسید غلیظ تمیز کنید و به‌خوبی با آب بشویید و بیشینه قطر حفره را مجدداً تعیین کنید.

هشدار- این واکنشگر را در سیستم فاضلاب تخلیه نکنید.

۶-۲-۳ ظرف نمونه‌گیر حباب‌ساز را کاملاً با آب بشویید و قبل از استفاده اجازه دهید خشک شود.

۶-۳ حذف‌کننده بخار^۳ یا لوله خشک‌کننده گاز، پرشده با ذغال فعال یا سود - آهک که برای جلوگیری از آسیب به جریان‌سنج و پمپ استفاده می‌شود.

۶-۴ وسیله سنجش هوا، یک جریان‌سنج با سطح متغیر^۴، از جنس شیشه و کالیبره شده یا وسیله سنجش گاز خشک مجهز به یک نشان‌گر جریان با قابلیت اندازه‌گیری درست جریان ۰/۴ l/min.

۶-۵ دماسنج، دماسنج ASTM 33C، که الزامات استاندارد ASTM E1 را برآورده کند، برای اکثر کاربردهای این استاندارد مناسب است.

۶-۶ فشارسنج، با اندازه‌گیری درست ۶۷۰ Pa، مطابق استاندارد ASTM D3631.

۶-۷ پمپ هوا، یک پمپ مکند با قابلیت مکش جریان نمونه موردنیاز در فاصله‌های زمانی حداکثر ۶۰ دقیقه مناسب است.

۶-۸ اسپکتروفتومتر یا رنگ‌سنج، وسیله‌ای مناسب برای اندازه‌گیری شدت جذب در طول موج ۵۵۰ nm، با لوله‌ها یا سل^۵های درپوش‌دار. پهنای نوار طول موج برای این اندازه‌گیری بحرانی نیست.

۶-۹ کرومومتر یا زمان‌سنج

1- Porosity
2- Coarser frits
3- Mist
4 -Variable- area
5- Cuvette

۷ مواد و/یا واکنشگرها

به جز موارد مشخص شده در این استاندارد در همه آزمون‌ها باید از واکنشگرهای خالص شیمیایی استفاده شود. درجات دیگر می‌توانند مشروط بر دارا بودن خلوص به اندازه کافی بالا و بدون کاهش درستی اندازه‌گیری استفاده شوند.

۷-۱ آب، به غیر از موارد ذکر شده باید فقط از آب یون‌زدایی شده و آب واکنشگر درجه ۱ یا ۲ مطابق استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۸ استفاده شود. آب باید عاری از نیتريت باشد.

۷-۲ واکنشگر جذب‌کننده، ۵ g از سولفانيليك اسيد بدون آب (یا ۵/۵ g سولفانيليك اسيد يك آبه) را در تقريباً يك ليتر آب حاوی ۱۴۰ ml استيك اسيد گلاسيال حل کنید. حرارت دادن آرام به منظور سرعت بخشیدن به فرایند، مجاز است. ۲۰ ml از محلول ذخیره ۰/۱٪ از N-(۱-نفتیل)-اتیلن دی‌آمین دی‌هیدروکلرید و ۱۰ ml استون به مخلوط خنک شده اضافه کنید. تا حجم ۱ l رقیق کنید. چنانچه محلول در یک بطری قهوه‌ای رنگ که درپوش آن به‌خوبی بسته شده و در یخچال نگهداری شود، به‌مدت چندماه پایدار خواهد ماند. واکنشگر جذب‌کننده باید قبل از استفاده به دمای محیط برسد. در طول آماده‌سازی و استفاده از تماس طولانی با هوا اجتناب کنید، چون موجب بی‌رنگ شدن واکنشگر به‌دلیل جذب NO_2 می‌شود.

۷-۳ محلول ذخیره N-(۱-نفتیل)-اتیلن دی‌آمین دی‌هیدروکلرید، محلول با غلظت ۰/۱٪، ۰/۱ g از واکنشگر را در ۱۰۰ ml آب حل کنید. چنانچه محلول در یک بطری قهوه‌ای رنگ که درپوش آن به‌خوبی بسته شده و در یخچال نگهداری شود، به‌مدت چند ماه پایدار خواهد ماند (به‌طور جایگزین، مقادیر از قبل وزن شده واکنشگر جامد را می‌توان نگهداری کرد).

