ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ИСО 12039— 2011

ВЫБРОСЫ СТАЦИОНАРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Определение содержания монооксида углерода, диоксида углерода и кислорода. Характеристики и калибровка автоматических измерительных систем в условиях применения

ISO 12039:2001
Stationary source emissions — Determination of carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen — Performance characteristics and calibration of automated measuring systems
(IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2012

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Автономной некоммерческой организацией «Научно-исследовательский центр контроля и диагностики технических систем» (АНО «НИЦ КД») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 457 «Качество воздуха»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 9 ноября 2011 г. № 525-ст

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ИСО 12039:2001 «Выбросы стационарных источников. Определение содержания монооксида углерода, диоксида углерода и кислорода. Характеристики и калибровка автоматических измерительных систем в условиях применения» (ISO 12039:2001 «Stationary source emissions — Determination of carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen — Performance characteristics and calibration of automated measuring systems)»

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им национальные стандарты Российской Федерации, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2012

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Обозначения 3
5 Общие положения 3
6 Отбор проб 3
7 Описание методов измерений 4
8 Характеристики 6
9 Протокол измерений 7
Приложение А (обязательное) Определение основных характеристик автоматических измерительных систем 8
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации 13
Библиография 14

Введение

Диоксид углерода, монооксид углерода и кислород — это газы, обнаруживаемые в отходящих газах процессов горения. Определение содержания этих газов необходимо операторам для оптимизации условий процессов горения. Определение O_2 и CO_2 также необходимо для приведения содержания других контролируемых газов и пыли к заданным условиям. Существует множество способов определения содержания CO_2, CO и O_2 в газоходах. В настоящем стандарте приведены методы и характеристики автоматических измерительных систем для определения содержания этих газов.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВЫБРОСЫ СТАЦИОНАРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Определение содержания монооксида углерода, диоксида углерода и кислорода. Характеристики и калибровка автоматических измерительных систем в условиях применения

Stationary source emissions. Determination of carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen. Performance characteristics and calibration of automated measuring systems

Дата введения — 2012—12—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает общие положения, основные технические характеристики и методы калибровки автоматических измерительных систем (АИС) для определения содержания диоксида углерода, монооксида углерода и кислорода в отходящих газах.

Настоящий стандарт распространяется на экстракционные и неэкстракционные системы, включающие в себя газоанализаторы различных типов. Принцип действия приборов основан на одном из следующих методов:

- парамагнетизме O_2;
- магнитном ветре O_2;
- перепаде давления (метод Квинке) (O_2);
- магнитной динамике;
- электрохимическом с применением циркониевой ячейки (O_2);
- с применением электрохимической ячейки (O_2 и CO);
- ИК абсорбционной спектрометрии (CO и CO_2).

Допускается применение других методов измерений, если они соответствуют минимальным требованиям, установленным в настоящем стандарте.

АИС может быть калибрована с использованием калибровочных газов[1)] в соответствии с настоящим стандартом или с применением сопоставимых методов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ИСО 6145-2:2001 Анализ газов. Приготовление градуировочных газовых смесей с использованием динамических объемных методов. Часть 2. Объемные насосы (ISO 6145-2:2001, Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods — Part 2: Volumetric pumps)

ИСО 6879:1995 Качество воздуха. Характеристики и соответствующие им понятия, относящиеся к методам измерений качества воздуха (ISO 6879:1995 Air quality — Performance characteristics and related concepts for air quality measuring methods)

ИСО 10396:1993 «Выбросы стационарных источников. Отбор проб при автоматическом определении содержания газов» (ISO 10396:1993, «Stationary source emissions — Sampling for the automated determination of gas concentrations»)

[1)] Калибровочный газ (calibration gas) в области газового анализа в Российской Федерации принято называть градуировочным газом [или поверочной газовой смесью (ПГС)].

Издание официальное

ИСО 10849:1993 Выбросы стационарных источников. Определение массовой концентрации оксидов азота. Характеристики автоматических измерительных систем в условиях применения (ISO 10849:1993, Stationary source emissions — Determination of the mass concentration of nitrogen oxides — Performance characteristics of automated measuring systems)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **точка воздуха** (air point): Значение содержания O_2, полученное при прохождении воздуха через АИС.

3.2 **автоматическая измерительная система;** АИС (automated measuring system; AMS): Система непрерывного измерения и регистрации массовой концентрации монооксида углерода, диоксида углерода и кислорода в отходящих газах, которую можно крепить на трубе.

3.3 **газоанализатор** (analyser): Аналитический блок экстракционной АИС или АИС для измерений без отбора проб.

3.4 **калибровочный газ** (calibration gas): Газовая смесь известного и стабильного состава, предназначенная для калибровки АИС, которая может использоваться также для контроля выходного сигнала АИС.

3.4.1 **газ для контрольной точки** (span gas): Смесь газов, используемая для настройки и проверки конкретной точки на градуировочном графике.

3.4.2 **нулевой газ** (zero gas): Газ или смесь газов, используемая для настройки точки нуля на градуировочном графике в пределах заданного диапазона массовой концентрации.

3.5 **калибровка** (calibration): Регулировка и контроль АИС с использованием вторичного или рабочего газа перед определением ее характеристик или перед началом любых измерений.

Примечание — Эту процедуру следует выполнять при каждой калибровке.

3.6 **межповерочный интервал** (calibration interval): Период времени, в течение которого АИС должна нормально работать между калибровками, относительно показаний, получаемых в периоды необслуживаемого режима.