۷-۴ سدیم نیتريت، محلول استاندارد (۰/۰۲۴۶ g/l)، ۱ ml از محلول کاری سدیم نیتريت (NaNO_2)، رنگی معادل با رنگ ۲۰ μg از NO_2 در ۱ l هوا در فشار ۱۰۱ kPa و دمای 25°C ایجاد می‌کند (به بند ۹-۱ مراجعه شود). این محلول را بلافاصله قبل از استفاده، به‌وسیله رقیق کردن از یک محلول ذخیره حاوی ۲/۴۶ g از جامد گرانولی با درجه واکنشگر در هر لیتر، تازه تهیه کنید. محلول ذخیره به مدت ۹۰ روز در دمای اتاق و به‌مدت یک سال در یک بطری قهوه‌ای رنگ و در شرایط نگهداری در یخچال پایدار است.

۷-۵ وسیله با غشای تراوا نسبت به NO_2 ، با یک نرخ تراوایی ۰/۱ $\mu\text{g}/\text{min}$ تا ۰/۲ $\mu\text{g}/\text{min}$

۸ نمونه‌برداری

۸-۱ روش کار نمونه‌برداری در بند ۱۰ شرح داده می‌شوند. ترکیب‌های مختلفی از نرخ‌های نمونه‌برداری و زمان ممکن است برای برآورده کردن نیازهای ویژه انتخاب شود اما حجم‌های نمونه و نرخ‌های جریان هوا باید به‌گونه‌ای تنظیم شود تا رابطه خطی بین جذب و غلظت در گستره دینامیکی حفظ شود.

۲-۸ برای مشاهده راهنمایی‌های نمونه‌برداری به استاندارد ASTM D1357 مراجعه شود.

۹ کالیبراسیون و استانداردسازی

۱-۹ تجهیزات نمونه‌برداری

۱-۱-۹ جریان‌سنج، جریان‌سنج را قبل از استفاده، مطابق استاندارد ASTM D3195 کالیبره کنید.

۲-۱-۹ سنج‌گاز، سنج‌گاز را قبل از استفاده، مطابق استاندارد ASTM D1071 کالیبره کنید.

۲-۹ آنالیز

۱-۲-۹ روش کار پیشنهادی

۱-۱-۲-۹ روش کار پیشنهادی برای آماده‌سازی استانداردهای کالیبراسیون براساس به‌کارگیری وسایل دارای غشای تراوایی است. آنالیز غلظت‌های معلوم، منحنی‌های کالیبراسیونی ارائه می‌دهد که تمامی شرایط عملیاتی انجام شده در طول نمونه‌برداری و روش کارهای تجزیه‌ای را هم‌زمان در بر می‌گیرد.

۲-۱-۲-۹ استفاده از وسایل شرح داده شده در استاندارد ASTM D3609 یک جریان‌گاز با غلظت معلوم را تولید می‌کند. آن را مطابق بند ۱۰-۱، در پنج زمان مختلف نمونه‌برداری کنید، زمان‌های نمونه‌برداری را تنظیم کنید تا مقدار NO_2 در هر محلول نمونه جمع‌آوری شده، گستره‌ی دینامیکی روش را پوشش دهد. هر نمونه را مطابق بند ۱۰-۲ آنالیز کنید و با استفاده از آنالیز رگرسیون به روش حداقل مربعات، یک منحنی کالیبراسیون آماده کنید. معکوس^۱ شیب خط را تعیین کنید و آن را به‌عنوان K ، حجم NO_2 ، برحسب میکرولیتر با عرض از مبدأ در جذب ۱٫۰ مشخص کنید.

۲-۲-۹ روش کار جایگزین

۱-۲-۲-۹ استانداردسازی براساس مشاهده عملی است که ۰٫۸۲ مول از NaNO_2 رنگی مشابه یک مول NO_2 ایجاد می‌کند. ۱ ml از محلول استاندارد کاری حاوی $24.6 \mu\text{g}$ از NaNO_2 است. از

آن جایی که وزن مولکولی NaNO_2 ، 69.1 g mol^{-1} است، که معادل با $20 \mu\text{g}$ $\left(\frac{46.0}{0.82}\right) \times \left(\frac{24.6}{69.1}\right)$ نیتروژن دی اکسید است.