3.7 **сравнительные измерения** (comparative measurements): Измерения, проводимые в одной и той же трубе в той же плоскости отбора проб в течение одного и того же периода времени с помощью проверяемой АИС и методом сравнения в точках, расположенных на коротком расстоянии друг от друга, обеспечивающие получение пар результатов измерений.

3.8 **метод сравнения** (comparative method): Установленный метод для получения сравнительных измерений выбросов стационарных источников, содержащих CO, CO_2 и O_2.

Примечание — Это может быть ручной метод или АИС с другим принципом измерений.

3.9 **труба** (duct): Газоход или конечный выход газохода стационарного (технологического) процесса, используемая(ый) для рассеивания отходящих газов.

3.10 **массовая концентрация**, ρ (mass concentration): Содержание определяемого вещества в отходящем газе, выраженная через отношение массы компонента к объему смеси.

Примечания

1 Массовую концентрацию обычно выражают в миллиграммах на кубический метр (мг/м^3).

2 Перевод результата, выраженного в единицах объемной доли φ_a (ppm), в значение, выраженное в единицах массовой концентрации ρ_a (мг/м^3) можно сделать по формуле[1)]

$$\rho_a = \varphi_a \cdot \frac{M_r}{22{,}4} \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{p}{101{,}3},$$

где M_r — молекулярная масса;

T — температура в трубе при неэкстракционном методе определения или температура окружающей среды на входе в газоанализатор при экстракционном методе определения, К;

p — давление в трубе при неэкстракционном методе определения или давление окружающей среды на входе в газоанализатор при экстракционном методе определения, Па.

[1)] Формула изменена по отношению к первоисточнику, т. к. массовая концентрация и объемная доля обозначены одним и тем же символом.

3.11 **время запаздывания** (lag time): Время, в течение которого при скачкообразном изменении массовой концентрации определяемого вещества в точке отбора проб, выходной сигнал достигает 10 % уровня конечного изменения показания прибора.

3.12 **линейность** (linearity): Максимальное отклонение полученного значения массовой концентрации от линейного градуировочного графика.

3.13 **настраиваемый ноль** (live zero): Выходной сигнал прибора, для которого может быть выполнена регулировка в сторону как положительных, так и отрицательных значений относительно нулевого значения, эквивалентный минимальному входному сигналу.

Пример — Для газоанализатора, предназначенного для определения объемной доли кислорода в диапазоне от 0 % до 10 % с соответствующим диапазоном выходного сигнала от 4 до 20 мА. Для этого газоанализатора при подаче на вход газовой смеси с объемной долей кислорода 0 % возможна регулировка нуля в диапазоне от 3,2 до 5 мА.

3.14 **период необслуживаемой работы** (period of unattended operation): Интервал времени, в течение которого установленные значения характеристик прибора гарантированно остаются с 95 %-ной вероятностью в установленных пределах без технического обслуживания или регулировки.

Примечание — Период необслуживаемой работы АИС для продолжительного мониторинга должен составлять как минимум семь дней.

3.15 **время отклика** (response time): Интервал времени, в течение которого выходной сигнал достигает 90 % установившегося показания прибора.

Примечание — Время отклика включает время запаздывания и время нарастания/спада.

3.16 **время нарастания (время спада)** [rise time (fall time)]: Время изменения показаний прибора от 10 % до 90 % (от 90 % до 10 %) полного изменения выходного сигнала.

Примечание — Для приборов с колебаниями переходного режима при приближении к установившемуся показанию за конечную точку отсчета принимают ту, начиная с которой сигнал не выходит за пределы 10 % конечного установившегося показания.

3.17 **поверенная автоматическая измерительная система** (verified AMS): АИС, предварительно поверенная и соответствующая требованиям настоящего стандарта.

4 Обозначения

s_A — стандартное отклонение (обобщенная характеристика). Мера прецизионности АИС в условиях применения, рассчитываемая по обычным формулам вычисления стандартных отклонений;

s — стандартное отклонение, вычисляемое на основе разностей в парах результатов измерений CO, CO_2 и O_2, полученных на АИС в условиях применения и эквивалентным методом;

s_c — стандартное отклонение метода сравнения;

s_D — стандартное отклонение парных значений;

s_{x0} — стандартное отклонение показаний холостого опыта.

5 Общие положения

При использовании экстракционных АИС представительную пробу газа отбирают в трубе в соответствии с ИСО 10396 с помощью зонда и направляют через линию отбора проб и систему кондиционирования проб на вход газоанализатора.

При использовании неэкстракционных АИС отбор пробы газа не требуется. При использовании таких АИС весьма важным является выбор представительного места в трубе, определяемого в соответствии с ИСО 10396.

В АИС, описанных в настоящем стандарте, применяются инструментальные методы определения содержания CO_2, CO и O_2, которые должны соответствовать минимальным требованиям к установленным техническим характеристикам. При применении неэкстракционных АИС получают содержание во влажном газе, экстракционных АИС — в сухом газе, что связано с требованиями к подготовке пробы.

6 Отбор проб

Описание отбора и систем кондиционирования проб для экстракционных и неэкстракционных методов — по ИСО 10396.

7 Описание методов измерений

7.1 Общие положения

Примеры наиболее часто используемых методов измерений приведены в 7.2—7.5.

Приборы, принцип действия которых основан на одном из таких методов измерений, должны соответствовать требованиям, приведенным в 7.2.4.

7.2 Метод ИК абсорбционной спектрометрии (CO/CO_2)

7.2.1 Общие положения

Метод недисперсионного ИК-поглощения основан на способности газов, состоящих из молекул с различными атомами, поглощать ИК-излучение на характеристичной длине волны. Технически этот принцип измерений реализован следующим образом:

a) Двухлучевой метод

Излучение от ИК-источника делится на два параллельных пучка, при этом один из них проходит через кювету сравнения, а другой — через кювету с пробой. Интенсивность отдельных пучков измеряется подходящим детектором для определения содержания целевого газа.

b) Однолучевой метод

Существует три способа реализации однолучевого метода:

- использование двух интерференционных фильтров: одного, настроенного на поглощение целевого газа, другого — на длину волны сравнения. Определяемое содержание газа будет зависеть от интенсивностей световых потоков, прошедших через фильтры;

- использование корреляционного газового фильтра, при котором интерференционный фильтр заменяется на газовый фильтр, в остальном метод аналогичен предыдущему. За счет этого обеспечивается более высокая чувствительность и устраняются влияния, связанные с перекрестной чувствительностью. Для сведения к минимуму влияния мешающих газов можно использовать дополнительные газовые фильтры;

- однолучевой метод с излучением на одной характеристической длине волны, на которой происходит поглощение целевого газа. В приборах такого типа отсутствует компенсация потери излучения на кювете, старения источника/детектора и т. д., а также наблюдается тенденция к дрейфу показаний. Влияние этих факторов компенсируют за счет регулярных автоматических калибровок.

c) ИК-Фурье спектроскопия

С помощью движущегося зеркала получают спектр поглощения пробы в широком диапазоне длин волн ИК-излучения. Для вычисления содержания определяемого газообразного соединения полученный в результате Фурье преобразования спектр сравнивают с библиотекой спектров.

7.2.2 Область применения

Метод абсорбционной ИК-спектрометрии применим для определения объемной доли CO_2 до 20 %. При анализе CO диапазон измерений массовой концентрации составляет от 6 мг/м^3 (объемная доля 5×10^{-6}) до 62500 мг/м^3 (объемная доля приблизительно 5 %). Для получения такого диапазона измерений может потребоваться применение многоходовых кювет.

Содержания CO_2 и CO находятся в пределах диапазона их количеств в типичных отходящих газах процессов горения и поддаются измерению большинством приборов, выпускаемых серийно.

7.2.3 Селективность (мешающие влияния)

Селективность следует проверять при каждом применении данного метода, поскольку она будет изменяться в зависимости от физико-химической природы пробы. К потенциальным мешающим веществам, присутствующим во многих закрытых газовых потоках, относятся твердые частицы, водяной пар, диоксид серы, оксиды азота и углеводороды.

7.2.4 Технические характеристики

Технические характеристики метода должны соответствовать разделу 8.

7.3 Парамагнитный метод определения содержания O_2

7.3.1 Общие положения

Кислород проявляет сильные парамагнитные свойства и втягивается в магнитное поле. Все другие газы, за редким исключением, проявляют слабые парамагнитные свойства или диамагнитны. Это свойство кислорода может быть использовано для селективного анализа.

Существуют три основные методики обнаружения кислорода:

a) Элемент, представляющий собой гантелевидное тело на крутящейся подвеске, помещен в сильное магнитное поле. Молекулы кислорода втягиваются в магнитное поле на том участке, где напряженность его максимальна, при этом гантелевидное тело отклоняется от своего исходного (нулевого)

положения. Сила, необходимая для возвращения гантелевидного тела в его нулевое положение, пропорциональна содержанию кислорода в смеси.

b) Во второй методике используется зависимость парамагнитного эффекта от температуры. Парамагнитный эффект обратно пропорционален абсолютной температуре. При наличии в среде парамагнитного газа градиента температуры и градиента магнитного поля возникает термомагнитная конвекция кислорода. Скорость потока (магнитный ветер) является функцией содержания кислорода и может быть определена, например на основе измерения теплопроводности.

c) В третьей методике используют сильное поле, приложенное к трубке. Молекулы кислорода будут втягиваться в поле, создавая сопротивление потоку газа сравнения (обычно N_2) проходящего через трубку. Снижение скорости потока газа-носителя в трубке является мерой содержания кислорода.

7.3.2 Применение

Парамагнитный метод анализа O_2 предназначен для использования в диапазоне значений объемной доли O_2 вплоть до 25 %, что соответствует содержанию O_2 в отходящих газах большинства обычных систем горения.

Парамагнитные газоанализаторы позволяют определять содержания кислорода вплоть до 100 % (чистый кислород).

7.3.3 Селективность

Селективность следует проверять при каждом применении данного метода. Метод является чувствительным по отношению к мешающему влиянию газов, проявляющих сильные парамагнитные свойства, таких как NO и NO_2. Однако в отходящих газах процессов горения они присутствуют в таких количествах, что не будут оказывать влияние на характеристики метода при его применении. Эффективные влияния следует определять в соответствии с А.4.2.3.

7.3.4 Технические характеристики

Технические характеристики метода должны соответствовать разделу 8.

7.4 Электрохимический метод определения содержания O_2 с применением циркониевой ячейки

7.4.1 Общие положения

Электрохимический метод определения содержания O_2 с использованием ячейки с пористыми платиновыми электродами и нанесенным на ее внутренние и внешние стенки оксидом циркония, стабилизированного оксидом иттрия, позволяет определять избыточное содержание кислорода в отходящем газе. При нагревании ячейки до температуры выше 600 °С ее стенки становятся проницаемыми для ионов кислорода. Вакантные места в кристаллической решетке обеспечивают подвижность ионам кислорода таким образом, что ячейка служит твердым электролитом, проводящим ионы кислорода.