۲-۲-۲-۹ برای شرایط استاندارد معمولی که در فشار ۱۰۱ kPa و دمای ۲۵ °C انجام می‌گیرند، حجم مولی گاز ۲۴/۴۷ l است. این شرایط به شرایط استاندارد برای تجهیزات کار با هوای ۱۰۱ kPa، دمای ۲۵ °F (۲۱/۱ °C) و رطوبت نسبی ۵۰٪، بسیار نزدیک است، که در آن حجم مولی گاز ۲۴/۴۷ l یا ۱/۲٪ بیشتر است. به‌طور معمول تصحیح حجم نمونه به این شرایط استاندارد، اهمیت اندکی دارد و ممکن است در نظر گرفته نشود اما برای بیش‌ترین انحراف، ممکن است به‌وسیله معادله گاز کامل انجام شود.

۳-۲-۲-۹ مقادیر درجه‌بندی شده‌ای از محلول NaNO_2 را تا حداکثر ۱ ml (به‌درستی اندازه‌گیری شده در یک پی‌پت مدرج یا یک بورت کوچک) به یک مجموعه از بالن‌های حجم‌سنجی ۲۵ ml انتقال دهید و با واکنشگر جذب‌کننده تا خط نشانه رقیق کنید. هم بزنیید و اجازه دهید ۱۵ دقیقه بماند تا ظهور رنگ کامل شود و در نهایت جذب را بخوانید (مطابق بند ۱۰-۲)

۱-۳-۲-۲-۹ در صورتی که اندازه‌گیری‌ها به‌دقت انجام شود، نتایج خوبی را می‌توان با این حجم‌های کوچک محلول استاندارد به‌دست آورد. به‌جای حجم ۱۰ ml مورد استفاده برای نمونه‌ها، محلول‌های کالیبراسیون را به حجم کلی ۲۵ ml برسانید که درستی افزایش یابد.

۲-۳-۲-۲-۹ جذب محلول‌های استاندارد را در مقابل میکروگرم‌های NO_2 در هر میلی‌لیتر از واکنشگر جذب کننده رسم کنید. نمودار از قانون بیر^۲ تبعیت می‌کند. ضریب استانداردسازی، K، را مطابق بند ۱-۲-۹-۱ بیابید.

۱۰ روش انجام آزمون

۱-۱۰ مجموعه را به‌صورت نشان داده شده در شکل ۲، یک پراب نمونه‌برداری (اختیاری)، جاذب دارای نوک متخلخل، حذف‌کننده بخار یا تله^۳، جریان‌سنج و پمپ نصب کنید. اختلاف فشار و دما را از دما و فشار اتمسفری اندازه‌گیری کنید به طوری که بتوان تصحیحات را برای حجم گاز اعمال کرد. جریان‌سنج را از افشانه^۴ و گرد و خاک حفاظت کنید. از اتصالات شیشه سنباده‌ای استفاده کنید. در صورتی که طول اتصالات حداقل باشد، می‌توان از اتصالات شیشه‌ای نوک به نوک^۵ با لوله‌کشی وینیلی نیز استفاده کرد.

۲-۱۰ ۱۰/۰ ml از واکنشگر جذب‌کننده را با استفاده از پی‌پت به داخل یک ظرف نمونه‌گیری حباب‌ساز متخلخل خشک منتقل کنید. یک نمونه هوا را از میان آن در یک نرخ ۰/۴ l/min، در مدت زمان به‌اندازه کافی طولانی برای ظهور رنگ نهایی (حدود ۱۰ دقیقه تا ۶۰ دقیقه) مکش کنید. توجه کنید که کل حجم هوا نمونه‌برداری شود. دما و فشار هوا را اندازه‌گیری و ثبت کنید. بعد از استفاده از ظرف نمونه‌گیری حباب‌ساز، آن

1- Air-Handling equipments

2-Beer's law

3- Trap

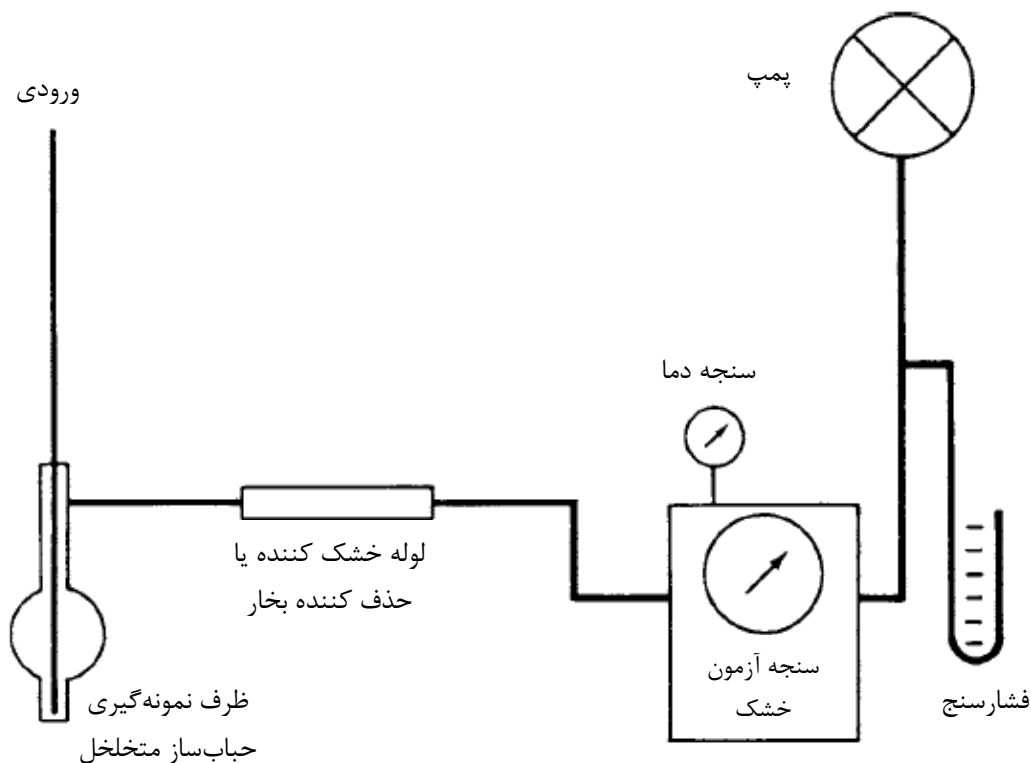
4- Spray

5- Butt to butt

را به خوبی با آب شسته و خشک کنید. اگر نوک متخلخل به صورت چشمی غیر قابل رویت شود، آن را مطابق روش کار بند ۶-۲-۲ تمیز کنید.

۳-۱۰ بعد از نمونه برداری، ظهور رنگ قرمز- بنفش در مدت ۱۵ دقیقه در دمای محیط کامل می شود. آن را به یک سل در پوش دار منتقل کرده و در یک اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۵۰ nm قرائت کنید. جذب شاهد واکنشگر را از جذب نمونه کم کنید.

۴-۱۰ رنگ های خیلی تیره را می توان برای قرائت به طور کمی با واکنشگر جذب کننده استفاده نشده^۱ رقیق کرد. سپس جذب اندازه گیری شده را در ضریب رقت ضرب کنید.



شکل ۲- ترتیب نمونه برداری

۱۱ محاسبات

۱-۱۱ حجم هوا، حجم هوای نمونه برداری شده به حجم در شرایط استاندارد 25°C و 101.1 kPa (1 atm) را با استفاده از رابطه ۱ تبدیل کنید:

$$V_R = [V \times P / 101.3] \times [298.15 / T] \quad (1)$$

که در آن :

V_R	حجم هوای نمونه برداری شده در شرایط استاندارد، بر حسب لیتر؛
V	حجم هوای نمونه برداری شده در شرایط محیط، بر حسب لیتر؛
P	میانگین فشار اتمسفری محیط، بر حسب کیلو پاسکال؛
T	میانگین دمای اتمسفری محیط، بر حسب کلوین؛
101 .3	فشار اتمسفر استاندارد، بر حسب کیلو پاسکال ؛
298 .15	دمای اتمسفر استاندارد، بر حسب کلوین.

۱۱-۲ غلظت NO_2 موجود در نمونه را با استفاده از رابطه ۲ محاسبه کنید:

$$\text{مقدار } \text{NO}_2 \text{ بر حسب } \mu\text{g/m}^3 = (K \times 10^3 \times v) / V \quad (2)$$