Платиновые электроды на каждой стороне ячейки представляют собой каталитическую поверхность для обратимого превращения молекул кислорода в ионы. Молекулы кислорода на стороне ячейки с газом сравнения с высоким содержанием кислорода принимают электроны, превращаясь в ионы, поступающие в электролит. Одновременно на другом электроде ионы кислорода отдают электроны и уходят с поверхности электрода в виде молекул кислорода.

Если на разных сторонах ячейки содержание молекул кислорода различно, то ионы кислорода мигрируют от стороны с большим содержанием к стороне с меньшим. Образующийся при этом поток ионов приводит к нарушению электронного баланса и, как следствие, появлению разности потенциалов между электродами, которая является функцией температуры ячейки и отношения парциальных давлений кислорода на разных сторонах ячейки.

Разность потенциалов на выходе как функцию температуры и содержания кислорода в пробе и в калибровочном газе вычисляют по формуле Нернста:

$$E = \left[\frac{RT}{4F} \ln \frac{p_1}{p_2}\right],$$

где E — разность потенциалов на выходе;

R — универсальная газовая постоянная;

T — абсолютная температура;

F — постоянная Фарадея;

p_1 — парциальное давление O_2 в калибровочном газе;

p_2 — парциальное давление O_2 в отходящем газе процесса.

Примечание — На практике для некоторых ячеек из оксида циркония уравнение Нернста может не соблюдаться.

7.4.2 Применение

Электрохимический метод определения O_2 с использованием циркониевого сенсора предназначен для применения при объемной доле кислорода в смеси вплоть до 25 %, что перекрывает требования к большинству обычно применяемых систем горения.

7.4.3 Селективность

Из-за высокой температуры и наличия платины в ячейке может произойти окисление монооксида углерода и углеводородов, что приводит к заниженным результатам, если количества этих газов и кислорода сопоставимы.

7.4.4 Технические характеристики

Технические характеристики метода должны соответствовать разделу 8.

7.5 Метод определения содержания O_2 и CO с применением электрохимической ячейки

7.5.1 Общие положения

Электрохимические ячейки используют для определения содержания O_2 и CO, если окисление или восстановление молекул газа на электроде приводит к появлению электрического тока, и сила тока будет прямо пропорциональна парциальному давлению газа. В этих ячейках газ диффундирует через селективную полупроницаемую мембрану к электроду и раствору электролита. Газ взаимодействует с материалом электрода, а продукт реакции перемещается к противоположно заряженному электроду, где в свою очередь он тоже взаимодействует с материалом электрода. Измеряют силу тока, возникающую из-за разности скачка потенциалов на катоде и аноде. Для предотвращения окисления газообразных продуктов реакции, которые могут в противном случае оказать мешающее влияние, к электродам прикладывают замедляющий потенциал.

7.5.2 Применение

Электрохимический метод применяют при объемной доле O_2 в смеси до 25 % и массовой концентрации CO в диапазоне от 20 до 4000 мг/м^3.

7.5.3 Селективность

Селективность проверяют при каждом новом практическом применении данного метода, поскольку она будет изменяться в зависимости от физико-химической природы пробы. К потенциальным мешающим веществам, присутствующим во многих закрытых газовых потоках, относятся твердые частицы, водяной пар, диоксид серы, оксиды азота, CO_2, H_2 и углеводороды.

7.5.4 Технические характеристики

Технические характеристики метода должны соответствовать разделу 8.

8 Характеристики

В таблице А.1 приведены значения технических характеристик АИС и ссылки на методы их определения. Приведенные значения следует рассматривать как требования к характеристикам средств измерений содержания CO_2, CO и кислорода в выбросах стационарных источников.

Характеристики, определенные методами, описанными в приложении А, должны соответствовать требованиям, приведенным в таблице А.1.

Характеристики следует определять на действующих АИС, введенных в эксплуатацию. Стандартное отклонение s_A следует определять в ходе измерений при нормальных режимах работы источника выбросов предпочтительно на интересующем объекте; другие характеристики могут быть определены в производственных условиях или в лаборатории.

Примечание — Считают, что результат измерений с учетом 95 %-ого уровня доверительной вероятности, вычисленного по А.4.2.5, находится в интервале, который включает истинное значение содержания. Разность между верхней и/или нижней границей этого интервала и скорректированным значением или разность между скорректированным значением и нижней границей есть неопределенность измерения. Полагая, что характеристики измерительного оборудования соответствуют нормам, приведенным в таблице А.1, неопределенность измерения составит < 10 % по отношению к верхней границе диапазона измерений (при доверительной вероятности 95 %). Неопределенность результата измерения вычисляют путем умножения вышеуказанной неопределенности на значение, соответствующее верхней границе диапазона измерений, и деленного на результат измерения.

9 Протокол измерений

9.1 Протокол предприятия-поставщика по проверке автоматической измерительной системы

Протокол должен содержать следующую информацию:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) полную идентификацию АИС;

c) подробную информацию о проведении испытаний в лаборатории или на месте применения;

d) описание любых экспериментов, не установленных в настоящем стандарте или признанных необязательными;

e) все результаты испытаний, полученные по А.4, и утверждение относительно того, что результаты соответствуют нормам, приведенным в таблице А.1;

f) описание стандартного референтного метода или альтернативной АИС.

9.2 Протокол испытаний автоматической измерительной системы при вводе в эксплуатацию/подтверждении соответствия требованиям

Протокол должен включать следующую информацию:

a) цель испытания;

b) используемый метод, описание процесса;

c) протокол испытаний;

d) идентификацию используемого оборудования;

e) ФИО лица, проводящего испытания;

f) результаты испытаний;

g) копии необработанных данных;

h) информацию о последнем испытании АИС;

i) тип сжигаемого топлива;

j) температура, давление, содержание влаги и скорость отходящего газа;

k) место, дата и продолжительность проверки;

l) режим технологического процесса во время проведения испытаний;

m) дату и время отбора проб;

n) результаты по применяемой пользователем калибровке.