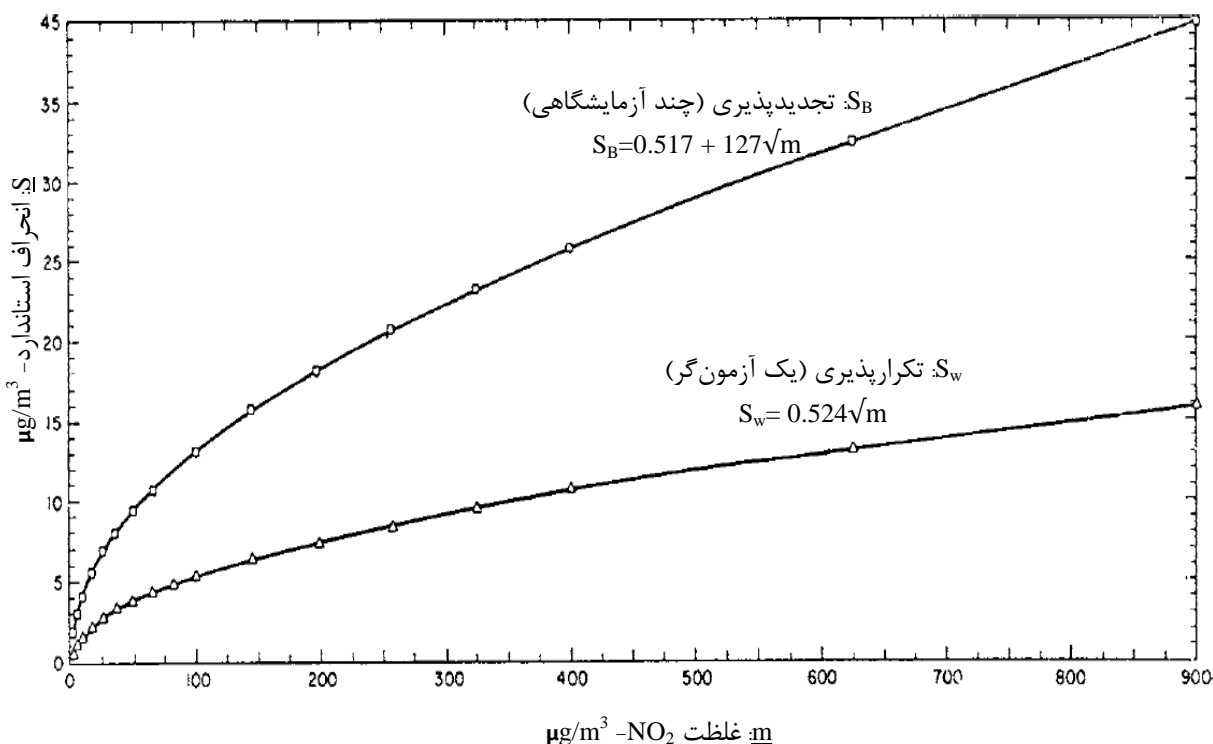
که در آن :

K	ضریب استانداردسازی (میکرو گرم های NO_2 در هر میلی لیتر از محلول جذب کننده بر جذب)؛
V_r	حجم هوای نمونه برداری شده در شرایط محیط، بر حسب لیتر (مطابق بند ۱۱-۱)؛
10^3	ضریب تبدیل لیتر به متر مکعب؛
v	حجم واکنشگر جذب کننده، بر حسب میلی لیتر می باشد.

۱۲ دقت و انحراف^۱

۱۲-۱ اطلاعات موجود در این بند، از داده های جمع آوری و آنالیز شده به عنوان قسمتی از "آستانه پروژه"^۲ ASTM، گرفته شده است.

1- Bias
2- Project



شکل ۳- تکرارپذیری و تجدیدپذیری

۱۲-۲ تکرارپذیری (آزمون گر منفرد)

انحراف استاندارد نتایج به دست آمده توسط آزمون گر منفرد بر روی نمونه‌های جداگانه از همان جریان هوای عبوری^۱ است که در شکل ۳ به صورت تابعی از مقدار میانگین NO₂ تعیین شده، نشان داده شده است. گستره داده‌های مورد استفاده ۱۰ µg/m³ تا ۴۰۰ µg/m³ است. توصیه می‌شود که اگر آنالیزهای تکراری بیش‌تر از ۲/۸۹ برابر انحراف استاندارد تکرارپذیری با هم اختلاف داشتند، مشکوک (با سطح اطمینان ۹۵٪) در نظر گرفته شوند.

۱۲-۳ تجدیدپذیری (چند آزمایشگاهی)

انحراف استاندارد آنالیزهای منفرد که توسط آزمون‌گرها در آزمایشگاه‌های مختلف بر روی نمونه‌هایی که به‌طور جداگانه از جریان هوای عبوری گرفته شده، به دست آمده که در شکل ۳ در مقابل مقدار میانگین NO₂ تعیین شده، رسم شده است. گستره داده‌های مورد استفاده ۱۶ µg/m³ تا ۴۰۰ µg/m³ است. توصیه می‌شود در صورتی که مقادیر تکراری بیش‌تر از ۲/۸۱ برابر انحراف استاندارد تجدیدپذیری با هم اختلاف داشتند، مشکوک (با سطح اطمینان ۹۵٪) در نظر گرفته شوند.