Приложение А
(обязательное)

Определение основных характеристик автоматических измерительных систем

А.1 Область применения

В настоящем приложении приведены методики определения основных характеристик АИС для CO, CO_2 и O_2 в отходящих газах. При определении основных характеристик АИС первым этапом всегда является проверка калибровки АИС. В А.4.1 приведены различные методики настройки и проверки калибровки. Эти методы основаны на применении калибровочных газов и сравнительных измерений.

Метод с использованием только калибровочных газов применяют на предприятиях, где состав отходящего газа хорошо известен, а сравнительные измерения проводить нецелесообразно из-за их высокой стоимости и трудоемкости (например, при периодическом использовании оборудования для мониторинга).

Методы сравнения предпочтительно использовать в случае получения высокоточных результатов (например, при установке оборудования для непрерывного мониторинга на источниках интенсивных выбросов). Эти методы используют при установке оборудования и после нескольких лет работы. При изменении режима работы, что может повлиять на работу АИС, например при замене одного вида сжигаемого топлива на другой, необходимо оценить пригодность основных характеристик АИС, определенных при ее установке.

А.2 Основные положения

Значения основных характеристик АИС оценивают на полностью собранной АИС, за исключением особых случаев.

Одним из простых методов является проверка нуля и точки вблизи верхнего предела диапазона измерений газоанализатора. Дополнительная информация может быть получена путем проверки во всем диапазоне измерений газоанализатора.

Три характеристики АИС (предел обнаружения, время отклика и влияние мешающих веществ) определяют «на месте» применения или в лабораторных условиях с использованием газов с известным содержанием компонентов (подаваемых при использовании экстракционной АИС на вход системы отбора проб АИС).

Стандартное отклонение s_A АИС определяют «на месте» путем сравнения с результатами измерений, выполненных ручным стандартизованным методом или на поверенной АИС с другим принципом измерений.

Для определения рабочей прецизионности АИС ее устанавливают в трубе, а результат, полученный с помощью АИС при различных режимах технологического процесса, сравнивают с результатами измерений для ряда проб, отобранных вручную (т. е. проводят одновременный отбор и анализ проб с содержанием определяемого компонента в диапазоне, составляющем 70 % от верхнего значения диапазона измерений АИС, если действительные значения содержания распределены по этому диапазону) или с результатами, полученными с помощью АИС с другим принципом измерений. Полученные результаты используют для определения некоторых характеристик, приведенных в таблице А.1. Эти значения должны быть приведены к стандартным условиям по температуре, давлению и к сухой массе газа.

Если нет возможности использовать АИС с другим принципом измерений, то используют две независимые одинаковые АИС.

А.3 Требования к газам

А.3.1 Нулевой газ

Нулевой газ не должен содержать соединений, оказывающих мешающее влияние на метрологические характеристики прибора. В качестве нулевого газа для всех газоанализаторов пригоден чистый азот (класса 5,0, с содержанием примесей, ниже предела обнаружения аналитическим методом), но с применением циркониевой ячейки ZrO_2 используют «точку воздуха». Если отбираемый газ — воздух, то газоанализатор с циркониевой ячейкой выдает выходной сигнал 0 мВ (при этом обычный газоанализатор показывает объемную долю O_2 21 %).

Содержание примесей должно составлять менее 0,4 % верхнего значения диапазона измерений.

Примечание — Могут быть использованы другие газы, отличные от приведенных выше, при условии, что они соответствуют требованиям настоящего стандарта.

А.3.2 Калибровочные газы

Основной калибровочный газ должен быть сертифицирован, и значение содержания целевого компонента должно быть прослеживаемо к национальному или международному эталону. При определении уровней содержания кислорода следует использовать сухой воздух.

Следует соблюдать меры предосторожности при работе с кислородом, выполняя все операции на открытом воздухе, на значительном расстоянии от источников горения.

А.4 Методика испытаний

А.4.1 Проверка калибровки

А.4.1.1 Общие положения

При непрерывном режиме работы газоанализатора проверку его нулевого показания и калибровку шкалы газоанализатора проводят регулярно, например каждую неделю. (Если газоанализатор работает непрерывно, то калибровку во всем диапазоне измерений проверяют реже, например каждый год или до и после ремонта газоанализатора).

Проверки калибровки с использованием калибровочных газов обычно достаточно для проведения кратковременных измерений (при периодическом использовании). В этом случае калибровку газоанализатора проверяют перед каждым использованием.

А.4.1.2 Настройка газоанализатора

Газоанализатор устанавливают в соответствии с инструкциями изготовителя. На вход газоанализатора подают нулевой газ (А.3.1) и устанавливают показание на нулевую отметку. Затем подают калибровочный газ (А.3.2) с известным содержанием определяемого компонента, соответствующим приблизительно от 70 % до 80 % верхнего значения диапазона измерений газоанализатора, и соответственно регулируют показание.

Примечание — Для неэкстракционных АИС (маршрутных датчиков) настройку газоанализатора не выполняют, так как он является составной частью АИС. Точечные датчики могут быть снабжены устройствами для подачи нулевого и калибровочного газа в измерительную кювету. При использовании точечных датчиков нулевой и калибровочный газ подают в измерительную кювету.

А.4.1.3 Подтверждение правильной настройки АИС

Выполняют операции по А.4.1.2, используя при этом полностью собранную АИС. Для экстракционных АИС нулевой и калибровочный газ подают на вход АИС как можно ближе к отверстию зонда (если можно, то перед фильтром) при атмосферном давлении. В этом случае нет необходимости учитывать влияние системы отбора проб.