۱۲-۴ انحراف

اگرچه اندازه‌گیری انحراف برای تولید داده‌هایی که انحراف این روش را شرح می‌دهند طراحی شده است، اما بیان قابل کاربرد عمومی در مورد انحراف را نمی‌توان ایجاد کرد. جدول ۱ میانگین انحراف به دست آمده در هر

کدام از سه محل مورد استفاده در طول برنامه آزمون بین آزمایشگاهی را ارائه می‌دهد. روش ارزیابی انحراف شامل افزودن یک مقدار معلوم گاز NO₂ به یک جریان نمونه است و درصد بازیابی را بر اساس آنالیزهای هم‌زمان نمونه‌های "اسپایک" و "غیر اسپایک" تعیین می‌کند. انحراف، اختلاف بین بازیابی تعیین شده و ۱۰۰٪ است.

۵-۱۲ روش تعیین انحراف فقط آن خطاهایی را آشکار می‌کند که متناسب با سطح NO₂ هستند، خطاهای ثابت در طی فرآیند تفریق حذف می‌شوند. خطاهای ثابت باید به مزاحمت‌ها مربوط باشند. به همین دلیل، انحراف به‌جای واحدهای مطلق، برحسب درصد بیان می‌شود.

۶-۱۲ بر اساس داده‌های موجود در جدول ۱، واضح است که انحراف به‌دست آمده در منهتن (NY)، به مقدار قابل توجهی بالاتر از انحراف به دست آمده در لوس آنجلس (CA) یا بلومینگتون (IL) است. این اختلاف موجود در انحراف، به دلیل آن نیست که میانگین غلظت NO₂ یافت شده در منهتن بیش‌تر از مقادیر آن در دو مکان دیگر است (مرجع ۴). اختلاف در انحراف ممکن است توسط دیگر مواد مزاحم مانند NO یا نیتروژن اکسیدهای دیگر ایجاد شده باشد. اما این داده‌ها به تنهایی قطعیت ندارند.

جدول ۱- انحراف یافت شده در اندازه‌گیری NO₂ در طول آستانه پروژه

مکان	میانگین انحراف	درجه آزادی	میانگین NO ₂ اندازه‌گیری شده	عدم قطعیت میانگین (با سطح اطمینان ۹۵٪)
لس آنجلس (CA)	+۱۱٪	۸۶	۱۵۰ µg/m ³	±۱۰٪
بلومینگتون (IN)	-۱۱٪	۸۲	۵۰ µg/m ³	±۱۰٪
نیویورک (NY)	+۳۵٪	۷۰	۲۱۰ µg/m ³	±۱۰٪

۱۳ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید حداقل شامل اطلاعات زیر باشد:

- ۱-۱۳ روش آزمون استفاده شده مطابق این استاندارد ملی؛
- ۲-۱۳ هر گونه مورد غیر معمول مشاهده شده در حین اندازه‌گیری؛
- ۳-۱۳ هر گونه عملیاتی که در این استاندارد ملی بیان نشده یا به‌طور اختیاری در نظر گرفته می‌شود.
- ۴-۱۳ نام و نام خانوادگی آزمون‌گر؛
- ۵-۱۳ تاریخ انجام آزمون؛

پیوست الف

(اطلاعاتی)

کتابنامه

[1] Saltzman, B. E., "Colorimetric Microdetermination of Nitrogen Dioxide in the Atmosphere," Analytical Chemistry, Vol 26, 1954, pp. 1949–55.

[2] Scaringelli, F. P., Rosenberg, E., and Rehme, K. A., "Comparison of Permeation Devices and Nitrite Ion as Standards for the Colorimetric Determination of Nitrogen Dioxide," Environmental Science and Technology, Vol 4, 1970, pp. 924–9.

[3] O'Keefe, A. E., and Ortman, G. C., "Primary Standards for Trace Gas Analysis," Analytical Chemistry, ANCHA, Vol 38, 1966, pp. 760–3.

[4] Foster, J. F., and Beatty, G. H., "Final Report on Interlaboratory Cooperation, Study of the Precision and Accuracy of the Measurement of Nitrogen Dioxide Content in the Atmosphere Using ASTM Method D1607," Battelle, Columbus Laboratories, Columbus, Ohio, 1973.

[5] Research Report No. D-22-1019 is available from ASTM Headquarters, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428–2959.