В случае применения неэкстракционных АИС следуют инструкциям изготовителя. Например, устанавливают трубку такой же длины, как и длина оптического пути между источником излучения и приемником или используют специальные калибровочные кюветы, поставляемые изготовителем.

А.4.1.4 Проверка калибровки газоанализатора во всем диапазоне измерений

Для проверки АИС с линейной градуировочной характеристикой во всем диапазоне измерений используют пять калибровочных газовых смесей со значениями содержания, равномерно распределенными по диапазону измерений (приблизительно 20 %, 40 %, 60 %, 80 % и 90 % верхнего предела диапазона измерений). Калибровочный газ, для контрольной точки, может быть постепенно разбавлен в соответствии с ИСО 6145-2. Для АИС с нелинейной градуировочной характеристикой используют не менее десяти калибровочных газовых смесей.

Примечание — Калибровочные газы для проверки АИС во всем диапазоне измерений можно подавать непосредственно на вход газоанализатора, поскольку градуировочная характеристика зависит только от используемого газоанализатора.

А.4.2 Определение характеристик АИС с использованием калибровочных газовых смесей

А.4.2.1 Общие положения

Проверку проводят на полностью собранной АИС в лабораторных условиях или «на месте» применения с установленной в трубе линией отбора проб.

Для экстракционных АИС нулевой газ (А.3.1) и калибровочный газ (А.3.2) подают непосредственно в линию отбора проб как можно ближе к зонду для отбора проб под давлением, при котором поток пробы проходит через газоанализатор (см. А.4.1.3).

Если входной блок линии отбора проб установлен в трубе, принимают меры по предотвращению его загрязнения газами из трубы:

a) удаляя зонд для отбора проб из трубы и помещая его в среду калибровочного газа или

b) установив небольшую герметичную камеру в трубе вокруг зонда для отбора проб, заполнив ее калибровочным газом.

Для испытаний неэкстракционных маршрутных и точечных датчиков необходимо специальное испытательное оборудование для измерений с использованием испытательных газов. Испытательное оборудование должно включать в себя механические компоненты для ввода испытательных газов в трубку (или кювету) при требуемых давлении и температуре.

Требуется большая оптическая кювета с окнами, прозрачными для излучения в области длин волн, используемых для анализа. Кювета должна иметь диаметр, согласованный с шириной пучка газоанализатора, и достаточную длину для моделирования максимального содержания компонентов калибровочных газов.

Для точечных датчиков могут быть применены газы из баллонов таким же образом, как и для экстракционных систем. При этом может использоваться насадка на зонд с соответствующими газовыми линиями. Полностью собранное устройство размещают внутри обогревающей рубашки. Необходимые комплектующие предоставляет изготовитель АИС.

А.4.2.2 Оценка предела обнаружения

Если прибор не имеет «настраиваемого нуля», то нулевой газ подают на вход прибора и смещают показания не менее, чем на 10 % значения верхнего предела диапазона измерений. Снимают не менее 30 показаний через интервалы времени, составляющие не менее пятикратной электронной постоянной времени прибора, подавая нулевой газ (А.3.1) на вход АИС, как указано в А.4.2.1, и записывают показание. Показания считывают за максимально короткое время для сведения к минимуму дрейфа нуля и отклонения нуля, связанного с температурой.

Принимая уровень доверительной вероятности равным 95 %, вычисляют предел обнаружения x по формуле

$$x = \overline{x}_0 + 2s_{x0}, \qquad (A.1)$$

где $\overline{x}_0$ — среднее значение показаний при введении нулевого газа;

s_{x0} — стандартное отклонение показаний при введении нулевого газа.

А.4.2.3 Оценка влияния мешающих веществ

На вход АИС в соответствии с А.4.2.1 подают испытательный газ, не содержащий определяемого компонента. Испытательный газ должен содержать равномерно перемешенную смесь с известным содержанием влияющего газа, y_i соответствующим ожидаемым значениям. Записывают результат измерения x_{si}, выраженный в единицах объемной доли, и массовую концентрацию ρ_{si} мешающего газа. Измерения следует проводить при нулевом содержании мешающего газа в испытательном газе и при содержании, соответствующем 90 % верхнего предела диапазона измерений.

Мешающие газы, такие как H_2O, CO_2, CO, SO_2, NO_x и HCl, не должны оказывать влияния более 4 % диапазона измерений при определении содержания CO, CO_2 и O_2 (см. таблицу А.1).

Если зависимость результата измерений от массовой концентрации мешающего вещества линейна, то эффект влияния этого вещества может быть задан как x_{si}/ρ_{si}. Если зависимость результата измерений от массовой концентрации мешающего вещества нелинейна, то эффект влияния этого вещества от массовой концентрации определяют для нескольких различных значений y_i.

Для установления максимально возможного суммарного влияния нескольких мешающих веществ определяют эффект влияния каждого мешающего вещества отдельно, а также общий эффект влияния смеси всех мешающих веществ.

Эффект влияния E_i для типичной смеси мешающих веществ вычисляют по полученным эффектам x_{si}/ρ_{si} индивидуальных мешающих веществ y_i по формуле

$$E_i = \frac{1}{\rho_{FS}} \sum_{i=1}^{n} \frac{x_{si}}{\rho_{si}} \rho_{mi}\, 100\,, \qquad (A.2)$$

где ρ_{mi} — массовая концентрация мешающего вещества в смеси;

ρ_{FS} — верхнее значение диапазона измерений массовой концентрации;

n — число мешающих веществ.

Сравнивают вычисленное значение с результатом измерения массовой концентрации смеси мешающих веществ. Если эти значения различаются не более чем на 20 %, то эффектом комбинирования пренебрегают и вычисляют эффекты влияния для других смесей этого же состава.

Примечание — Значение, приведенное в таблице А.1, представляет собой суммарный эффект влияния, обусловленного максимальным содержанием мешающих веществ в анализируемой пробе.

Таблица А.1 — Основные характеристики АИС для определения содержания монооксида углерода, диоксида углерода и кислорода

Наименование характеристики АИС	Значение	Метод определения
Время запаздывания, с, не более	180	
Предел обнаружения, %[a], не более	2	А.4.2.1
Влияние мешающих веществ, %[a], не более	4	А.4.2.2
Время отклика, с, не более	200	А.4.2.3
Дрейф нуля, %[a], не более	2	А.5.1
Дрейф показаний, %, не более	4	А.5.1
Время спада сигнала, с[b], не более	20	—
Время нарастания сигнала, с[b], не более	20	—
Отклонение от линейности, %, не более	2	—

[a] Относительно верхнего предела диапазона измерений.

[b] Только для газоанализатора.

А.4.2.4 Оценка времени отклика АИС

На вход АИС в соответствии с А.4.2.1 подают калибровочный газ, содержание определяемого компонента в котором находится в интервале от 50 % до 90 % верхнего предела диапазона измерений.

За время отклика принимают средний интервал времени, прошедшего с момента подачи калибровочного газа до 90 %-ного уровня установившегося сигнала (см. 5.2.18 ИСО 6879).

А.4.2.5 Оценка стандартного отклонения s_A и систематических погрешностей

Стандартное отклонение s_A для конкретной АИС определяют только на месте применения. Для получения значения s_A проводят не менее 10, но не более 16 измерений на испытываемой АИС.

Результаты, полученные с помощью испытываемой АИС, сравнивают с результатами, полученными с помощью референтного метода или другой АИС, предварительно поверенной по ИСО 10849 с использованием ручного метода, или АИС с другим принципом измерений.

Поскольку неопределенность результатов измерений, полученных с помощью АИС (зависящая от характеристик полностью собранной АИС) определяют для периода необслуживаемой работы, сравнительные измерения, как описано выше, проводят через определенные интервалы времени в течение этого периода.

Вычисляют стандартное отклонение s_A результатов измерений, полученных на АИС, по значению s_D (ниже описано его определение) и известному значению стандартного отклонения s_c результатов измерений, полученных с помощью референтного метода, по формуле

$$s_A = \sqrt{s_D^2 - s_c^2},$$

где s_D — стандартное отклонение, вычисленное на основе разностей в парах результатов измерений в соответствии с формулой для стандартного отклонения;

s_c — стандартное отклонение метода сравнения.

Примечания

1 Невозможно определить стандартное отклонение s_A для АИС в условиях повторяемости или в лабораторных условиях, поскольку:

- выпускаемые калибровочные газовые смеси, содержащие CO, CO_2 и O_2, не воспроизводят всех свойств реального отходящего газа и не обеспечивают учет всех возможных влияний и
- невозможно сохранить свойства отходящего газа, отобранного из потока в трубе, для пробы, отобранной в баллон.

Поэтому оценку стандартного отклонения s_A делают на основе сравнения с независимым методом или газоанализатором с другим принципом измерений. Стандартное отклонение вычисляют в предположении нормального распределения.

2 Стандартное отклонение s_A является мерой прецизионности АИС в условиях применения. Поэтому оно включает в себя случайные погрешности, эффекты влияния мешающих веществ, изменений температуры, дрейфа нуля и показаний, которые не могут быть устранены на практике. Кроме того, оно включает стандартное отклонение метода сравнения (независимого метода или поверенной АИС) и вариацию, связанную с изменчивостью времени отклика.

Стандартное отклонение s, как оно определено выше, представляет собой верхнее предельное значение прецизионности АИС.

3 Приведенная методика подходит для вычисления оценки точности результата измерения, полученного на АИС, если стандартное отклонение s_c результатов, полученных методом сравнения, значительно меньше стандартного отклонения s_D, вычисленного по разностям в результатах парных измерений.

Если стандартное отклонение для проверяемой АИС (s_A) существенно меньше стандартного отклонения s_c, то описанный выше метод вычислений может быть использован, но в этом случае значение s_A будет иметь большую неопределенность. Если неопределенность s_c неизвестна, и следовательно пределы диапазона значений s_A не могут быть установлены, то значение s_A можно использовать как качественную, чем как количественную оценку характеристик АИС.

Стандартное отклонение s_c для АИС, с помощью которой измеряют неизвестное содержание определяемого компонента, определяют на основе сравнительных измерений с помощью двух идентичных АИС, установленных в одной и той же трубе и анализирующих один и тот же отходящий газ. Стандартное отклонение s_c вычисляют по результатам сравнительных измерений (полученным на двух идентичных АИС) по формуле

$$s_c = \sqrt{\frac{\sum (\rho_{1i} - \rho_{2i})^2}{2n}},$$

где ρ_{1i} и ρ_{2i} — результаты i-го парного измерения массовой концентрации определяемого компонента отходящего газа с помощью двух идентичных АИС, полученные методом сравнения, мг/м^3;

n — число сравнительных измерений.

Значение s_D в миллиграммах на кубический метр вычисляют по формуле

$$s_D = \left\{ \frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^{n} z_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^{n} z_i \right)^2 \right] \right\}^{1/2},$$

где $z_i = \rho_{if} - \overline{\rho}$ — разность в парах результатов измерений;

ρ_{if} — массовая концентрация определяемого газа, полученная независимым референтным методом;

$\overline{\rho}$ — средняя массовая концентрация определяемого газа;

n — число сравнительных измерений.

Для проверки наличия значимой систематической погрешности вычисляют среднюю разность $\overline{z}$ по формуле

$$\overline{z} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(\rho_{ri} - \overline{\rho_i}).$$

Если средняя разность лежит за пределами 95 %-го доверительного интервала, то существует статистическое доказательство наличия значительной систематической погрешности.

Значительная систематическая погрешность наблюдается при выполнении следующего условия

$$|\overline{z}| \geq 2\frac{s_0}{\sqrt{n}},$$

где $|\overline{z}|$ — абсолютное значение средней разности.

Если систематическая погрешность превышает 2 % верхнего предела диапазона измерений, то определяют причину этого и принимают меры по ее устранению.

Применение статистических методов, приведенных в настоящем подразделе, ограничено областью низкого содержания определяемого компонента. Для определения обобщенной характеристики точности измерений для области более высоких содержаний, где существует концентрационная зависимость, следует обратиться к ИСО 13752.

А.5 Определение дополнительных характеристик

А.5.1 Оценка дрейфа нуля и дрейфа показаний

Выполняют процедуры проверки по А.4.1.2 не менее одного раза в день в течение периода необслуживаемой работы (обычно семь дней). Регистрируют показания, полученные при каждой проверке.

Вычисляют разности показаний, полученных в начале и конце периода необслуживаемой работы, отнесенные к предельному значению диапазона измерений (дрейф нуля), или к точке измерения (дрейф показаний).

Примечание — Эти характеристики удобнее определять в лабораторных условиях, но при определении на месте применения получают результаты, более представительные для производственных условий.

А.5.2 Оценка влияния температуры окружающей среды на стабильность нуля и градуировки

Проводят проверку, как описано в А.4.2, при значениях температуры (в климатической камере), распределенных по всему диапазону изменения температуры с интервалом в 10 К. Записывают показания для каждой проверки.

Вычисляют разности показаний при одном значении температуры и другом ближайшем более низком или высоком значении температуры, отнесенные к верхнему пределу диапазона измерений (нестабильность нуля в зависимости от температуры) и/или к значению, соответствующему точке на градуировочном графике (нестабильность показаний в зависимости от температуры).

Выполняют все процедуры по возможности быстро, чтобы свести к минимуму влияние дрейфа.

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов ссылочным национальным стандартам Российской Федерации

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего национального стандарта
ИСО 6145-2:2001	—	*
ИСО 6879:1995	IDT	ГОСТ Р ИСО 6879—2005 «Качество воздуха. Характеристики и соответствующие им понятия, относящиеся к методам измерений качества воздуха»
ИСО 10396:1993	IDT	ГОСТ Р ИСО 10396—2006 «Выбросы стационарных источников. Отбор проб при автоматическом определении содержания газов»
ИСО 10849:1993	IDT	ГОСТ Р ИСО 10849—2006 «Выбросы стационарных источников. Определение массовой концентрации оксидов азота. Характеристики автоматических измерительных систем в условиях применения»

* Соответствующий национальный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного международного стандарта. Перевод данного международного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:
IDT— идентичные стандарты.

Библиография

[1] ISO 4225:1994 — Air quality — General aspects — Vocabulary (ИСО 4225:1994 Качество воздуха. Общие положения. Словарь)

[2] ISO 4226:1993 — Air quality — General aspects — Units of measurement (ИСО 4226:1993 Качество воздуха. Общие положения. Единицы измерения)

[3] ISO 7504 — Gas analysis — Vocabulary (ИСО 7504 Анализ газов. Словарь)

[4] ISO 7935:1992 — Stationary source emissions — Determination of the mass concentration of sulfur dioxide — Performance characteristics of automated measuring methods (ИСО 7935:1992 Выбросы стационарных источников. Определение массовой концентрации диоксида серы. Характеристики автоматических методов измерений в условиях применения)

[5] ISO 9169:1994 — Air quality — Determination of performance characteristics of measurement methods (ИСО 9169:1994 Качество воздуха. Определение характеристик методик выполнения измерений)

[6] ISO 10155:1995 — Stationary source emissions — Automated monitoring of mass concentrations of particles — Performance characteristics, test methods and specifications (ИСО 10155:1995 Выбросы стационарных источников. Автоматический мониторинг массовой концентрации частиц. Характеристики, методы испытаний и технические требования)

[7] ISO 10780:1994 — Stationary source emissions — Measurement of velocity and volume flowrate of gas streams in ducts (ИСО 10780:1994 Выбросы стационарных источников. Измерение скорости и объемного расхода газа в газоходах)

[8] ISO 13752:1998 — Air quality — Assessment of uncertainty of a measurement method under field conditions using a second method as reference (ИСО 13752:1998 Качество воздуха. Оценка неопределенности метода измерений в условиях применения с использованием второго референтного метода)

[9] IEC 61207 (all parts) — Expression of performance of gas analyzers (МЭК 61207 Газоанализаторы. Выражение эксплуатационных характеристик)

УДК 504.3:006.354 ОКС 13.040.40 Т58

Ключевые слова: выбросы стационарных источников, монооксид углерода, диоксид углерода, кислород, автоматические измерительные системы, характеристики, калибровка

Редактор *А.В. Маркин*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 17.07.2012. Подписано в печать 30.07.2012. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 1,85. Тираж 109 экз. Зак. 654.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru